

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS DEL ARGÓN POR MEDIO
DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO
Y SOLUCIONES ANALÍTICAS
DE LAS ECUACIONES PARA
COEFICIENTES VIRIALES

Tesis que presenta:

Fís. Luis Alberto Medina Juárez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Física)

Asesor:

Dr. Marco Antonio Núñez Peralta (UAM-I)

Jurado Evaluador:

Presidente:

Dr. Eduardo Piña Garza

UAM-I

Secretario:

Dr. Andrés Francisco Estrada Alexanders

UAM-I

Vocal:

Dr. Pedro Orea

IMP

CD. DE MÉXICO, 29 DE MARZO DE 2017.

Agradecimientos

A mi familia, en especial agradecer el apoyo incondicional de mis padres Obdulia y Alberto los cuales siempre han sido mi ejemplo de inspiración y me han enseñado que con esfuerzo, dedicación y un poco de paciencia es posible lograr lo que uno se propone en la vida. A mis hermanos Obdulia, Ivon y Marco que a pesar de que somos muy distintos, siempre me han manifestado su cariño a través de sus actos. Agradezco al área de Mecánica Estadística por todas las facilidades que me brindaron durante la realización de esta tesis. También quiero agradecer a mi maestro y asesor el Dr. Marco Núñez por toda su paciencia y dedicación para transmitirme sus invaluable conocimientos, además de brindarme su apoyo y confianza para salir *avante* en esta etapa de mi vida. Agradezco a mis amigos y compañeros (de aula y guerra) Miguel, Omar, Rocío, Belén, Blanca, Nallely, Julio, Rafael, Raúl que amenizaron todo este tiempo con su grata compañía y por último a todas aquellas personas que apoyaron directa o indirectamente a culminar este proyecto.

Índice general

Resumen	I
1. Introducción	1
2. Formulaciones del problema	5
3. Relaciones entre coeficientes viriales ordinarios y acústicos para gases puros	11
4. Estimación de coeficientes viriales acústicos	15
4.1. Coeficientes acústicos con datos u de Tegeler et al.	17
4.2. Análisis de datos reportados por Estrada-Trusler	18
4.3. Coeficientes viriales acústicos β , γ y δ	24
4.4. Comparación de coeficientes acústicos	28
4.5. Regresión lineal de coeficientes acústicos	32
4.6. Comparación de coeficientes acústicos viriales calculados a partir de datos de velocidad del sonido u con cálculos de dinámica molecular	36
5. Estimación de coeficientes viriales ordinarios	45
5.1. Coeficientes reportados en la literatura	45
5.2. Cálculo analítico de coeficientes viriales ordinarios	51
5.3. Coeficientes viriales ordinarios calculados	54
5.4. Propagación de errores	64
6. Propiedades termodinámicas obtenidas a partir de coeficientes viriales ordinarios	69
7. Conclusiones y perspectivas	75
Bibliografía	77

Resumen

En el presente trabajo se propone un nuevo método para obtener propiedades termodinámicas de un fluido a partir de datos de velocidad del sonido en el espacio termodinámico definido por la temperatura T y la densidad molar ρ . Las ecuaciones que relacionan el factor de compresión Z , la capacidad calorífica molar a volumen constante $C_{v,m}$ y el cuadrado de la velocidad del sonido u^2 de un fluido, forman un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas altamente no lineales. Se demuestra que una de las formulaciones propuestas para resolver estas ecuaciones, es inconsistente.

El sistema de ecuaciones termodinámicas se desacopla con los desarrollos viriales de Z , $C_{v,m}$ y u^2 , alrededor del límite de gas ideal $\rho = 0$. Los coeficientes de Z y u^2 , reciben el nombre de coeficientes viriales ordinarios y acústicos, respectivamente. Estos coeficientes están relacionados por medio de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales de segundo orden en la temperatura; Algunos autores han reportado estas ecuaciones hasta cuarto orden. En este trabajo damos un método algebraico para obtener tales ecuaciones a orden arbitrario. La simplicidad de las expresiones reportadas permite implementar computacionalmente la solución de las ecuaciones a orden arbitrario y también permiten estimar los coeficientes viriales acústicos a partir de coeficientes viriales ordinarios calculados con dinámica molecular o ajustando datos experimentales $p\rho T$.

Uno de los métodos más aceptados para estimar los coeficientes viriales acústicos a partir de los datos de velocidad del sonido consiste en ajustar a dichos datos un desarrollo virial donde la dependencia en la temperatura se representa por medio de una serie de potencias de la temperatura. En este trabajo demostramos que esta representación permite obtener expresiones analíticas de los coeficientes viriales ordinarios para el caso de gases nobles.

Usamos datos de velocidad del sonido reportados para el Argón para estimar los coeficientes viriales acústicos en el intervalo de temperaturas de 110 K a 450 K. Los coeficientes viriales ordinarios se obtienen imponiendo condiciones iniciales en la isoterma $T = 110$ K. Reportamos resultados con diferentes condiciones iniciales obtenidas por otros autores a partir de cálculos de dinámica molecular y ajustando datos experimentales a una ecuación de estado con forma predeterminada. Las expresiones analíticas permiten estudiar en forma exacta la forma en que se propagan los errores en las condiciones iniciales y en los coeficientes acústicos.

Capítulo 1

Introducción

El conocimiento de propiedades termodinámicas precisas de fluidos, es necesario en la industria química para el análisis de procesos y diseño de instrumentación, así como investigación básica y aplicada. En particular, en la industria de la refrigeración es de suma importancia conocer con gran precisión propiedades como la densidad, la presión y las capacidades caloríficas, de fluidos refrigerantes. Desafortunadamente, las propiedades calóricas como las capacidades caloríficas a presión C_p y volumen C_v constante, son medidas con incertidumbres mayores a la incertidumbre de las propiedades térmicas, por varios órdenes de magnitud. Una forma de reducir la incertidumbre de las propiedades calóricas y térmicas es usar datos de velocidad del sonido u los cuales son medidos con una precisión excepcional (típica de $\Delta u/u \sim 10^{-5}$) y son independientes de la cantidad de sustancia [1]. Esta precisión excepcional, debida a las técnicas desarrolladas por más de 30 años [2,3], permite obtener capacidades caloríficas con incertidumbres mucho menores a las de mediciones directas.

Entre los métodos propuestos para estimar propiedades termodinámicas de fluidos puros con datos de velocidad del sonido, está el ajustar un potencial termodinámico de forma analítica conocida a datos experimentales [4], [5]. Un segundo método consiste en integrar numéricamente un sistema de ecuaciones diferenciales parciales y acopladas con condiciones iniciales o a la frontera [6], [7]. Hay varias versiones de este sistema de ecuaciones, por ejemplo tenemos las ecuaciones que dan la presión y la capacidad calorífica a volumen constante a partir de la velocidad del sonido, con la temperatura y la densidad como variables independientes. Otro método consiste en ajustar series de potencias a un par de variables termodinámicas, imponiendo a los coeficientes la condición de satisfacer las ecuaciones termodinámicas que relacionan a dichas propiedades con la velocidad del sonido [8].

La alta precisión con la que se puede medir la velocidad en gases da un camino para estimar los primeros coeficientes del desarrollo virial

$$\frac{p}{RT\rho} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots$$

donde p , T , R , ρ , son la presión, la temperatura, la constante universal de los gases y la densidad molar, respectivamente. Mientras que B , C y D son el segundo, tercer y cuarto coeficiente virial ordinario, respectivamente. Estos coeficientes son de gran utilidad como restricciones de ecuaciones de estado multiparamétricas [4] y en el desarrollo de modelos de interacción intermolecular [9,10],

además de diversas aplicaciones como la estimación de propiedades de sistemas de gas natural, la caracterización de gases corrosivos usados en la producción de semiconductores y la identificación de la composición de mezclas de gases. Los coeficientes viriales B , C , D , ..., pueden calcularse a partir de los coeficientes del desarrollo virial acústico

$$\frac{u^2}{u_0^2} = 1 + \beta(T)\rho + \gamma(T)\rho^2 + \delta(T)\rho^3 + \dots$$

resolviendo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas [11], donde tenemos $u_0^2 = \gamma_0 RT/M$, γ_0 es el cociente de las capacidades caloríficas C_p/C_v en el límite de gas ideal y M es la masa molar. Mientras que β , γ y δ son el segundo, tercer y cuarto coeficiente virial acústico, respectivamente. Uno de los objetivos de este trabajo es demostrar que estas ecuaciones pueden resolverse analíticamente para el caso del Argón.

En el capítulo 2 se exponen algunas formulaciones del problema y se demuestra la inconsistencia de la formulación propuesta en la referencia [6]. En este trabajo resolvemos las ecuaciones termodinámicas como un problema de valores iniciales en la temperatura y en la densidad.

En el capítulo 3 se expone un nuevo método algebraico iterativo para obtener las ecuaciones diferenciales ordinarias que relacionan a los coeficientes viriales ordinarios con los acústicos a orden arbitrario. Las expresiones reportadas son apropiadas para abordar dos problemas: (i) El cálculo de coeficientes viriales acústicos a partir de expresiones analíticas de los coeficientes viriales ordinarios, y (ii) el cálculo de coeficientes viriales ordinarios a partir de coeficientes viriales acústicos.

En el capítulo 4 se describe el método empleado para estimar los coeficientes viriales acústicos β , γ y δ , a partir de datos experimentales reportados en [12] y datos acústicos obtenidos con la ecuación de estado de Tegeler et. al. [4]. Los valores estimados son comparados con valores reportados en otras referencias y con coeficientes acústicos obtenidos a partir de cálculos de dinámica molecular. Los coeficientes acústicos estimados en este trabajo sobre un conjunto de isothermas entre 110 y 450 K, son ajustados con polinomios. La bondad de los ajustes se muestra gráficamente. En el capítulo 5 mostramos que estos ajustes polinomiales permiten obtener expresiones analíticas exactas de los coeficientes viriales ordinarios para el Argón.

Los cálculos de dinámica molecular proveen de datos que permiten obtener expresiones analíticas de los coeficientes viriales ordinarios, las cuales conducen a expresiones analíticas de los coeficientes viriales acústicos. En la sección 4.5 analizamos las discrepancias entre los coeficientes acústicos obtenidos con diferentes cálculos de dinámica molecular. La conclusión de este análisis es que el cálculo de coeficientes acústicos es inestable bajo pequeñas perturbaciones en los coeficientes ordinarios. Para nuestro conocimiento, este problema de inestabilidad no ha sido reportado en la literatura.

El capítulo 5 está dedicado al cálculo de los coeficientes viriales B , C y D , del Argón. En la sección 5.1 analizamos brevemente algunos de los coeficientes viriales ordinarios reportados en la literatura. Los resultados muestran que hay diferencias significativas entre los valores de C y su derivada dC/dT por debajo de la temperatura de 200 K. El mismo resultado se obtiene con el cuarto coeficiente virial ordinario D . En la sección 5.2 damos las expresiones analíticas de los coeficientes viriales ordinarios

del Argón, a partir de ajustes polinomiales de los coeficientes acústicos y condiciones iniciales dadas. En la sección 5.3 reportamos resultados usando condiciones iniciales en $T = 110$ K de tres fuentes diferentes [10], [9] y [4]. El cálculo exacto de los coeficientes ordinarios permite estudiar en la sección 5.6 la forma en que se propagan los errores en condiciones iniciales y en coeficientes acústicos. Los resultados confirman la conclusión reportada por otros autores: los coeficientes ordinarios son más sensibles a errores en las condiciones iniciales que a errores en los coeficientes acústicos.

En el capítulo 6 se reportan algunas propiedades termodinámicas obtenidas a partir del cálculo de los coeficientes viriales ordinarios obtenidos en este trabajo, estos resultados se comparan con las respectivas propiedades termodinámicas que se derivan a partir de la ecuación de estado de Tegeler et al. [4].

El capítulo 7 está dedicado a las conclusiones y a trabajos futuros.

Capítulo 2

Formulaciones del problema

La relación

$$u^2 = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \quad (2.1)$$

entre la velocidad del sonido u , la presión p , la densidad molar ρ y la entropía S , de un fluido (donde M es la masa molar del fluido), es la base para estimar sus propiedades termodinámicas. Dado que la entropía no se mide directamente, se acostumbra usar el factor de compresión

$$Z = \frac{p}{RT\rho} \quad (2.2)$$

y la capacidad calorífica molar a volumen constante $C_{v,m}$ para reemplazar la relación (2.1) por el sistema de ecuaciones

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial \rho} = -Z - \frac{R}{C_{v,m}} \left(Z + T \frac{\partial Z}{\partial T} \right)^2 + F, \quad F = \frac{Mu^2}{RT}, \quad (2.3a)$$

$$\rho \frac{\partial C_{v,m}}{\partial \rho} = -R \left(T^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} + 2T \frac{\partial Z}{\partial T} \right), \quad (2.3b)$$

que se obtiene con ayuda de la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, donde V , T y R , son el volumen, la temperatura y la constante universal de los gases. Se han propuesto varios métodos para resolver este sistema en un región rectangular

$$\mathcal{R}_{T\rho} = \{ T_{\text{mín}} \leq T \leq T_{\text{máx}}, \quad \rho_{\text{mín}} \leq \rho \leq \rho_{\text{máx}} \} \quad (2.4)$$

donde se conoce experimentalmente la velocidad del sonido u . Estos métodos son implementaciones numéricas de algunas formulaciones del problema de estimar propiedades termodinámicas a partir de datos de velocidad del sonido. Veamos algunas formulaciones. Para simplificar la notación las derivadas parciales son indicadas por subíndices como sigue $Z_T \equiv \partial_T Z \equiv \partial Z / \partial T$, $Z_{T\rho} \equiv \partial_{T\rho}^2 Z \equiv \partial^2 Z / \partial T \partial \rho$.

La primera fomulación plantea la solución del sistema (2.3) como un problema de valores iniciales en la temperatura y la densidad.

Formulación 1. Para mediciones de $u(T, \rho)$ en una región $\mathcal{R}_{T\rho}$ hallar $Z(T, \rho)$ y $C_{v,m}(T, \rho)$ que satisfacen el sistema (2.3) y las condiciones siguientes: (i) Condiciones iniciales en la densidad

$$Z = Z^{(0)}(T), \quad C_{v,m} = C_{v,m}^{(0)}(T) \quad \text{para } \rho = \rho_{\min}, \quad (2.5)$$

y las condiciones iniciales en temperatura

$$Z = Z^{\min}(\rho), \quad Z_T = Z_T^{\min}(\rho), \quad \text{para } T = T_{\min}, \quad (2.6)$$

donde $Z^{(0)}$, $C_{v,m}^{(0)}(T)$, $Z^{\min}(\rho)$, $Z_T^{\min}(\rho)$, deben medirse en forma experimental o estimarse en forma teórica.

Las referencias [6, 13] describen algoritmos numéricos para resolver el sistema (2.3) con las condiciones iniciales (2.5) y (2.6), donde en cada paso de integración u se estima por interpolación de datos experimentales. Aunque hay un buen acuerdo entre las propiedades termodinámicas calculadas y las mediciones de tales propiedades, se reportaron algunas imprecisiones numéricas en la superficie $C_{v,m}(T, \rho)$ en la forma de oscilaciones en la región con mayores temperaturas y densidades. Varias referencias han señalado que una de las causas probables de este problema es la estimación de la derivada $Z_T = Z_T^{\min}(\rho)$, la cual no se mide directamente. Esto ha motivado la siguiente formulación.

Con el propósito de evitar la estimación de la derivada $Z_T^{\min}(\rho)$ en la referencia [6] se eliminó a $C_{v,m}$ para obtener la ecuación

$$(\tilde{a}T)^2 Z_{TT} + 2 \tilde{a} \tilde{c} T \rho Z_{T\rho} + (\tilde{c}\rho)^2 Z_{\rho\rho} = \tilde{G} \quad (2.7a)$$

con Z como única incógnita, donde los coeficientes \tilde{a} , \tilde{c} y \tilde{G} dependen de T , ρ , u , de la incógnita Z y sus derivadas Z_ρ y Z_T . Se propuso resolver esta ecuación en una región rectangular $\mathcal{R}_{T\rho}$ donde u es conocida imponiendo a Z condiciones de frontera Dirichlet. Esto nos lleva a la siguiente formulación.

Formulación 2. Para una velocidad del sonido $u(\rho, T)$ conocida en una región rectangular $\mathcal{R}_{T\rho}$ hallar la función Z tal que satisface las condiciones de frontera Dirichlet

$$Z = Z^{(0)}(T) \quad \text{en } \rho_{\min}, \quad Z = Z^{(1)}(T) \quad \text{en } \rho_{\max}, \quad (2.7b)$$

y

$$Z = Z^{\min}(\rho) \quad \text{at } T_{\min}, \quad Z = Z^{\max}(\rho) \quad \text{at } T_{\max}. \quad (2.7c)$$

En la misma referencia [6] se señala que la ecuación (2.7a) es parabólica pero a pesar de este hecho, la ecuación se resolvió numéricamente imponiendo las condiciones Dirichlet (2.7b), (2.7c). Hay dos argumentos que demuestran la inconsistencia de esta formulación. El primero lo da el carácter parabólico de la ecuación y el segundo se obtiene del desarrollo virial de Z que trataremos en el capítulo siguiente. Veamos el primer argumento.

Para simplificar las expresiones usamos $C_v = C_{v,m}/R$ y las variables independientes

$$\begin{aligned} x &= \ln \hat{T}, \quad \hat{T} = T/T_r, \\ y &= \ln \hat{\rho}, \quad \hat{\rho} = \rho/\rho_r, \end{aligned}$$

donde T_r , ρ_r , son valores de referencia, con las cuales el sistema (2.3) toma la forma

$$\begin{aligned} Z_y &= -Z - C_v^{-1} (Z + Z_x)^2 + F \\ C_{vy} &= -Z_{xx} - Z_x , \end{aligned}$$

donde los subíndices x , y , indican derivadas parciales. Eliminando a C_v obtenemos la ecuación

$$a^2 Z_{xx} + 2ab Z_{xy} + b^2 Z_{yy} + a^2 Z_x + (2a + b) b Z_y = b^2 F_y \quad (2.8)$$

con coeficientes

$$a = F - Z - Z_y, \quad b = Z + Z_x .$$

Los términos con segundas derivadas definen lo que se llama la parte principal de la ecuación (2.8),

$$P = a^2 Z_{xx} + 2ab Z_{xy} + b^2 Z_{yy} .$$

La forma canónica de (2.8) se obtiene introduciendo nuevas variables independientes

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = \eta(x, y) ,$$

con las cuales la parte principal toma la forma

$$P = \bar{a}_{11} Z_{\xi\xi} + 2 \bar{a}_{12} Z_{\xi\eta} + \bar{a}_{22} Z_{\eta\eta} + \beta_1 Z_\xi + \beta_2 Z_\eta$$

con coeficientes dados por

$$\begin{aligned} \bar{a}_{11} &= (a\xi_x + b\xi_y)^2 , \quad \bar{a}_{22} = (a\eta_x + b\eta_y)^2 , \quad \bar{a}_{12} = (a\xi_x + b\xi_y) (a\eta_x + b\eta_y) , \\ \beta_1 &= a^2 \xi_{xx} + 2ab \xi_{xy} + b^2 \xi_{yy} , \quad \beta_2 = a^2 \eta_{xx} + 2ab \eta_{xy} + b^2 \eta_{yy} . \end{aligned}$$

Las curvas sobre las cuales $\xi(x, y)$ y $\eta(x, y)$ toman un valor constante se llaman curvas características. En el caso de ecuaciones elípticas e hiperbólicas la relación $\bar{a}_{11} = 0$ es una ecuación cuadrática que da dos conjuntos diferentes de curvas características $\xi(x, y) = \xi_c$, $\eta(x, y) = \eta_c$. En nuestro caso la ecuación $\bar{a}_{11} = 0$ toma la forma

$$a\xi_x + b\xi_y = 0 \quad (2.9)$$

la cual da sólo una familia de curvas características, por lo que (2.8) se clasifica como una ecuación parabólica. La ecuación (2.9) depende de Z a través de a y b por lo que no puede resolverse directamente. Sin embargo, dado que suponemos que Z existe, ξ también lo hace. Supongamos que conocemos $\xi(x, y)$, usando la transformación de coordenadas

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = x$$

obtenemos $\partial_x = \xi_x \partial_\xi + \partial_\eta$, $\partial_y = \xi_y \partial_\xi$, $\bar{a}_{11} = \bar{a}_{12} = \beta_2 = 0$, $\bar{a}_{22} = a^2$, con lo cual la ecuación (2.8) toma su forma canónica

$$a^2 Z_{\eta\eta} + \beta_1 Z_\xi + a^2 [\xi_x Z_\xi + Z_\eta] + (2a + b) b \xi_y Z_\xi = b^2 \xi_y F_\xi .$$

Usando (2.9) para simplificar, $a^2\xi_x + (2a + b)b\xi_y = -(a + b)a\xi_x$, llegamos a una forma muy similar a la bien conocida ecuación de calor

$$\psi Z_\xi = -a^2 (Z_{\eta\eta} + Z_\eta) + b^2 \xi_y F_\xi, \quad (2.10)$$

donde $\psi = \beta_1 - (a + b)a\xi_x$. Esta expresión nos lleva al resultado siguiente.

Resultado 2.1. Supongamos que ψ , a , b , $\xi_y F_\xi$, son funciones conocidas en una región

$$\mathcal{R}_{T\xi} = \{ T_{\min} \leq T \leq T_{\max}, \quad \xi_{\min} \leq \xi \leq \xi_{\max} \},$$

donde $\psi \neq 0$, entonces la ecuación (2.10) tiene una única solución Z determinada por las condiciones de frontera tipo Dirichlet

$$Z = Z^{\min}(\xi) \text{ en } x = x_{\min}, \quad Z = Z^{\max}(\xi) \text{ en } x = x_{\max}, \quad (2.11a)$$

donde $x_{\min} = \ln \hat{T}_{\min}$, $x_{\max} = \ln \hat{T}_{\max}$, y la condición tipo Dirichlet

$$Z = Z^0(x) \text{ en } \xi = \xi_{\min}. \quad (2.11b)$$

El resultado anterior nos recuerda que uno de los propósitos de clasificar una ecuación diferencial de segundo orden es determinar las condiciones iniciales y de frontera que garantizan la existencia y unicidad de la solución. En nuestro caso sólo necesitamos tres condiciones de frontera, dos en los extremos de temperatura y una en la variable ξ . En particular la función ζ dada por

$$\zeta(x) = Z(x, \xi_{\max}) \quad \text{con } T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$$

está unívocamente determinada por los datos ψ , a , b , ξ_y y F_ξ , en $\mathcal{R}_{T\xi}$ y las condiciones (2.11). Formulemos la solución de la ecuación (2.9) de acuerdo con las ideas de la referencia [6]. Hallar Z que satisface (2.10), las condiciones de frontera Dirichlet (2.11), y la condición Dirichlet adicional

$$Z = \zeta(x) \text{ en } \xi = \xi_{\max}. \quad (2.12)$$

Esta condición es redundante dado que está determinada por las primeras (2.11). Sin embargo, en la práctica ζ es estimada con datos experimentales cuyos errores implican que sólo podemos obtener la suma $\zeta + \epsilon(x)$ donde $\epsilon(x)$ da la distribución del error en ζ . Usemos esta perturbación de ζ para plantear el problema como en la referencia [6]. Hallar Z que satisface la ecuación (2.10), las condiciones de frontera (2.11) y la condición adicional

$$Z = \zeta(x) + \epsilon(x) \text{ en } \xi = \xi_{\max} \text{ con } \epsilon(x) \neq 0. \quad (2.13)$$

Es claro que este problema no tiene solución, ya que Z no puede satisfacer simultáneamente (2.12) y (2.13) con $\epsilon \neq 0$, por lo que la formulación propuesta en la referencia [6] no tiene solución.

La ecuación (2.9) sugiere que Z puede calcularse con las condiciones (2.11), sin tener que usar datos de $C_{v,m}$, pero este no es el caso. En el capítulo siguiente veremos que los coeficientes viriales de

Z en una región $\mathcal{R}_{T\rho}$ con $\rho_{\text{mín}} = 0$, están determinados por ecuaciones diferenciales ordinarias cuyos coeficientes dependen del valor de $C_{v,m}$ en el límite de gas ideal $C_{v,m}^{(0)}$. Así, Z no puede obtenerse sólo especificando sus valores en la frontera de la región $\mathcal{R}_{T\xi}$ ya que los coeficientes ψ , a , b , ξ_y , dependen implícitamente de $C_{v,m}^{(0)}$.

Los datos de velocidad del sonido u se miden en una región no rectangular de la forma

$$\mathcal{R}_{Tf} = \{T_{\text{mín}} \leq T \leq T_{\text{máx}} , \quad 0 \leq \rho \leq f(T)\} .$$

Esto motivó el uso de las coordenadas

$$\eta = T , \quad \phi = \rho/f(T) ,$$

para mapear la región no rectangular \mathcal{R}_{Tf} a la siguiente región rectangular del espacio $T\phi$

$$\mathcal{R}_{T\phi} = \{T_{\text{mín}} \leq T \leq T_{\text{máx}} , \quad 0 \leq \phi \leq 1 \}$$

en la cual el sistema (2.3) toma la forma

$$\begin{aligned} \phi \partial_{\phi} Z &= -Z - \frac{R}{C_v} [Z + T (Z_{\eta} - \phi \varphi Z_{\phi})]^2 + F \\ \phi \partial_{\phi} C_v &= -R \{ T^2 \mathcal{L}Z + 2TZ_{\eta} + [T (\varphi^2 - d\varphi/dT) - a\varphi] T\phi Z_{\phi} \} \end{aligned}$$

donde la parte principal

$$\mathcal{L}Z = Z_{\eta\eta} - 2\varphi\phi Z_{\eta\phi} + \varphi^2\phi^2 Z_{\phi\phi} , \quad \varphi = f^{-1} df/dT$$

es parabólica. Este último sistema de ecuaciones se resolvió imponiendo condiciones iniciales en T y ϕ .

En este trabajo calcularemos la solución del sistema (2.3) con los así llamados desarrollos viriales de Z , C_v y F , imponiendo las condiciones iniciales (2.5) y (2.6).

Capítulo 3

Relaciones entre coeficientes viriales ordinarios y acústicos para gases puros

Consideremos que los datos de velocidad del sonido u son conocidos una región rectangular

$$\mathcal{R}_{T\rho}^0 = \{T_{\min} \leq T \leq T_{\max}, \quad 0 \leq \rho \leq \rho_{\max}\} \quad (3.1)$$

del espacio ρT , acotada por el límite de gas ideal $\rho_{\min} = 0$. En este caso el sistema de ecuaciones termodinámicas (2.3) pueden desacoplarse con series de potencias en ρ de Z , C_v y F , los cuales conducen a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales. Gillis y Moldover [11] reportaron estas ecuaciones hasta orden ρ^5 . Debido a la no linealidad del sistema (2.5), estas ecuaciones toma una forma poco amigable para el análisis teórico y computacional conforme el orden aumenta. El objetivo de este capítulo es dar expresiones sencillas que puedan analizarse y hacer cálculos computacionales a cualquier orden ρ^k . Como veremos en el capítulo 5, en el caso del Argón este sistema de ecuaciones puede resolverse analíticamente en términos de funciones elementales, lo que es particularmente útil para estudiar la propagación de errores en las propiedades termodinámicas deseadas y para estudiar la confiabilidad de potenciales de interacción en cálculos de dinámica molecular.

En términos de las variables adimensionales

$$\hat{T} = T/T_r, \quad \hat{\rho} = \rho/\rho_r, \quad C_v = C_{v,m}/R, \quad (3.2)$$

donde T_r, ρ_r , son valores de referencia, y la variable independiente

$$x = \ln \hat{T}, \quad (3.3)$$

el sistema (2.3) toma la forma

$$\hat{\rho} Z_{\hat{\rho}} = -Z - C_v^{-1} (Z + Z_x)^2 + F \quad (3.4a)$$

$$\hat{\rho} C_{v\hat{\rho}} = -Z_{xx} - Z_x, \quad (3.4b)$$

donde los subíndices $\hat{\rho}, x$, indican derivadas parciales, e introducimos la función

$$F = \frac{Mu^2}{RT}. \quad (3.5)$$

El sistema (3.4) se desacopla por medio de los así llamados desarrollos viriales

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} Z_k(x) \hat{\rho}^k \quad (3.6)$$

$$C_v = \sum_{k=0}^{\infty} C_k(x) \hat{\rho}^k \quad (3.7)$$

$$F = \sum_{k=0}^{\infty} F_k(x) \hat{\rho}^k \quad (3.8)$$

donde tenemos los valores en el límite de gas ideal

$$Z_0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} Z = 1 \quad (3.9)$$

$$C_0(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{C_{v,m}}{R} \quad (3.10)$$

y orden $\rho^{k=0}$ obtenemos la relación

$$C_0(x) = \frac{1}{F_0(x) - 1} . \quad (3.11)$$

Algunas referencias consideran las series

$$Z = 1 + B(T) \rho + C(T) \rho^2 + D(T) \rho^3 + \dots \quad (3.12a)$$

$$\frac{u^2}{u_0^2} = 1 + \beta(T) \rho + \gamma(T) \rho^2 + \delta(T) \rho^3 + \dots \quad (3.12b)$$

donde

$$u_0^2(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} u^2 = \frac{\gamma_0 RT}{M} \quad (3.13a)$$

$$\gamma_0(x) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{C_p}{C_v} , \quad (3.13b)$$

La relación entre los coeficientes de las series anteriores es

$$B = \frac{Z_1}{\rho_r} , \quad C = \frac{Z_2}{\rho_r^2} , \quad D = \frac{Z_3}{\rho_r^3} ,$$

$$\beta = \frac{F_1}{\gamma_0 \rho_r} , \quad \gamma = \frac{F_2}{\gamma_0 \rho_r^2} , \quad \delta = \frac{F_3}{\gamma_0 \rho_r^3} .$$

Para obtener relaciones generales entre los coeficientes Z_k, C_k, F_k , para k arbitraria introducimos las variables

$$\mathcal{B} = Z + \rho Z_\rho - F = \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{B}_k \hat{\rho}^k , \quad \mathcal{B}_k = (1+k) Z_k - F_k , \quad (3.14)$$

y

$$\mathcal{D} = Z + Z_x = \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{D}_k \hat{\rho}^k , \quad \mathcal{D}_k = Z_k + \dot{Z}_k , \quad \dot{Z}_k \equiv dZ_k/dx , \quad (3.15)$$

en términos de las cuales el sistema (3.4) toma la forma

$$Z_{xx} + Z_x = -\hat{\rho} C_{v\hat{\rho}}, \quad C_v \mathcal{B} = -\mathcal{D}^2 .$$

Reemplazando las series de Z , C_v , \mathcal{B} y \mathcal{D} , y agrupando términos con la misma potencia $\hat{\rho}^k$ obtenemos

$$\begin{aligned} \ddot{Z}_k + \dot{Z}_k &= -k C_k \\ \sum_{m=0}^k C_m \mathcal{B}_{k-m} &= -\sum_{m=0}^k \mathcal{D}_m \mathcal{D}_{k-m} \quad \text{con } \mathcal{B}_k = (1+k) Z_k - F_k, \end{aligned}$$

donde usamos las fórmulas para el producto de series de potencias,

$$a = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \hat{\rho}^m, \quad b = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \hat{\rho}^n, \quad ab = \sum_{k=0}^{\infty} (ab)_k \hat{\rho}^k \quad \text{con } (ab)_k = \sum_{m=0}^k a_m b_{k-m} .$$

Separando los términos de orden $\hat{\rho}^0$

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^k C_m \mathcal{D}_{k-m} &= \mathcal{B}_0 C_k + \mathcal{B}_k C_0 + \sum_{m=1}^{k-1} C_m \mathcal{B}_{k-m}, \\ \sum_{m=0}^k \mathcal{D}_m \mathcal{D}_{k-m} &= 2\mathcal{D}_k + \sum_{m=1}^{k-1} \mathcal{D}_m \mathcal{D}_{k-m}, \end{aligned}$$

reordenando y usando $\mathcal{B}_0^{-1} = -C_0$, obtenemos

$$C_k = C_0 [C_0 \mathcal{B}_k + 2\mathcal{D}_k + Q_k]$$

donde introducimos la variable

$$Q_k = \sum_{m=1}^{k-1} (\mathcal{D}_m \mathcal{D}_{k-m} + C_m \mathcal{B}_{k-m}) \quad \text{para } k \geq 2, \quad Q_{k=1} \equiv 0 . \quad (3.16)$$

En términos de la variable

$$G_k = C_0^2 F_k - C_0 Q_k, \quad (3.17)$$

y el operador diferencial

$$L_k = \frac{d^2}{dx^2} + b_{1k}(x) \frac{d}{dx} + b_{2k}(x) \quad (3.18a)$$

con coeficientes

$$b_{1k}(x) = 1 + 2kC_0, \quad b_{2k}(x) = kC_0 [(1+k)C_0 + 2], \quad (3.18b)$$

obtenemos la ecuación diferencial

$$L_k Z_k = k G_k \quad \text{para } k \geq 1 . \quad (3.19)$$

A partir de una solución de esta ecuación obtenemos

$$C_k = C_0 \left\{ 2\dot{Z}_k + [(1+k)C_0 + 2] Z_k \right\} - G_k \quad \text{para } k \geq 1 . \quad (3.20)$$

Las ecuaciones (3.19) y (3.20), son las expresiones deseadas para calcular los coeficientes Z_k y C_k , a partir de los coeficientes acústicos F_k , para k arbitraria. Estas expresiones son válidas para gases puros, para los cuales, en general, C_0 depende de la temperatura. Como mostramos en los capítulos siguientes, las expresiones obtenidas son apropiadas para abordar dos problemas. (i) El cálculo de los coeficientes acústicos F_k a partir de expresiones analíticas de los coeficientes ordinarios Z_k . (ii) El cálculo de los coeficientes ordinarios Z_k a partir de los acústicos F_k .

En el caso del Argón C_0 es constante, lo que nos permite hallar expresiones exactas de Z_k las cuales se reportan gráficamente en el capítulo 5.

En el capítulo anterior usamos el caracter parabólico de la ecuación (2.7a) para mostrar que dicha ecuación no puede resolverse imponiendo a Z condiciones de frontera Dirichlet en toda la frontera de la región de interés, si tales condiciones se estiman a partir de datos experimentales de Z . Aparentemente, la ecuación (2.7a) puede resolverse especificando sólo los valores de Z en la frontera de una región apropiada $\mathcal{R}_{T\xi}$ definida por las curvas características asociadas, sin tener que usar información de la capacidad calorífica a volumen constante C_V . La ecuación (3.19) muestra que Z depende de C_0 a través de cada uno de sus coeficientes viriales Z_k , por lo que Z no puede obtenerse resolviendo (2.7a) e imponiendo las condiciones de frontera Dirichlet (2.7b) y (2.7c), como fue propuesto en la referencia [6].

En este trabajo consideramos la solución del sistema (2.3) imponiendo condiciones iniciales (2.5) y (2.6). En el límite de gas ideal las condiciones (2.5) condiciones toman la forma

$$Z = 1 , \quad C_{v,m} = C_{v,m}^{(0)}(T) \quad \text{en } \rho_{\text{mín}} = 0 , \quad (3.21)$$

Las condiciones iniciales en temperatura quedan sin cambio, a saber,

$$Z = Z^{\text{mín}}(\rho) , \quad Z_T = Z_T^{\text{mín}}(\rho) , \quad \text{en } T_{\text{mín}} , \quad (3.22)$$

donde $C_{v,m}^{(0)}(T)$, $Z^{\text{mín}}(\rho)$ y $Z_T^{\text{mín}}(\rho)$, se deben calcular a partir de datos experimentales o estimarse en forma teórica. Para el caso del Argón tenemos el valor constante $C_{v,m}^{(0)}/R = 3/2$. Los desarrollos viriales

$$\begin{aligned} Z^{\text{mín}}(\rho) &= \sum_{k=1} Z_k^{\text{mín}} \hat{\rho}^k \\ Z_x^{\text{mín}}(\rho) &= \sum_{k=1} Z_{xk}^{\text{mín}} \hat{\rho}^k \end{aligned}$$

dan las condiciones iniciales

$$Z_k(T_{\text{mín}}) = Z_k^{\text{mín}} , \quad Z_{xk}(T_{\text{mín}}) = Z_{xk}^{\text{mín}} . \quad (3.23)$$

con las cuales resolveremos las ecuaciones (3.19) hasta el orden k que permita la información disponible.

Capítulo 4

Estimación de coeficientes viriales acústicos

Por analogía con la ecuación de estado virial la velocidad del sonido u de un gas puro y diluido puede representarse por una serie alrededor del límite de gas ideal. En el espacio ρT la serie tiene la forma

$$u^2 = u_0^2 [1 + \beta(T) \rho + \gamma(T) \rho^2 + \delta(T) \rho^3 + \dots]$$

donde

$$u_0^2 = \lim_{\rho \rightarrow 0} u^2 = \frac{\gamma_0 RT}{M}$$

es el valor en el límite de gas ideal, γ_0 es el cociente de las capacidades caloríficas en el límite de gas ideal y M es la masa molar. Los coeficientes β , γ y δ , son llamados segundo, tercero y cuarto coeficientes viriales acústicos, respectivamente. Dado que u se mide como una función de la presión p y la temperatura T , algunos autores consideran el desarrollo virial

$$u^2 = u_0^2 \left(1 + \frac{\beta'(T)}{RT} p + \frac{\gamma'(T)}{RT} p^2 + \frac{\delta'(T)}{RT} p^3 + \dots \right) .$$

Usaremos el apóstrofe “ \prime ” para indicar variables termodinámicas definidas en el espacio pT . Los datos de velocidad se reportan especificando un conjunto de isothermas T_i y datos de presión p_j sobre cada isoterma con los cuales se mide la velocidad

$$u'_{ij} = u'(T_i, p_j) .$$

El valor de la densidad $\rho_{ij} = \rho(T_i, p_j)$ correspondiente a un par (T_i, p_j) puede estimarse por medio de un desarrollo virial conocido o una ecuación de estado cuya precisión es aceptable. En la sección 4.2 describimos un método para calcular ρ_{ij} . En lo que sigue consideraremos que los valores de velocidad del sonido

$$u_{ij} = u(T_i, \rho_j)$$

son conocidos sobre una malla $\{T_i, \rho_j\}$.

Para estimar los coeficientes acústicos con los datos sobre una isoterma usamos la función

$$f(T, \rho, u^2) = \left(\frac{u^2}{u_0^2} - 1 \right) \frac{1}{\rho} \quad (4.1)$$

dado que su desarrollo virial

$$f(T, \rho, u^2) = \beta(T) + \gamma(T)\rho + \delta(T)\rho^2 + \dots \quad (4.2)$$

tiene una forma simple como función de ρ . Los coeficientes viriales acústicos se estiman ajustando un polinomio

$$f_i(\rho) = \beta_i + \gamma_i\rho + \delta_i\rho^2 + \dots + a_i^{(N)}\rho^N \quad (4.2b)$$

a los datos sobre una isoterma

$$f_{ij} = \left(\frac{u_{ij}^2}{u_0^2} - 1 \right) \frac{1}{\rho_j}, \quad (4.3)$$

imponiendo a los coeficientes $\beta_i, \gamma_i, \delta_i, \dots$, la condición de minimizar la suma de cuadrados

$$\chi_i^2 = \sum_j \frac{[f_i(\rho_j) - f_{ij}]^2}{\sigma_{f,ij}^2}, \quad (4.4)$$

donde $\sigma_{f,ij}$ es el error del dato f_{ij} y se calcula con la fórmula

$$\sigma_{f,ij} \equiv \frac{\partial f(u_{ij})}{\partial u} \Delta u \quad (4.5)$$

y Δu es el error promedio de los datos de velocidad, el cual está acotado por $\Delta u/u \sim 10^{-4}$ [12]. El número de coeficientes viriales acústicos necesarios para obtener un ajuste apropiado depende en general de los intervalos de temperatura y densidad. La estimación de coeficientes acústicos por medio de la función χ_i^2 recibe el nombre de *regresión lineal* o *estimación por mínimos cuadrados*.

La magnitud de χ_i^2 da una medida de la bondad del ajuste. El resultado obtenido con los datos de la referencia [12] es que χ_i^2 disminuye conforme aumenta el número de términos en el desarrollo virial acústico (4.2b). Esto sugiere que podemos estimar coeficientes viriales de orden alto, sin embargo, los coeficientes estimados con temperaturas bajas tienen un valor muy sensible al número de coeficientes. Por ejemplo, para la menor isoterma $T_i = 110$ K reportada en [12], los valores de γ_i y δ_i cambian de orden de magnitud y signo algebraico al variar el número de términos. Esto demuestra que el valor de χ_i^2 no es suficiente para determinar si el ajuste es bueno. Este resultado puede atribuirse al reducido número de datos sobre cada isoterma reportados en la referencia [12], el cual oscila entre 11 y 12 datos, y al hecho que la regresión lineal puede ser sensible al error de algunos datos atípicos (llamados en inglés *outliers*) [14].

Para verificar la inestabilidad de la regresión lineal bajo perturbaciones en los datos se hizo el experimento numérico siguiente. Usamos una función

$$\tilde{f}(\rho) = \tilde{f}_0 + \tilde{f}_1\rho + \tilde{f}_2\rho^2$$

con coeficientes \tilde{f}_l similares a los coeficientes $\beta(T_i)$, $\gamma(T_i)$ y $\delta(T_i)$, de la isoterma $T_i = 110$ K. Los coeficientes exactos \tilde{f}_l puede obtenerse por regresión lineal de tres datos exactos y diferentes $\tilde{f}(\rho_k)$, pero datos con un error del 0.5% dan coeficientes completamente erróneos. Los resultados muestran que la sensibilidad de los coeficientes ajustados al error en lo datos, disminuye conforme el número de datos aumenta. En particular, coeficientes precisos \tilde{f}_l se pueden obtener con un mínimo de 50 datos.

En la sección 4.1 usamos la ecuación de estado de Tegeler et al. [4] para obtener 200 datos f_{ij} sobre cada isotema T_i cuyo ajuste da valores de referencia de los coeficientes acústicos. Desafortunadamente, el número de datos reportados en la referencia [12] oscila entre 11 y 12 para cada isoterma.

En la sección 4.2 describimos el método usado para estimar los coeficientes acústicos con los datos reportados en la referencia [12].

La sección 4.3 describe brevemente los coeficientes acústicos reportados en la referencia [15].

En la sección 4.4 estudiamos la similitud entre diferentes coeficientes acústicos y su ajuste por mínimos cuadrados se describe en la sección 4.5.

En la sección 4.6 comparamos coeficientes acústicos obtenidos mediante ajuste de datos con coeficientes acústicos calculados a partir de dinámica molecular.

4.1. Coeficientes acústicos con datos u de Tegeler et al.

Para estimar valores de referencia de los coeficientes viriales acústicos sobre cada isoterma T_i , usamos la ecuación de estado de Tegeler et al. [4]

$$\alpha = \frac{A_m}{RT} = \alpha^0 + \alpha^r \quad (4.6)$$

donde A_m es la energía libre de Helmholtz molar, α^0 es la contribución de gas ideal y α^r es la parte residual. Esta ecuación de estado está dada en términos de las variables adimensionales

$$\tilde{\delta} = \rho/\rho_c, \quad \tau = T_c/T, \quad (4.7)$$

donde ρ_c y T_c , son la densidad y la temperatura crítica para el argón, respectivamente. Los intervalos de temperatura y presión considerados por esta ecuación son

$$\begin{aligned} 83 \text{ K} &\leq T \leq 700 \text{ K} , \\ 0 \text{ MPa} &\leq p \leq 1000 \text{ MPa} . \end{aligned}$$

Para este intervalo de temperaturas sólo la contribución traslacional a las capacidades caloríficas es relevante por lo que se tiene $C_{p,m}^0 = 2.5R$, $C_{v,m}^0 = 1.5R$. Así, la contribución de gas ideal toma la forma

$$\alpha^0 = \ln(\tilde{\delta}) + a_1^0 + a_2^0\tau + 1.5 \ln(\tau) \quad (4.8)$$

con $a_1^0 = 8.31666243$, $a_2^0 = -4.94651164$. La parte residual está dada por

$$\alpha^r(\tilde{\delta}, \tau) = \sum_{i=1}^{12} n_i \tilde{\delta}^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=13}^{37} n_i \tilde{\delta}^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\tilde{\delta}^{c_i}} + \sum_{i=38}^{41} n_i \tilde{\delta}^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\tilde{\delta}-\epsilon_i)^2 - \tilde{\beta}_i(\tau-\gamma_i)^2} \quad (4.9)$$

donde los parámetros fueron ajustados con datos experimentales $p\rho T$, datos de velocidad del sonido u , entre otros datos. El segundo coeficiente acústico está dado por la expresión

$$\beta(\tau) = \lim_{\tilde{\delta} \rightarrow 0} \left[2\alpha_{\tilde{\delta}}^r - 2\frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0} \tau \alpha_{\tilde{\delta}\tau}^r + \frac{(\gamma_0 - 1)^2}{\gamma_0} \tau^2 \alpha_{\tilde{\delta}\tau\tau}^r \right]. \quad (4.10)$$

La tabla 4.1 da algunos valores de $\beta(\tau)$. Como puede apreciarse de la expresión (4.9), el cálculo del tercer y cuarto coeficiente acústico es bastante engorroso por lo que decidimos estimarlos por regresión lineal como se describe a continuación.

De acuerdo con Tegeler et al. [4] la ecuación de estado α da valores de u con una precisión $\Delta u/u \sim 10^{-4}$ similar a la de datos experimentales, sobre un intervalo de temperaturas entre 90 y 450 K y densidades hasta un medio de la densidad crítica. Esta región incluye los datos (T_i, ρ_j) reportados en la referencia [12] por lo que podemos considerar a la ecuación de estado α como una fuente apropiada de datos de velocidad u . Los valores de velocidad del sonido se obtienen con la ecuación

$$\frac{Mu^2}{RT} = 1 + 2\tilde{\delta}\alpha_{\tilde{\delta}}^r + \tilde{\delta}^2\alpha_{\tilde{\delta}\tilde{\delta}}^r - \frac{(1 + \tilde{\delta}\alpha_{\tilde{\delta}}^r - \tilde{\delta}\tau\alpha_{\tilde{\delta}\tau}^r)^2}{\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^0 + \alpha_{\tau\tau}^r)}. \quad (4.11)$$

donde los subíndices $\tilde{\delta}$ y τ indican derivadas respecto a estas variables. El uso de α como fuente de datos “sintéticos” u_{ij} tiene dos ventajas: Los datos se obtienen directamente en el espacio ρT y podemos calcular tantos datos como se desee sobre cada isoterma T_i escogiendo una malla suficientemente fina de valores de ρ_j . Los valores máximo y mínimo de ρ_j sobre cada isoterma están acotados por aquellos reportados en la referencia [12].

Las tablas 4.1, 4.2 y 4.3, dan los valores de β , γ y δ , estimados por regresión lineal de 200 datos f_{ij} sobre cada isoterma T_i .

4.2. Análisis de datos reportados por Estrada-Trusler

La figura 4.1 muestra el conjunto de puntos $\{T_i, p_j\}$ reportados en la referencia [12] para medir la velocidad del sonido u'_{ij} . En este trabajo usamos la ecuación de estado α (4.6) para calcular la densidad correspondiente $\rho_{ij} = \rho(T_i, p_j)$ como sigue. De acuerdo con Tegeler et al. [4] la relación entre las variables p , ρ y T está dada por

$$Z = \frac{p}{RT\rho} = 1 + \tilde{\delta}\alpha_{\tilde{\delta}}^r(\tilde{\delta}, \tau). \quad (4.12)$$

Esta expresión define una ecuación trascendente para $\tilde{\delta}$ como función de T y p que debe resolverse numéricamente. En lugar de resolver esta ecuación, decidimos calcular para cada isoterma T_i , los valores de la presión p_l sobre una malla de 30,000 datos (T_i, ρ_{il}) , con una resolución aproximada de $\Delta\rho \sim 10^{-3}$ mol cm⁻³. Las gráficas de ρ_{il} vs. p_l muestran que la relación es uno a uno por lo que podemos tomar al conjunto de valores ρ_{il} y p_l como variables independientes y calcular el valor deseado $\rho_{ij}(T_i, p_j)$ con el algoritmo de interpolación de Neville [14], el cual usa los polinomios interpolantes de Lagrange para dar una estimación de tal manera que el error de ρ_{ij} disminuye conforme el grado

del polinomio interpolante de Lagrange aumenta. El error máximo de ρ_{ij} es de orden 10^{-4} mol cm^{-3} . Una vez realizado el mapeo anterior en lo siguiente omitimos el índice “ i ” a ρ para enfatizar que T y ρ son variables independientes.

La figura 4.2 muestra los puntos calculados (T_i, ρ_j) en el espacio ρT . En esta forma obtenemos un conjunto de valores $u_{ij} = u(T_i, \rho_j)$ tal que $u_{ij} = u'_{ij}$ con los cuales calculamos los datos f_{ij} (4.3) usados en el ajuste por mínimos cuadrados. La figura 4.3 da una perspectiva tridimensional de la superficie $f(T, \rho)$ a través de los datos T_i, ρ_j y f_{ij} .

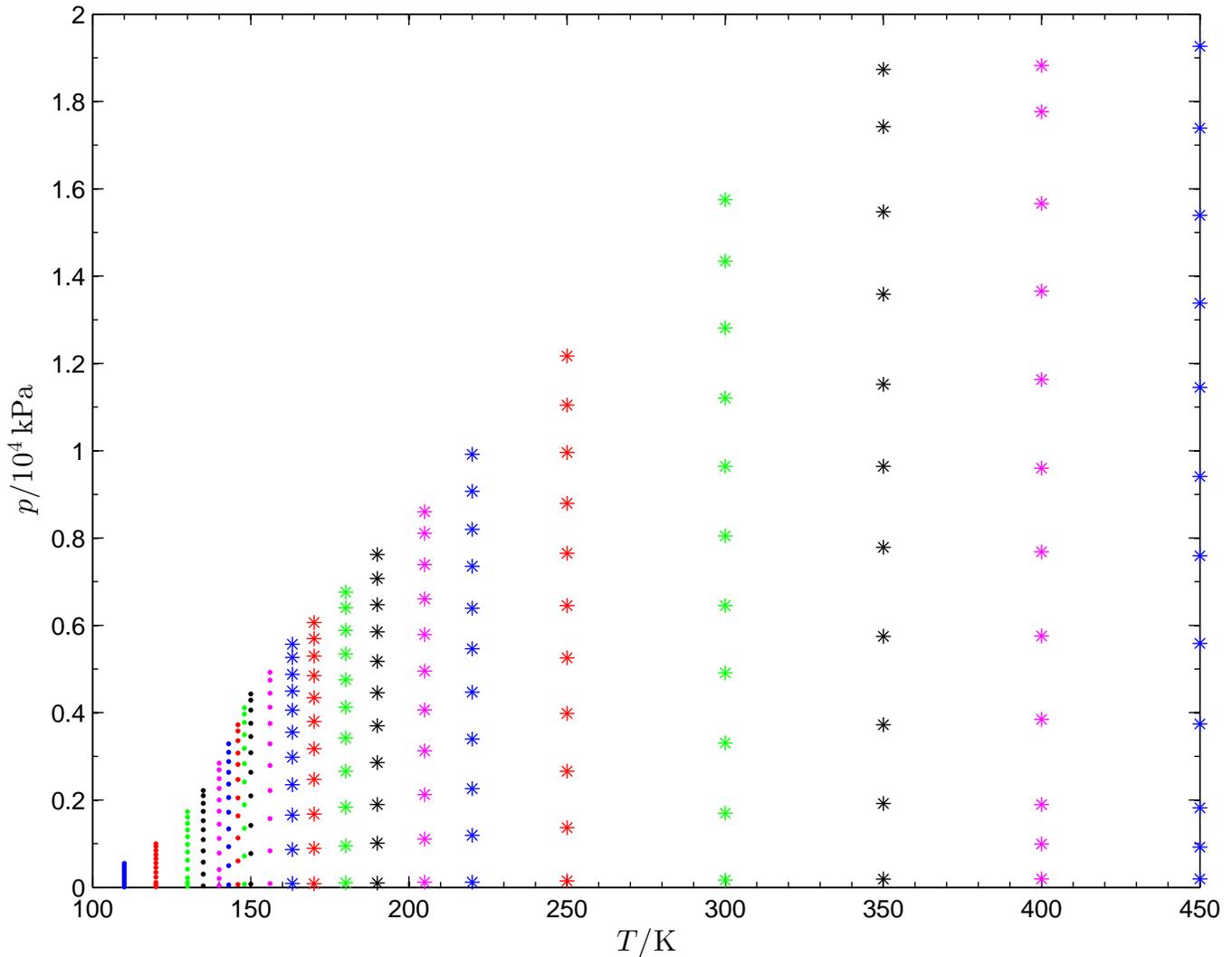


Figura 4.1. Distribución de datos (T_i, p_j) reportador en la referencia [12] en el espacio pT .

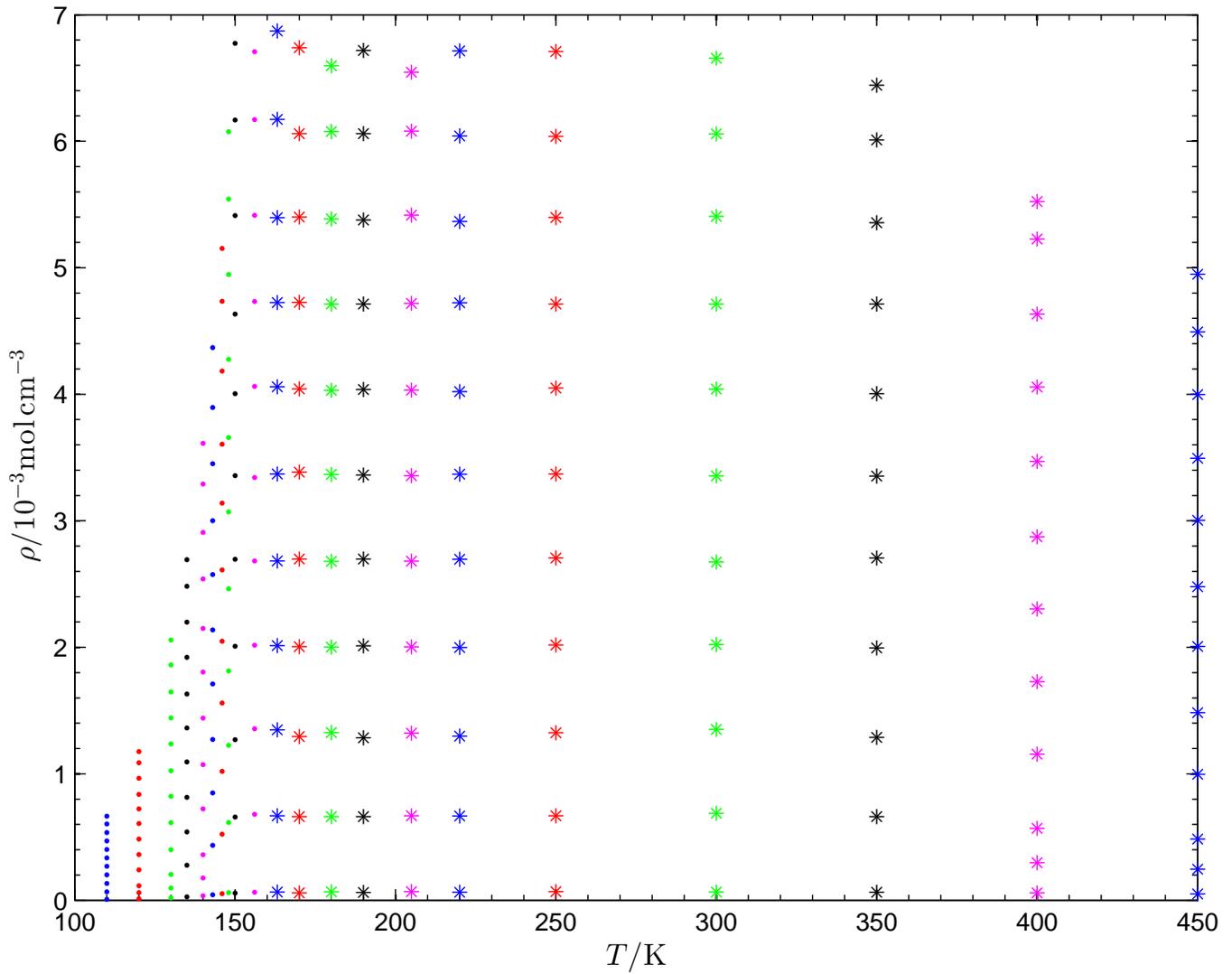


Figura 4.2. Distribución de datos en el espacio ρT .

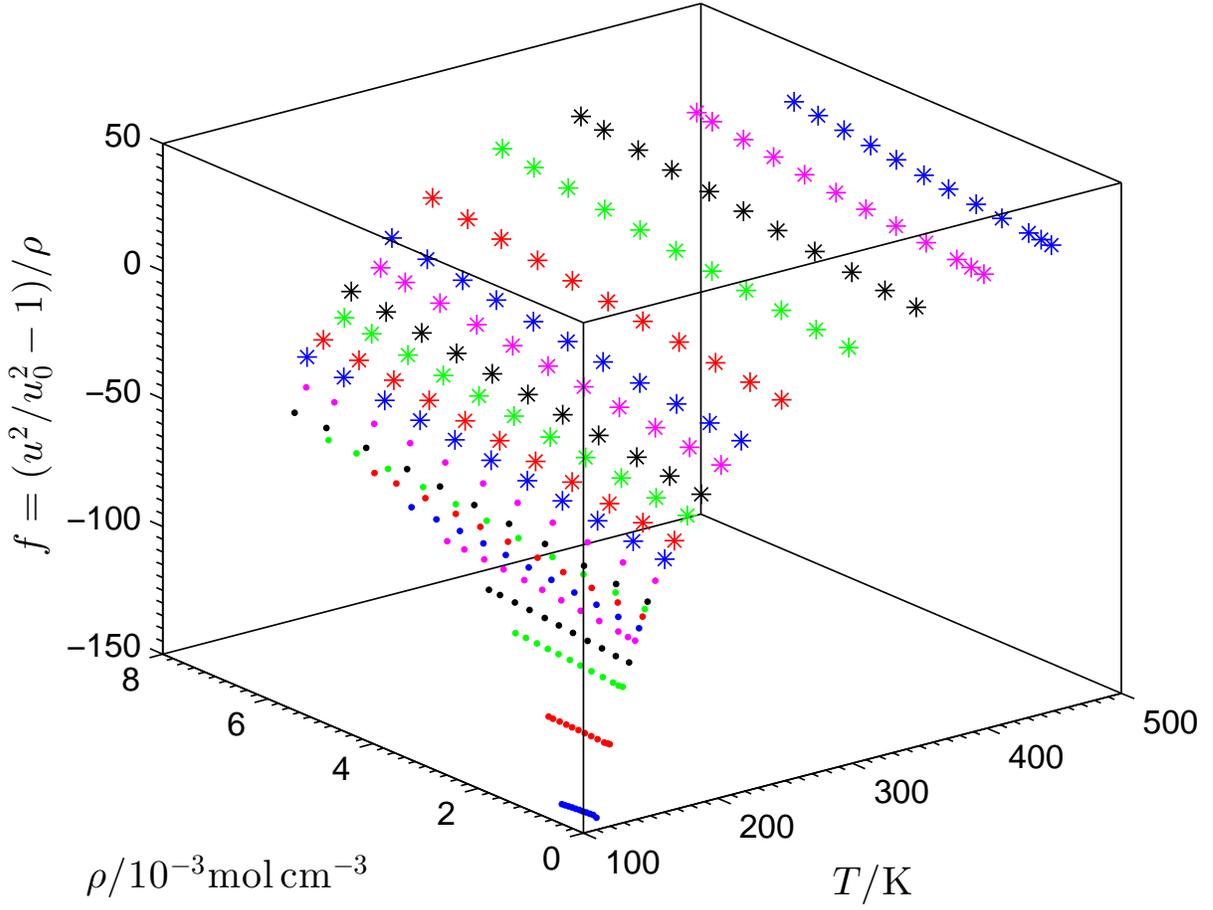


Figura 4.3. Superficie 3D de f en el espacio ρT .

Los valores de β_i , γ_i y δ_i , obtenidos por regresión lineal de los datos reportados en la referencia [12] sobre las isotermas más bajas, son muy sensibles al número de términos del ajuste. Para identificar los posibles valores atípicos (en inglés outliers) usamos el procedimiento siguiente basado en la idea de que “los coeficientes del ajuste no deben depender críticamente de un dato en particular”.

Consideremos que tenemos n datos $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ sobre una isoterma T_i . Este conjunto permite obtener $n + 1$ estimaciones de los coeficientes acústicos $\beta(T_i)$, $\gamma(T_i)$ y $\delta(T_i)$, como sigue.

(a) La omisión del k -ésimo dato f_{jk} genera un conjunto $\{f_{ij}\}_{j \neq k}$ que usamos para estimar los coeficientes de

$$f_i^{(k)}(\rho) = \beta_i^{(k)} + \gamma_i^{(k)}\rho + \delta_i^{(k)}\rho^2$$

minimizando

$$\chi_{ik}^2 = \sum_{j \neq k} \frac{[f_i(\rho_j) - f_{ij}]^2}{\sigma_{f,ij}^2}.$$

La bondad del ajuste se mide por medio de los parámetros complementarios siguientes:

- El valor de χ_{ik}^2 .
- El coeficiente de correlación

$$r_{ik}^2 = \frac{\sum_{j \neq k} [f_i(\rho_{ij}) - \bar{f}_i^{(k)}]^2}{\sum_{j \neq k} [f_{ij} - \bar{f}_i^{(k)}]^2}$$

donde

$$\bar{f}_i^{(k)} = \frac{1}{n-1} \sum_{j \neq k} f_{ij}$$

es el promedio aritmético de los datos usados en el ajuste. Omitiendo un dato a la vez obtenemos n estimaciones de cada coeficiente acústico.

(b) Usamos el conjunto completo de datos $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ para estimar los coeficientes de

$$f_i(\rho) = \tilde{\beta}_i + \tilde{\gamma}_i \rho + \tilde{\delta}_i \rho^2$$

minimizando

$$\chi_i^2 = \sum_j \frac{[f_i(\rho_j) - f_{ij}]^2}{\sigma_{f,ij}^2}$$

y calculamos el coeficiente de correlación correspondiente

$$r_i^2 = \frac{\sum_j [f_i(\rho_j) - \bar{f}_i]^2}{\sum_j [f_{ij} - \bar{f}_i]^2}, \quad \bar{f}_i = \frac{1}{n} \sum_j f_{ij}.$$

(c) Así obtenemos $n+1$ estimaciones de $\beta(T_i)$, $\gamma(T_i)$ y $\delta(T_i)$, dadas por

$$\{\beta_i^{(k)}, \tilde{\beta}_i\}_{k=1}^n, \quad \{\gamma_i^{(k)}, \tilde{\gamma}_i\}_{k=1}^n, \quad \{\delta_i^{(k)}, \tilde{\delta}_i\}_{k=1}^n.$$

Los valores promedio son:

$$\begin{aligned} \bar{\beta}_i &= \frac{1}{n+1} \left[\sum_{k=1}^n \beta_i^{(k)} + \tilde{\beta}_i \right], \\ \bar{\gamma}_i &= \frac{1}{n+1} \left[\sum_{k=1}^n \gamma_i^{(k)} + \tilde{\gamma}_i \right], \\ \bar{\delta}_i &= \frac{1}{n+1} \left[\sum_{k=1}^n \delta_i^{(k)} + \tilde{\delta}_i \right], \end{aligned} \tag{4.13}$$

dan valores representativos de cada conjunto y la varianza

$$\begin{aligned} \sigma_i^2(\beta) &= \frac{1}{n} \left[\sum_{k=1}^n (\beta_i^{(k)} - \bar{\beta}_i)^2 + (\tilde{\beta}_i - \bar{\beta}_i)^2 \right], \\ \sigma_i^2(\gamma) &= \frac{1}{n} \left[\sum_{k=1}^n (\gamma_i^{(k)} - \bar{\gamma}_i)^2 + (\tilde{\gamma}_i - \bar{\gamma}_i)^2 \right], \\ \sigma_i^2(\delta) &= \frac{1}{n} \left[\sum_{k=1}^n (\delta_i^{(k)} - \bar{\delta}_i)^2 + (\tilde{\delta}_i - \bar{\delta}_i)^2 \right], \end{aligned} \tag{4.14}$$

da una primera estimación del error de los valores medios (4.13). Datos $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ con un coeficiente de correlación cercano a 1 dan una varianza pequeña.

El paso siguiente es determinar la consistencia del conjunto $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ a partir de los valores de χ_i^2 , χ_{ik}^2 , r_{ik}^2 y r_i^2 , y la gráfica de datos ρ_j vs. los datos f_{ij} y los valores $f_i(\rho_j)$ dados por el ajuste de todos los datos. Un dato f_{ik} es considerado outlier cuando su omisión da un coeficiente de correlación r_{ik}^2 más cercano a 1 que r_i^2 y χ_{ik}^2 es menor o igual a χ_i^2 . Recordemos que la correlación perfecta $r = 1$ sugiere que los datos f_{ij} y los valores $f_i(\rho_j)$ dados por el ajuste tiene la misma distribución con respecto al centro de masa de los datos \bar{f}_i por lo que podemos considerar que el ajuste captura correctamente la variabilidad de los datos y, por tanto, es confiable. Intuitivamente, un conjunto de datos $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ es consistente cuando los errores de los datos son similares y, por lo tanto, no tiene outliers. Esto debe reflejarse en valores similares de $\beta_i^{(k)}$, $\gamma_i^{(k)}$, $\delta_i^{(k)}$, $\tilde{\beta}_i$, $\tilde{\gamma}_i$ y $\tilde{\delta}_i$. Finalmente, de los posibles conjuntos de datos sobre una isoterma escogimos el conjunto $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ con la correlación r_i^2 más cercana a 1 y con el mayor número de datos posibles, ya que tres datos diferentes dan un ajuste perfecto. Este procedimiento nos llevó a eliminar uno o dos datos en las isotermas con menor temperatura.

Habiendo determinado un conjunto apropiado de datos $\{f_{ij}\}_{j=1}^n$ sobre una isoterma T_i , el paso siguiente es la estimación del error de los valores medios $\bar{\beta}_i$, $\bar{\gamma}_i$ y $\bar{\delta}_i$ (4.14). La primera estimación son los valores $2\sigma_i(\beta)$, $2\sigma_i(\gamma)$ y $2\sigma_i(\delta)$. Como es sabido, si los coeficientes $\{\beta_i^{(k)}, \tilde{\beta}_i\}_{k=1}^n$, $\{\gamma_i^{(k)}, \tilde{\gamma}_i\}_{k=1}^n$ y $\{\delta_i^{(k)}, \tilde{\delta}_i\}_{k=1}^n$, obedecen una distribución normal con media $\bar{\beta}_i$, $\bar{\gamma}_i$ y $\bar{\delta}_i$, existe una probabilidad del 95% de que el valor verdadero este entre $\bar{\beta}_i - 2\sigma_i$ y $\bar{\beta}_i + 2\sigma_i$, y análogamente para $\bar{\gamma}_i$ y $\bar{\delta}_i$.

Una segunda estimación del error se obtiene al calcular los coeficientes acústicos por regresión lineal de datos perturbados $\{f_{ij} \pm e_{ij}\}_{j=1}^n$ con un error de la forma $e_{ij} \sim (-1)^j \sigma_{f,ij}$. Esto da coeficientes β_i^e , γ_i^e y δ_i^e , cuya diferencia con los coeficientes $\tilde{\beta}_i$, $\tilde{\gamma}_i$ y $\tilde{\delta}_i$, dados por los datos sin perturbar da la estimación deseada. Los valores máximos

$$\begin{aligned} \Delta\beta_i &= \max \left\{ 2\sigma_i(\beta), \left| \beta_i^e - \tilde{\beta}_i \right| \right\} \\ \Delta\gamma_i &= \max \left\{ 2\sigma_i(\gamma), \left| \gamma_i^e - \tilde{\gamma}_i \right| \right\} \\ \Delta\delta_i &= \max \left\{ 2\sigma_i(\delta), \left| \delta_i^e - \tilde{\delta}_i \right| \right\} \end{aligned} \quad (4.15)$$

son los errores reportados en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

En la sección 4.6 comparamos los valores $\beta_i \pm \Delta\beta_i$, $\gamma_i \pm \Delta\gamma_i$ y $\delta_i \pm \Delta\delta_i$, con coeficientes acústicos obtenidos con cálculos de dinámica molecular. Esta comparación sugiere que el promedio aritmético

$$\begin{aligned} \langle \Delta\beta \rangle &= \frac{1}{n_T} \sum_i \Delta\beta_i \\ \langle \Delta\gamma \rangle &= \frac{1}{n_T} \sum_i \Delta\gamma_i \\ \langle \Delta\delta \rangle &= \frac{1}{n_T} \sum_i \Delta\delta_i \end{aligned} \quad (4.16)$$

es un valor más apropiado para comparar los coeficientes experimentales acústicos con datos de dinámica molecular, donde $n_T = 21$ es el número de isotermas reportadas en la referencia [12]. Los

valores dados por los datos de las tablas 4.1, 4.2 y 4.3, son

$$\begin{aligned}\langle \Delta\beta \rangle &= 0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \langle \Delta\gamma \rangle &= 76 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ \langle \Delta\delta \rangle &= 2.80 \cdot 10^4 \cdot \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3} .\end{aligned}$$

En contraste con lo anterior, el ajuste de una función lineal

$$f_i(\rho) = \beta_i + \gamma_i\rho$$

da una correlación r_i^2 menor que la obtenida con la función cuadrática $f_i = \beta_i + \gamma_i\rho + \delta_i\rho^2$, y un mayor número de términos no mejora o disminuye r_i^2 , por lo que consideramos que la precisión de los datos f_{ij} permite obtener información significativa de $\beta(T_i)$, $\gamma(T_i)$ y $\delta(T_i)$. Esta conclusión es respaldada por:

- La comparación entre los diferentes valores reportados en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3.
- La comparación con coeficientes acústicos dados por dinámica molecular en la sección 4.6.
- Los cálculos de coeficientes viriales ordinarios reportados en la sección 5.3 del capítulo siguiente.

4.3. Coeficientes viriales acústicos β , γ y δ

En la referencia [15] se reportan valores de β' y γ' en el espacio pT , obtenidos a partir de un análisis de los datos reportados en la referencia [12] con una presión en el intervalo aproximado de 0 a 2 MPa. Las relaciones entre los coeficientes viriales acústicos en los espacios pT y ρT es

$$\beta = \beta'$$

y

$$\gamma = \beta B + RT\gamma' \tag{4.17}$$

donde queda por especificar los valores de B . Dado que la diferencia entre valores de B estimados por dinámica molecular no es significativa, usamos una expresión analítica de Wiebke [9] para calcular los valores de γ reportados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1. Valores de las 21 isothermas del segundo coeficiente virial acústico β .

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\beta^{AT95}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta\beta}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\beta^{ML16}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta\beta}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\beta^{T99}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\beta_{eos}^{T99}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\beta^{AOB12}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta\beta}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
110.00	-144.85	± 0.10	-144.85	± 0.10	-144.93	-144.91	-142.41	± 0.85
120.00	-118.34	± 0.10	-118.31	± 0.08	-118.24	-118.22	-113.51	± 0.36
130.00	-97.39	± 0.06	-97.35	± 0.07	-97.39	-97.36	-96.37	± 0.56
135.00	-88.53	± 0.06	-88.64	± 0.12	-88.60	-88.56	-87.81	± 0.45
140.00	-80.63	± 0.04	-80.66	± 0.05	-80.69	-80.63	-80.33	± 0.64
143.00	-76.12	± 0.04	-76.23	± 0.17	-76.33	-76.23	-75.12	± 0.33
146.00	-72.06	± 0.04	-72.06	± 0.08	-72.21	-72.09	-70.85	± 0.26
148.00	-69.55	± 0.04	-69.53	± 0.10	-69.61	-69.45	-69.01	± 0.31
150.00	-66.99	± 0.04	-66.91	± 0.12	-67.06	-66.91	-66.53	± 0.29
156.08	-59.63	± 0.04	-59.58	± 0.06	-59.76	-59.71	-59.38	± 0.22
163.15	-52.12	± 0.04	-52.08	± 0.04	-52.23	-52.23	-52.10	± 0.10
170.00	-45.77	± 0.04	-45.72	± 0.03	-45.73	-45.76	-45.86	± 0.12
180.00	-37.36	± 0.04	-37.31	± 0.09	-37.41	-37.45	-37.55	± 0.11
190.00	-30.25	± 0.04	-30.22	± 0.07	-30.20	-30.25	-30.46	± 0.11
205.00	-21.03	± 0.04	-20.97	± 0.12	-21.05	-21.10	-21.32	± 0.10
220.00	-13.48	± 0.04	-13.43	± 0.06	-13.44	-13.50	-13.73	± 0.10
250.00	-1.58	± 0.04	-1.50	± 0.02	-1.56	-1.62	-1.80	± 0.10
300.00	11.98	± 0.04	12.07	± 0.05	11.97	11.91	11.83	± 0.09
350.00	20.92	± 0.04	21.00	± 0.07	20.91	20.86	20.83	± 0.10
400.00	27.22	± 0.04	27.22	± 0.08	27.18	27.15	27.20	± 0.25
450.00	31.79	± 0.06	31.77	± 0.04	31.78	31.76	31.82	± 0.30

β^{AT95} valores reportados en la referencia [12].

β^{ML16} valores calculados en este trabajo.

β^{T99} valores de regresión lineal de 200 datos u dados por (4.11) sobre cada isoterma.

β_{eos}^{T99} valores obtenidos con la Ec. (4.10).

β^{AOB12} valores reportados en la referencia [15].

Tabla 4.2. Valores de las 21 isotermas del tercer coeficiente virial acústico γ .

$\frac{T}{K}$	$\frac{\gamma^{AT95}}{\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{\Delta\gamma}{\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{\gamma^{ML16}}{\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{\Delta\gamma}{\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{\gamma^{T99}}{\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{\gamma^{AOB12}}{\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$
110.00	-511	± 300	-626	± 200	-664	-11196
120.00	1590	± 150	1495	± 155	1464	-9739
130.00	2346	± 200	2274	± 159	2446	-2768
135.00	2614	± 150	2831	± 144	2767	-348
140.00	2744	± 80	2870	± 69	2995	924
143.00	2760	± 80	2978	± 120	3123	747
146.00	2944	± 80	2997	± 70	3203	913
148.00	3107	± 80	3133	± 70	3276	1901
150.00	3101	± 150	3074	± 83	3267	2099
156.08	3046	± 80	3020	± 60	3155	2529
163.15	3039	± 80	3012	± 32	3104	2994
170.00	3104	± 80	3060	± 21	3064	3298
180.00	3007	± 80	2972	± 64	3014	3428
190.00	3026	± 80	2988	± 50	2959	3502
205.00	2909	± 80	2856	± 74	2885	3494
220.00	2871	± 80	2818	± 26	2805	3403
250.00	2746	± 80	2667	± 42	2678	3189
300.00	2569	± 80	2492	± 46	2533	2860
350.00	2468	± 80	2404	± 59	2443	2646
400.00	2354	± 80	2374	± 16	2395	2430
450.00	2186	± 150	2334	± 34	2346	2162

γ^{AT95} valores reportados en la referencia [12].

γ^{ML16} valores calculados en este trabajo.

γ^{T99} valores de regresión lineal de 200 datos u dados por la expresión (4.11) sobre cada isoterma.

γ^{AOB12} valores calculados con la Ec. (4.17) a partir de valores β y γ' reportados en la referencia [15].

Tabla 4.3. Valores de las 21 isothermas del cuarto coeficiente virial acústico δ .

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\delta^{AT95}}{10^4 \cdot \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}}$	$\frac{\Delta\delta}{10^4 \cdot \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}}$	$\frac{\delta^{ML16}}{10^4 \cdot \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}}$	$\frac{\Delta\delta}{10^4 \cdot \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}}$	$\frac{\delta^{T99}}{10^4 \cdot \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}}$
110.00	-126.00	± 76.00	-126.40	± 25.00	-125.50
120.00	-57.00	± 29.00	-59.50	± 5.00	-60.68
130.00	-16.00	± 7.20	-20.10	± 8.00	-30.98
135.00	-12.60	± 5.40	-26.70	± 4.60	-25.23
140.00	-3.02	± 1.20	-15.70	± 2.00	-20.88
143.00	-4.03	± 1.60	-15.10	± 3.00	-19.30
146.00	-6.71	± 2.70	-11.62	± 1.48	-16.97
148.00	-8.78	± 3.10	-12.53	± 1.16	-16.08
150.00	-7.27	± 7.00	-9.82	± 1.60	-13.71
156.08	-3.41	± 1.20	-4.87	± 1.00	-7.11
163.15	-1.28	± 0.40	-1.87	± 0.32	-3.18
170.00	-1.16	± 0.40	-0.89	± 0.32	-0.81
180.00	1.36	± 0.50	1.67	± 0.88	1.28
190.00	1.27	± 0.40	2.03	± 0.65	2.75
205.00	3.25	± 1.00	4.30	± 0.89	4.13
220.00	3.59	± 1.10	4.80	± 0.19	5.32
250.00	4.83	± 1.40	6.64	± 0.83	6.75
300.00	6.43	± 1.90	8.15	± 0.76	7.85
350.00	6.98	± 2.10	8.47	± 0.95	8.07
400.00	8.40	± 2.50	7.78	± 0.44	7.58
450.00	16.18	± 6.10	7.59	± 0.78	7.20

δ^{AT95} valores reportados en la referencia [12].

δ^{ML16} valores calculados en este trabajo.

δ^{T99} valores de regresión lineal de 200 datos u dados por la expresión (4.11) sobre cada isoterma.

4.4. Comparación de coeficientes acústicos

Para estudiar la similitud de los coeficientes reportados en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3, usamos como valores de referencia los coeficientes β^{T99} , γ^{T99} y δ^{T99} , obtenidos por regresión lineal de datos u dados por la de la ecuación de estado α de Tegeler et al. ya que α se estimó por regresión de un conjunto amplio de datos $p\rho T$, datos de capacidades caloríficas y datos de velocidad del sonido u , los cuales incluyen datos reportados en la referencia [12]. “El exponente usado en los coeficientes acústicos indica su origen como se indica en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3”.

La figuras 4.4 y 4.5 muestran las gráficas de β^{AT95} , β^{ML16} , β^{T99} y β^{AOB12} , y sus respectivas diferencias $\beta^* - \beta^{T99}$. En lo siguiente el asterisco representa el origen del coeficiente acústico. Vemos que las mayores diferencias están entre 110 K y 170 K y son mayores que los errores estimados $\Delta\beta^{AT95}$, $\Delta\beta^{ML16}$ y $\Delta\beta^{AOB12}$, lo que sugiere que *tales errores pueden ser un poco optimistas*. Los valores de β^{AOB12} tienen una separación más sistemática que los coloca por debajo de los valores correspondientes β^{AT95} , β^{ML16} y β^{T99} , para $T \geq 190$ K.

La figura 4.6 muestra las gráficas de γ^{AT95} , γ^{ML16} , γ^{T99} y γ^{AOB12} , y la figura 4.7 muestra las respectivas diferencias $\gamma^* - \gamma^{T99}$. La similitud entre los valores γ^{ML16} es clara γ^{T99} . Los valores γ^{AT95} tienen una diferencia un poco mayor. Las diferencias $\gamma^{ML16} - \gamma^{T99}$ y $\gamma^{ML16} - \gamma^{T99}$ están aproximadamente dentro del error estimado para los valores γ^{ML16} y γ^{AT95} . Las diferencias de γ^{AOB12} son muy grandes. Este último resultado puede atribuirse a que los coeficientes acústicos de la referencia [15] se obtuvieron con datos (T_i, p_{ij}) con p_{ij} entre 0 MPa y 2 MPa. Para verificar los valores γ^{AOB12} (4.17) usamos valores de B reportados en la Tabla 4 de la referencia [15], obteniendo los mismos resultados.

La figura 4.8 y 4.9 muestran las gráficas de δ^{AT95} , δ^{ML16} y δ^{T99} , y sus respectivas diferencias $\delta^* - \delta^{T99}$. La referencia [15] no reporta valores de δ . La similitud entre los valores δ^{ML16} y δ^{T99} , es clara. Los valores δ^{AT95} tienen una diferencia un poco mayor. Las diferencias $\delta^{ML16} - \delta^{T99}$ y $\delta^{ML16} - \delta^{T99}$ están aproximadamente dentro del error estimado de δ^{ML16} y δ^{AT95} .

Las figuras 4.5, 4.7 y 4.9 muestran que los coeficientes acústicos β^{ML16} , γ^{ML16} y δ^{ML16} son más cercanos a β^{T99} , γ^{T99} y δ^{T99} , respectivamente. Esto se debe como ya hemos mencionado al hecho de que la ecuación de estado α de Tegeler et al. utilizó los datos reportados en la referencia [12] en el ajuste de sus parámetros y por otro lado esta misma función α la utilizamos para realizar el mapeo de datos u del espacio pT al ρT los cuales usamos como datos de entrada en este trabajo. Cabe mencionar que en general el buen acuerdo entre coeficientes acústicos dentro de sus respectivas incertidumbres (salvo por γ^{AOB12}) se debe a la alta precisión de los datos reportados en la referencia [12].

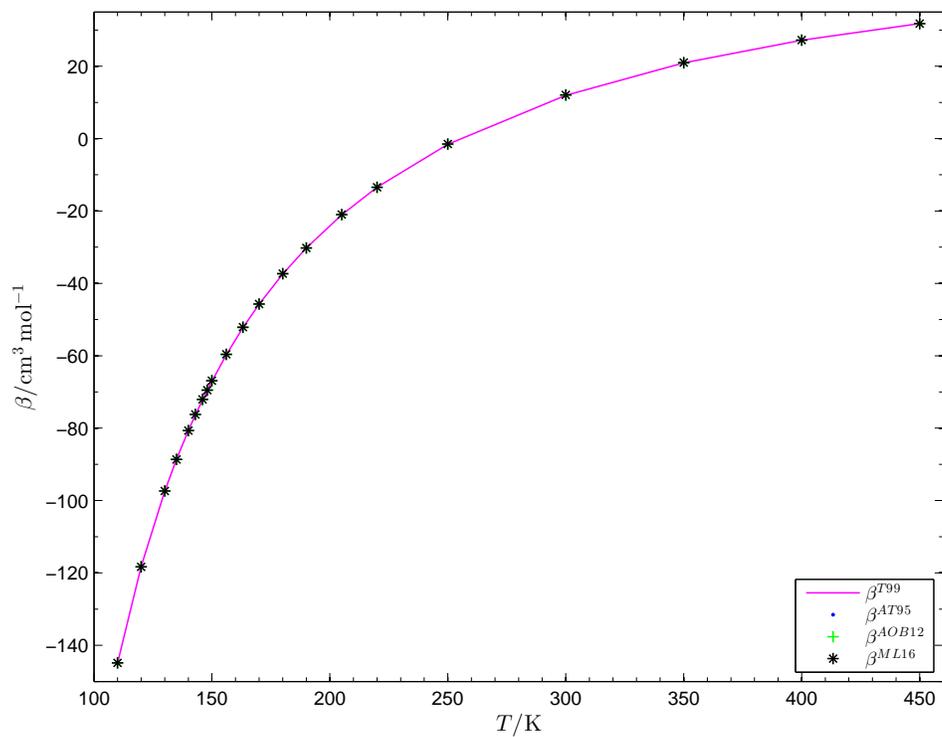


Figura 4.4. Coeficientes viriales acústicos β correspondientes a los datos de la tabla 4.1.

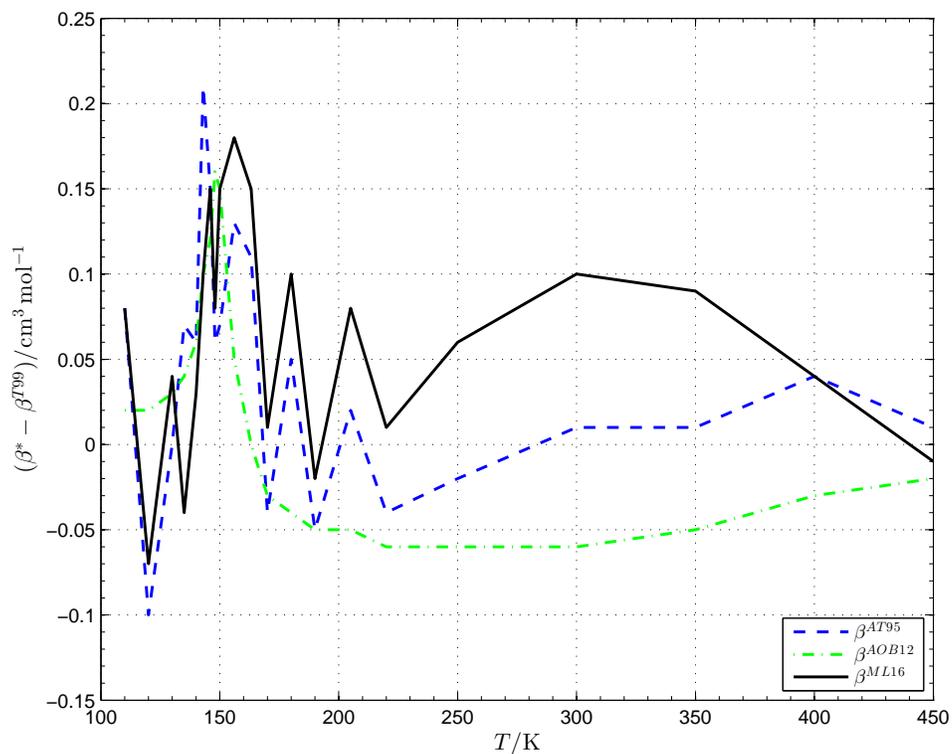


Figura 4.5. Diferencias absolutas $\beta^* - \beta^{T99}$.

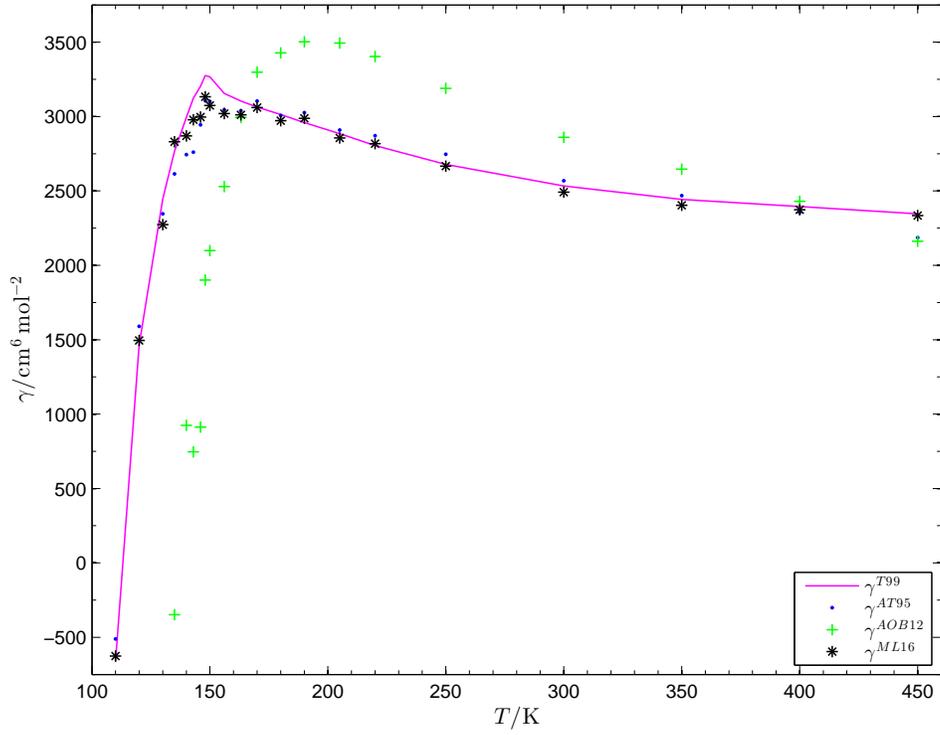


Figura 4.6. Coeficientes viriales acústicos γ correspondientes a los datos de la tabla 4.2.

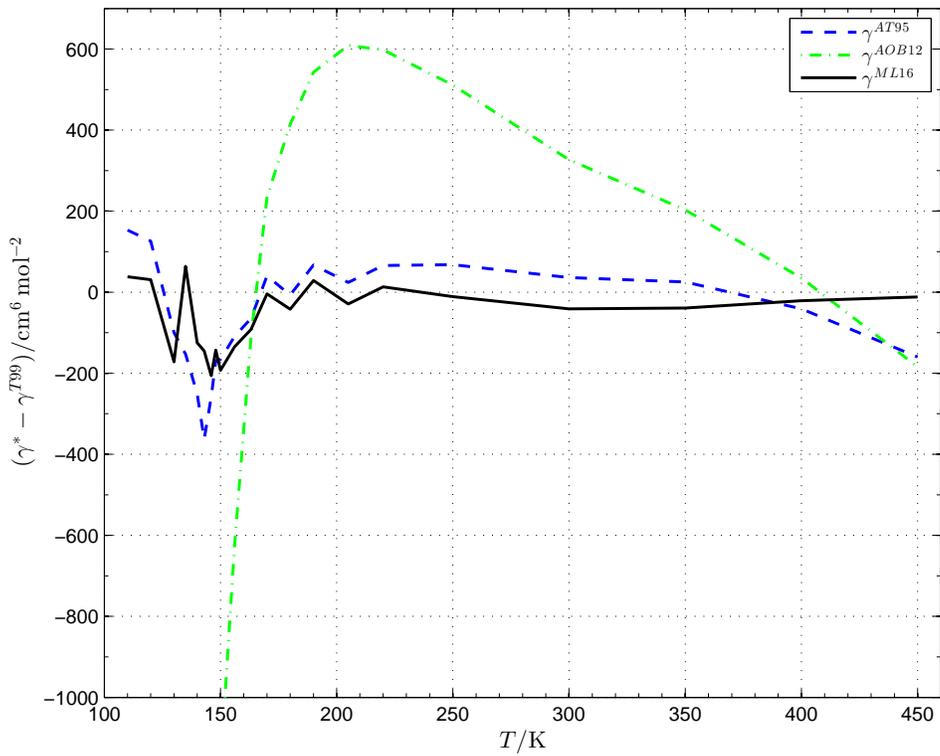


Figura 4.7. Diferencias absolutas $\gamma^* - \gamma^{T99}$.

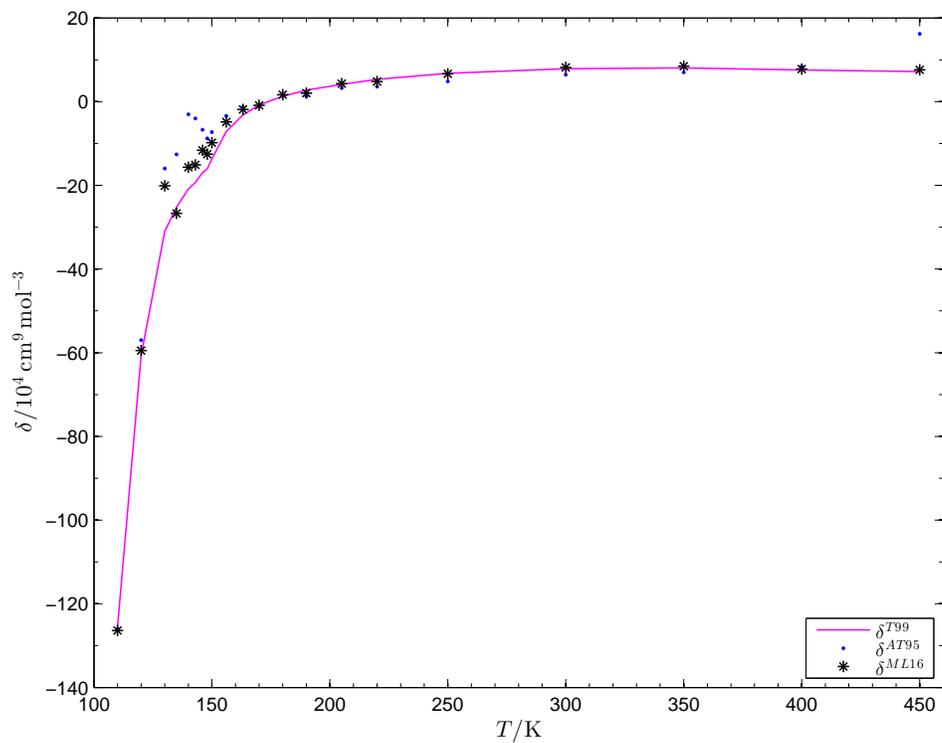


Figura 4.8. Coeficiente viriales acústicos δ correspondientes a los datos de la tabla 4.3.

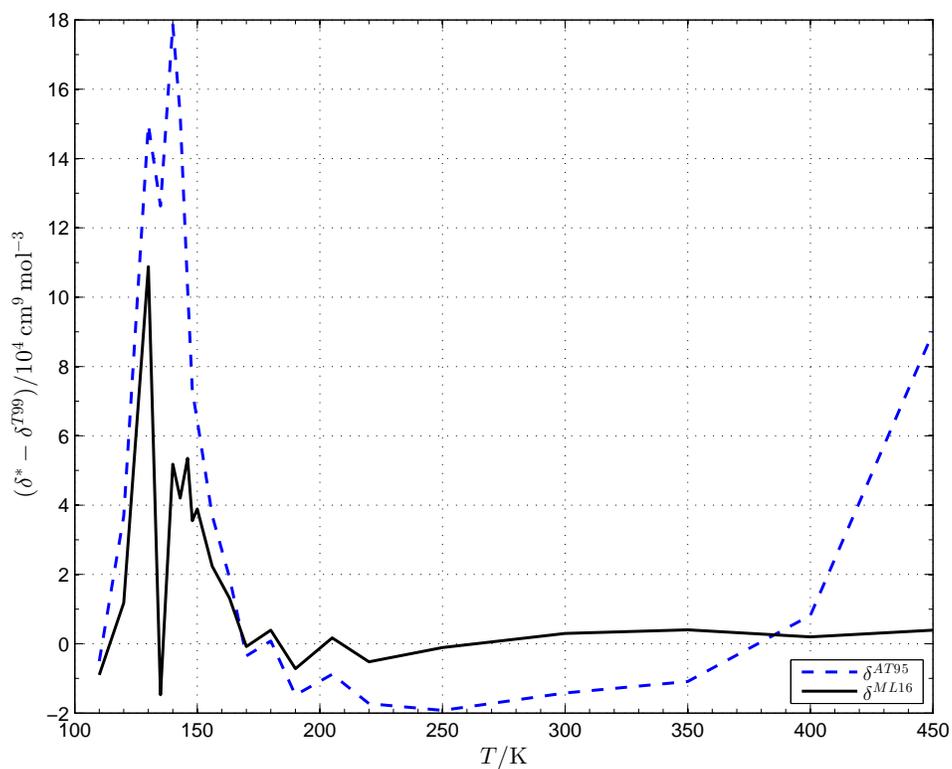


Figura 4.9. Diferencias absolutas $\delta^* - \delta^{T99}$.

4.5. Regresión lineal de coeficientes acústicos

En esta sección reportamos el ajuste de mínimos cuadrados de los datos acústicos de las tablas 4.1, 4.2 y 4.3. La figura 4.10 muestra el ajuste de la serie

$$\beta^*(T) = \sum_{j=j_{\text{mín}}}^{j_{\text{máx}}} \beta_j^* \hat{T}^j, \quad \hat{T} = T/T_r, \quad (4.18)$$

donde T_r es un valor de referencia, nuevamente el asterisco representa el origen del coeficiente acústico. Para los datos β^{AOB12} usamos el ajuste reportado en [15]. Vemos que las gráficas de β^{AT95} , β^{T99} , β^{ML16} , son indistinguibles mientras que la gráfica de β^{AOB12} se desvia un poco de las tres primeras conforme la temperatura disminuye. La bondad de cada ajuste se muestra por medio de la diferencia entre cada valor ajustado y el dato correspondiente, $\beta_{\text{ajuste}}^*(T_i) - \beta_{\text{dato}}^*(T_i)$ en la figura 4.11 donde se observa que los coeficientes β^{T99} y β^{AOB12} , tienen la mayor diferencia entre sus respectivos ajustes y datos por debajo de la temperatura crítica, en contraste con los coeficientes beta β^{AT95} y β^{ML16} , los cuales se ajustan muy bien a sus respectivos datos.

La figura 4.12 muestra el ajuste de la serie

$$\gamma^*(T) = \sum_{j=j_{\text{mín}}}^{j_{\text{máx}}} \gamma_j^* \hat{T}^j. \quad (4.19)$$

Las diferencias entre γ^{AT95} , γ^{T99} y γ^{ML16} , son apreciables pero están dentro del error promedio $\langle \Delta \gamma \rangle \sim 76 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$. La figura 4.13 muestra las diferencias entre datos y ajuste. La mayor diferencia $\gamma_{\text{ajuste}}^*(T_i) - \gamma_{\text{dato}}^*(T_i)$ está cerca de la temperatura crítica $T \sim 150 \text{ K}$ para γ^{AT95} , γ^{T99} y γ^{ML16} .

La figura 4.14 muestra el ajuste de la serie

$$\delta^*(T) = \sum_{j=j_{\text{mín}}}^{j_{\text{máx}}} \hat{T}^j. \quad (4.20)$$

Las gráficas de δ^{AT95} , δ^{T99} y δ^{ML16} , son similares pero es clara la mayor cercanía entre δ^{T99} y δ^{ML16} . Un resultado similar se obtiene para las diferencias entre datos y ajustes graficados en la figura 4.15, la cual muestra que las diferencias de δ^{T99} y δ^{ML16} , están dentro del error promedio $\langle \Delta \delta \rangle \sim 2,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^9 \text{ mol}^{-3}$.

Las figuras 4.10, 4.12 y 4.14 confirman que los coeficientes acústicos β^{ML16} , γ^{ML16} y δ^{ML16} son más cercanos a β^{T99} , γ^{T99} y δ^{T99} , respectivamente. Las figuras 4.11, 4.13 y 4.15 muestran que en general los coeficientes acústicos tienen un comportamiento poco regular por debajo de 200 K.

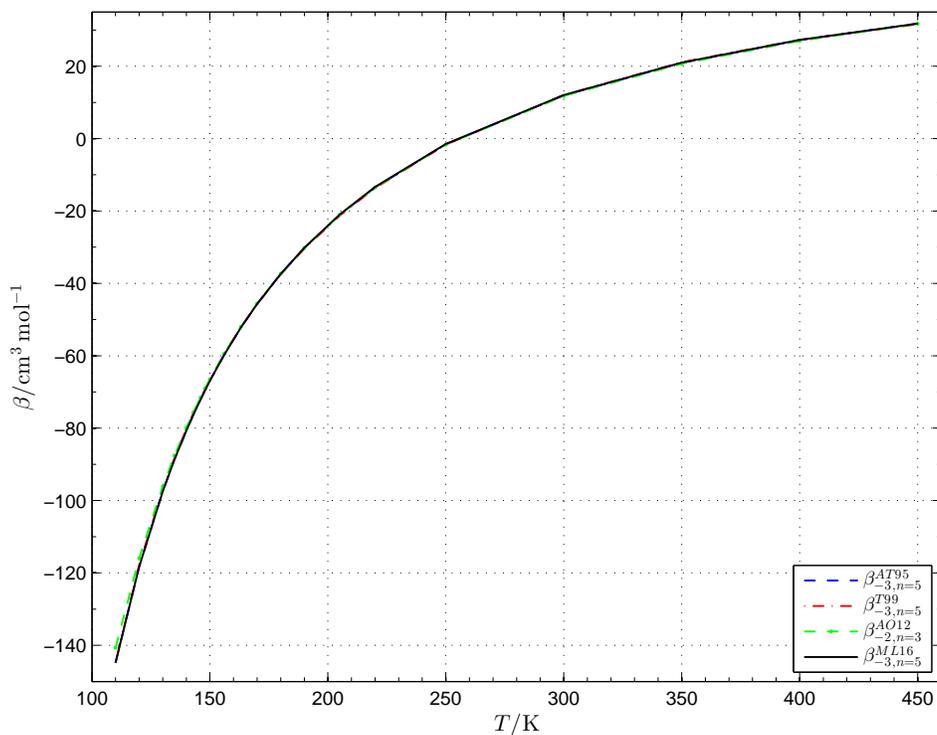


Figura 4.10. Ajuste de los datos β^* de la tabla 4.1.

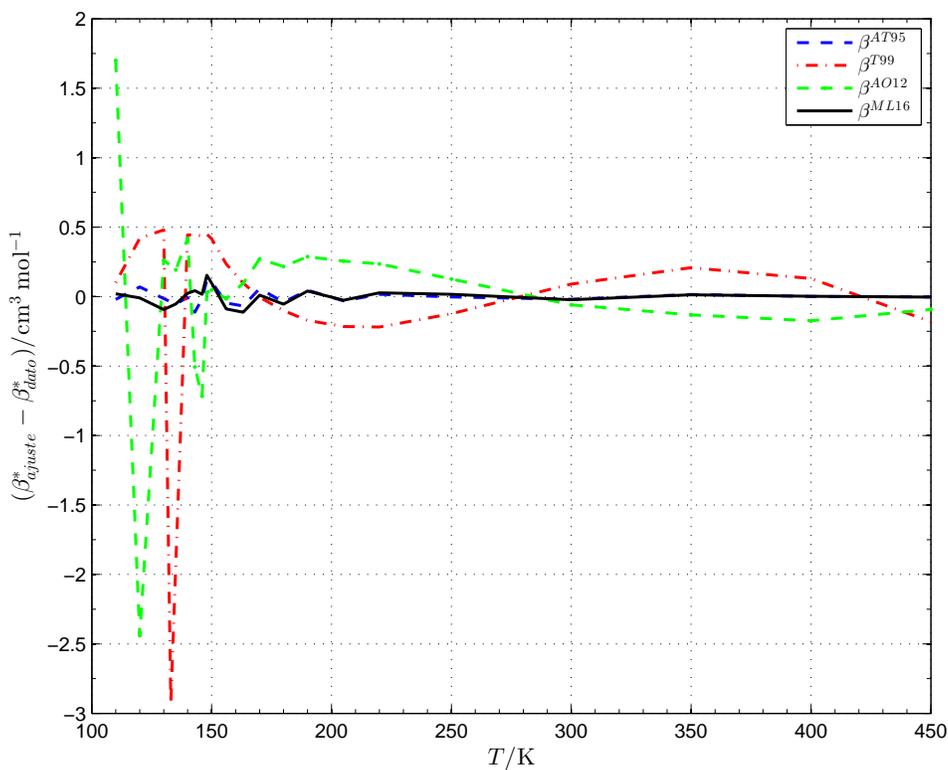


Figura 4.11. Diferencias $\beta^*_{ajuste} - \beta^*_{dato}$ entre ajuste y dato a una misma temperatura.

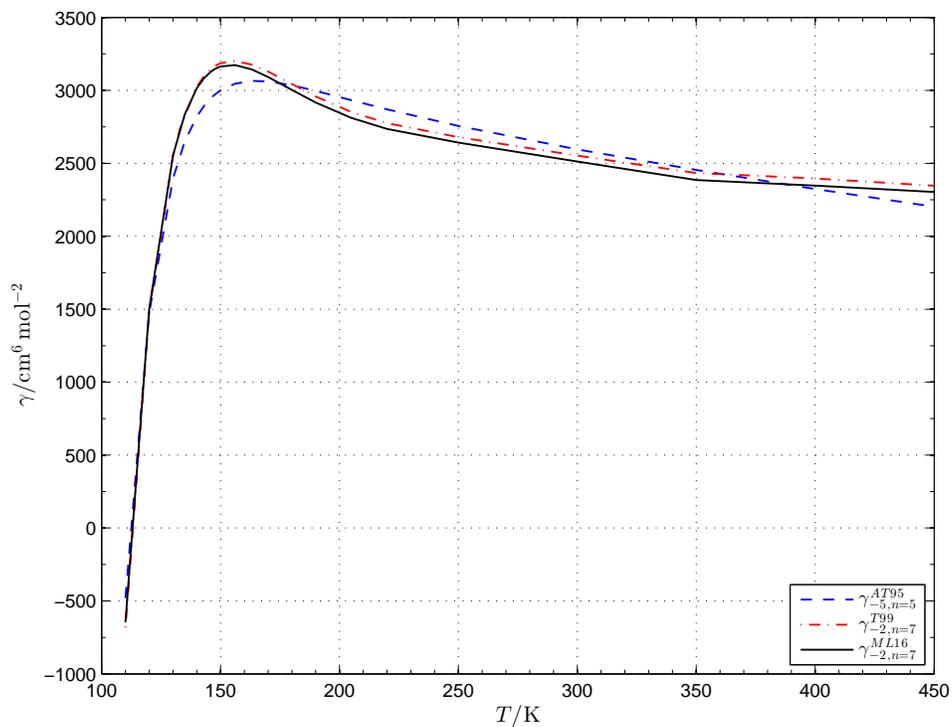


Figura 4.12. Ajuste de los datos γ^* de la tabla 4.1.

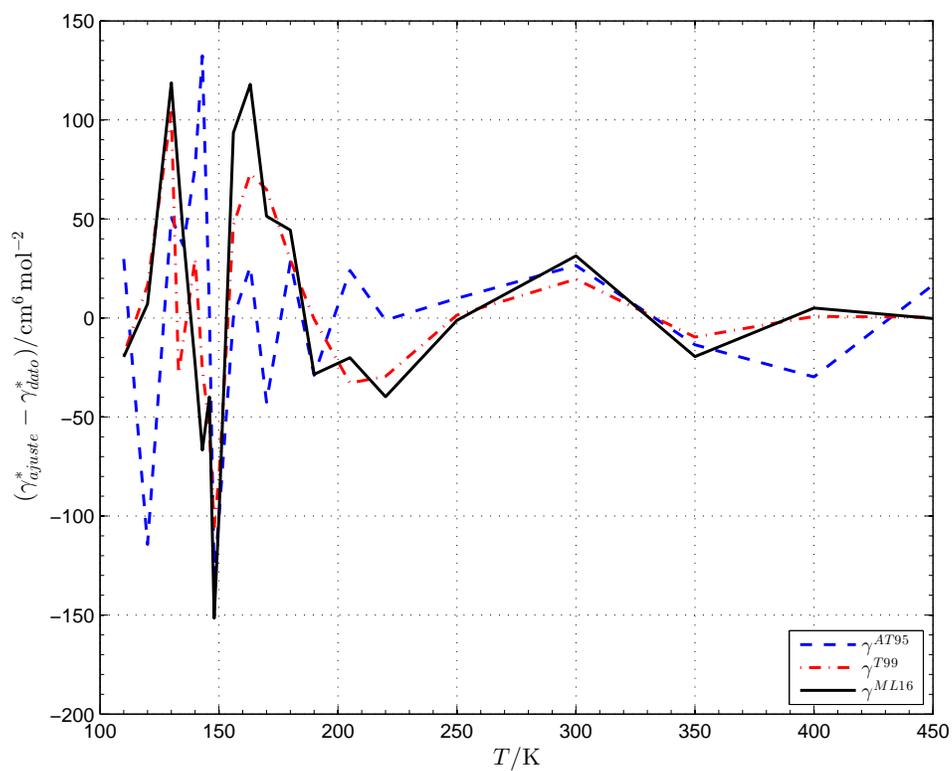


Figura 4.13. Diferencias $\gamma_{ajuste}^* - \gamma_{dato}^*$ entre ajuste y dato a una misma temperatura.

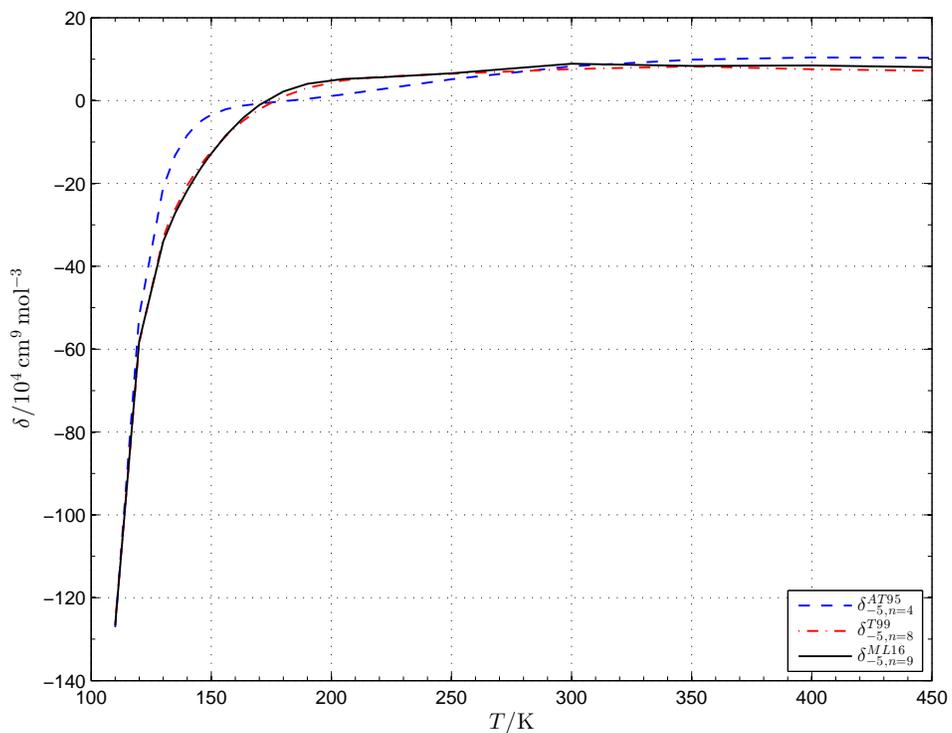


Figura 4.14. Ajustes de los datos δ^* de la tabla 4.3.

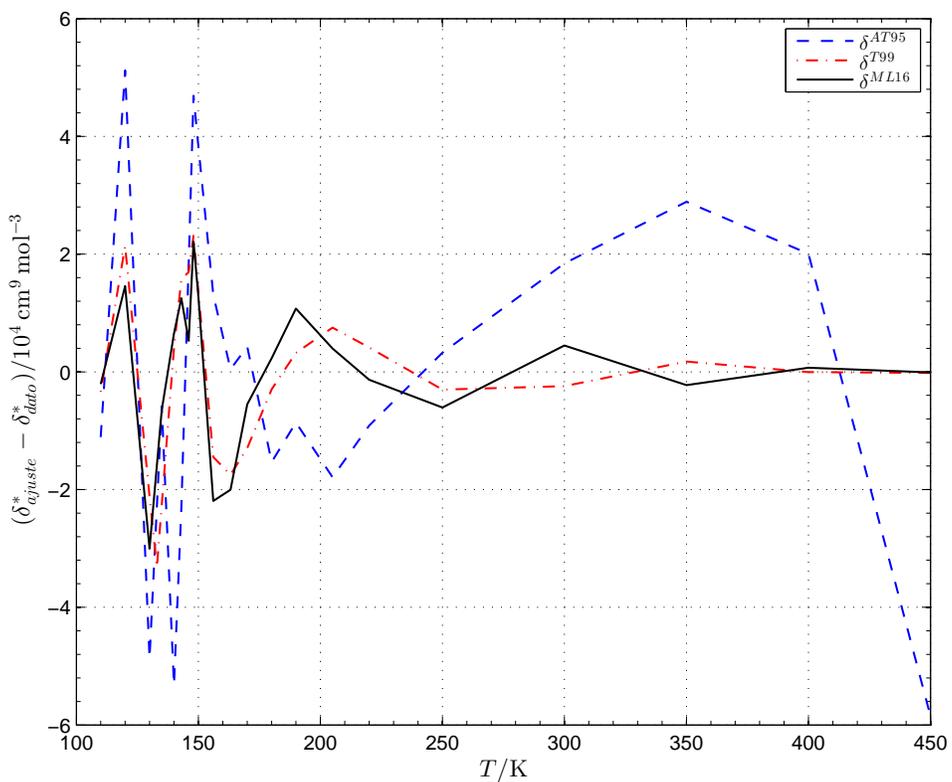


Figura 4.15. Diferencias $\delta_{ajuste}^* - \delta_{dato}^*$ entre ajuste y dato a una misma temperatura.

4.6. Comparación de coeficientes acústicos viriales calculados a partir de datos de velocidad del sonido u con cálculos de dinámica molecular

Algunos grupos han reportado coeficientes viriales ordinarios B, C, D, \dots, G , por medio series de potencias

$$Z_k = \sum_{j=1}^{j_{\text{máx}}} Z_{kj} \hat{T}^{z_j}, \quad \hat{T} = T/T_{zr}, \quad (4.21)$$

con coeficientes Z_{kj} ajustados por mínimos cuadrados de datos calculados por dinámica molecular, donde z_j son los exponentes y T_{zr} es un valor de referencia. De acuerdo a las ecuaciones (3.16)–(3.19) los coeficientes viriales acústicos están dados por

$$F_k = \frac{1}{C_0^2} [k^{-1} L_k Z_k + C_0 Q_k] \quad (4.22)$$

con el operador

$$L_k = \frac{d^2}{dx^2} + b_{1k} \frac{d}{dx} + b_{2k} .$$

La simplicidad de esta expresión puede ocultar una inestabilidad de F_k bajo pequeñas perturbaciones en los coeficientes Z_{kj} . Para plantear este problema consideremos la expresión

$$Z_k = \sum_{j=1}^{j_{\text{máx}}} Z_{kj} e^{z_j x}$$

y la descomposición de los coeficientes

$$Z_{kj} = Z_{kj}^0 + Z_{kj}^e$$

donde Z_{kj}^0 es el valor exacto y Z_{kj}^e el error. Esto da la expresión

$$Z_k = Z_k^0 + Z_k^e$$

con

$$Z_k^0 = \sum_{j=1}^{j_{\text{máx}}} Z_{kj}^0 e^{z_j x}, \quad Z_k^e = \sum_{j=1}^{j_{\text{máx}}} Z_{kj}^e e^{z_j x} .$$

y

$$L_k Z_k = L_k Z_k^0 + L_k Z_k^e .$$

En términos del polinomio característico

$$q_k(\lambda) = \lambda^2 + b_{1k}\lambda + b_{2k} \quad (4.23)$$

asociado al operador L_k obtenemos

$$L_k Z_k^e = \sum_{j=1}^{j_{\text{máx}}} Z_{kj}^e q_k(z_j) e^{z_j x} .$$

Esta expresión muestra que la contribución del término $Z_{kj}^e q_k(z_j) e^{z_j x}$ está determinada por la magnitud y signo algebraico de $q_k(z_j)$, los cuales dependen del intervalo de valores de los exponentes z_j . En lo siguiente utilizamos los exponentes $M99$, $J11$ y $W11$, para indicar que los coeficientes ordinarios se reportan en las referencias [16], [10] y [9], respectivamente. En el caso de coeficientes acústicos los exponentes $J11$ y $W11$ indican que se derivan a partir de los coeficientes ordinarios reportados en las referencias [10] y [9], respectivamente.

En las referencias [16], [10] y [9], se reportan las expresiones

$$B_k^{M99} = \sum_{j=0}^{11} B_{k,j} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^j \quad T_0 = 273,15 \text{ K} , \quad (4.24)$$

$$B_k^{J11} = \sum_{j=-9}^3 c_{k,j} T^{*j} + c_{k,0,5} \sqrt{T^*} + \frac{c_{k,-0,5}}{\sqrt{T^*}} , \quad T^* = \frac{T}{1000 \text{ K}} , \quad (4.25)$$

$$B_k^{W11} = \sum_{j=-10}^3 B_{k,j} \left(\frac{T}{T_0} \right)^j , \quad T_0 = 273,15 \text{ K} . \quad (4.26)$$

donde los exponentes z_j toman los valores

$$z_j = -11, -9, \dots, -2, -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1, 2, 3 .$$

La Figura 4.16a muestra las gráficas de $q_{k=1}$, $q_{k=2}$, $q_{k=3}$. La figura 4.16b muestra que $q_{k=1}$ es menor que 1 sólo para $z_j = -1, -1/2$, fuera de este pequeño intervalo de exponentes tenemos

$$q_k(\lambda) > 1 , \quad (4.27)$$

y cada $q_k(\lambda)$ crece conforme $\lambda \rightarrow -11$. Por ejemplo, tenemos $q_{k=1}(-10) \sim 80$. Esto implica que la contribución del error $Z_{kj}^e q_k(z_j) e^{z_j x}$ puede incrementarse significativamente. Este resultado ilustra el hecho señalado en varias referencias que la diferenciación es una operación que puede ser inestable bajo perturbaciones de los datos. En el caso de exponentes negativos como $z_j = -10$ el incremento del error $Z_{kj}^e q_k(z_j)$ se compensa con \hat{T}^{z_j} para valores crecientes de la temperatura T ya que tenemos

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Z_{kj}^e q_k(z_j) \hat{T}^{z_j} = 0 , \quad (4.28)$$

por lo que podemos esperar que *el problema de inestabilidad se manifieste principalmente a bajas temperaturas*, como lo muestran los resultados reportados abajo.

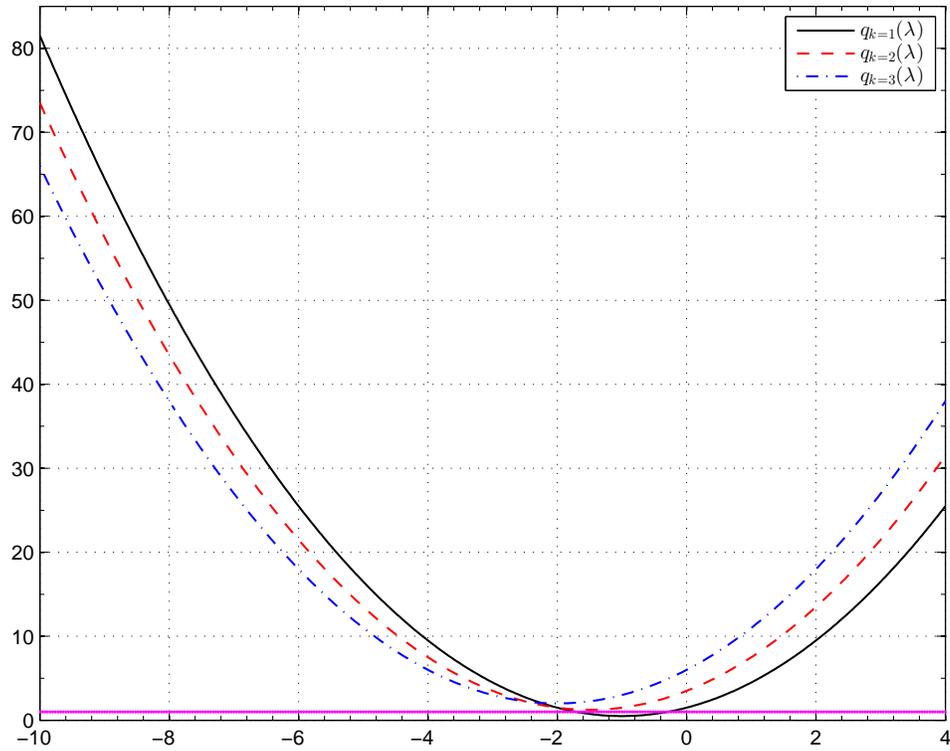


Figura 4.16a. Polinomios característicos $q_k(\lambda)$.

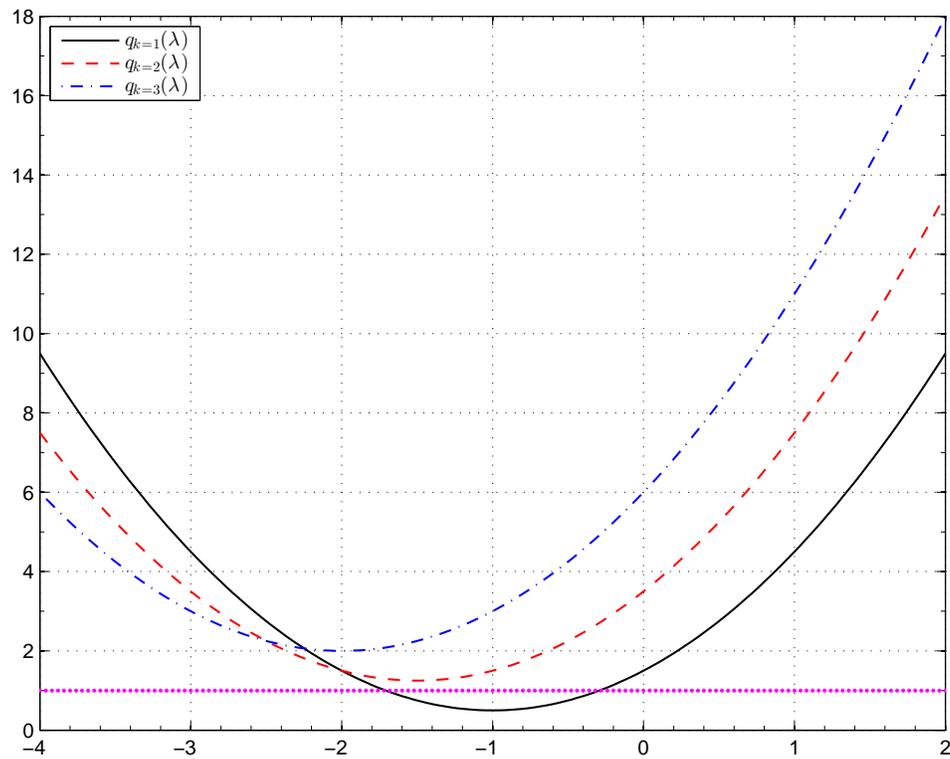


Figura 4.16b. Ampliación de polinomios característicos en la figura 4.16a.

Consideremos los coeficientes acústicos β^{J11} y β^{W11} calculados con los coeficientes ordinarios de Jager B_k^{J11} (4.25) y Wiebke B_k^{W11} (4.26), respectivamente. La figura 4.17 muestra una excelente proximidad entre las gráficas de β^{W11} , β^{J11} y β^{ML16} . La figura 4.18 muestra que la diferencia $\beta^{J11} - \beta^{ML16}$ está dentro del error promedio $\langle \Delta\beta \rangle = 0,08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. En contraste, β^{W11} tiene una separación casi constante con $|\beta^{W11} - \beta^{ML16}| \geq 0,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ muy por arriba del error promedio $\langle \Delta\beta \rangle$, lo que puede atribuirse al error en β^{W11} y a la inestabilidad descrita arriba. En efecto, la figura 4.18b muestra que la diferencia $|B^{W11} - B^{J11}|$ crece de 0.05 a 0.37 conforme T aumenta pero la figura 4.17 muestra que la diferencia $|L_1 B^{J11} - L_1 B^{W11}|$ (proporcional a $|\beta^{J11} - \beta^{W11}|$) tiene un valor casi creciente y por arriba de 0.4. En este caso la disminución de \hat{T}^{z_j} para $z_j \leq -2$ conforme T crece, no ayuda en el cálculo de β^{W11} .

Las diferencias en los coeficientes γ^{W11} , γ^{J11} y γ^{ML16} , es más evidente en la Figura 4.19. La diferencias $\gamma^{J11} - \gamma^{ML16}$ y $\gamma^{W11} - \gamma^{ML16}$, reportadas en la figura 4.20 son mayores entre 110 K y 150 K, lo que puede atribuirse en parte al problema de inestabilidad descrito arriba. A partir de 150 K las diferencias están aproximadamente dentro del error promedio $\langle \Delta\gamma \rangle = 76 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ y tienden a disminuir conforme la temperatura aumenta, lo que puede atribuirse al decremento de \hat{T}^{z_j} conforme T aumenta para $z_j \leq -2$.

Los coeficientes δ^{W11} , δ^{J11} y δ^{ML16} , también exhibe una buena cercanía en la Figura 4.21. La figura 4.22 muestra las diferencias $\delta^{J11} - \delta^{ML16}$ y $\delta^{W11} - \delta^{ML16}$. Vemos que la mayor diferencia $\delta^{J11} - \delta^{ML16}$ está por debajo de 150 K, a partir de esta temperatura las diferencias coinciden y son casi constantes dentro del error promedio $\langle \Delta\delta \rangle = 2.85 \cdot 10^4 \text{ cm}^9 \text{ mol}^{-3}$ de los datos δ^{ML16} .

La expresión (4.22) muestra que es posible obtener información acústica a partir de coeficientes viriales ordinarios obtenidos a partir de cálculos de dinámica molecular, sin embargo los resultados presentados en este trabajo sugieren que esta información acústica no es tan confiable para la región por debajo de 200 K. Pero afirmamos que el cálculo de coeficientes acústicos a partir de coeficientes ordinarios obtenidos de dinámica molecular es una forma alternativa de comprobar la consistencia de cálculos de dinámica molecular.

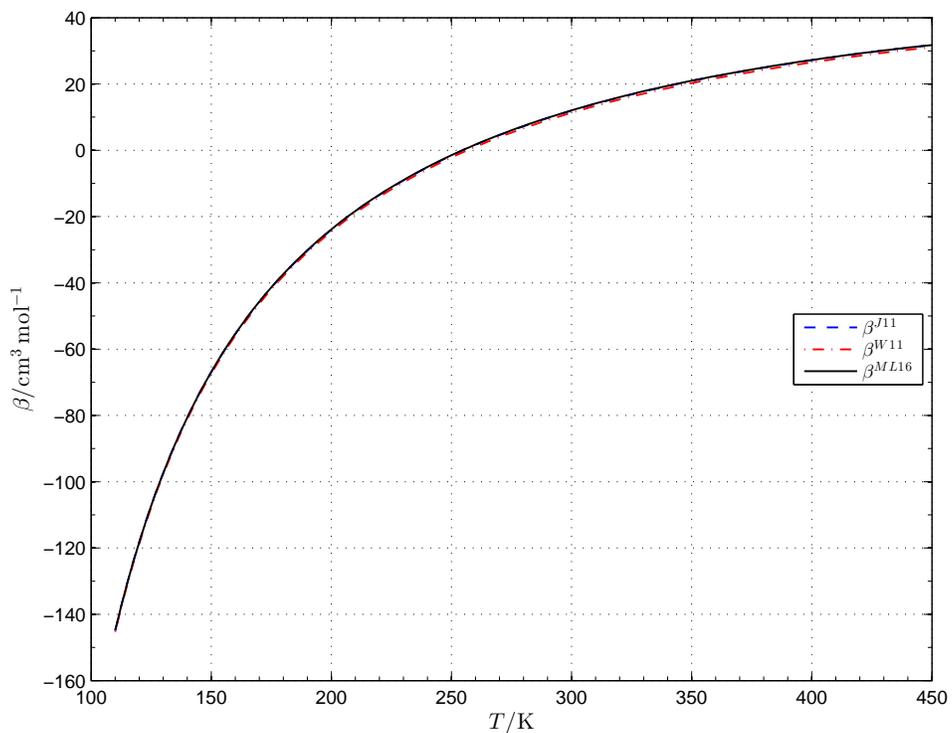


Figura 4.17. Coeficientes acústicos β generados por dinámica molecular y datos β^{ML16}

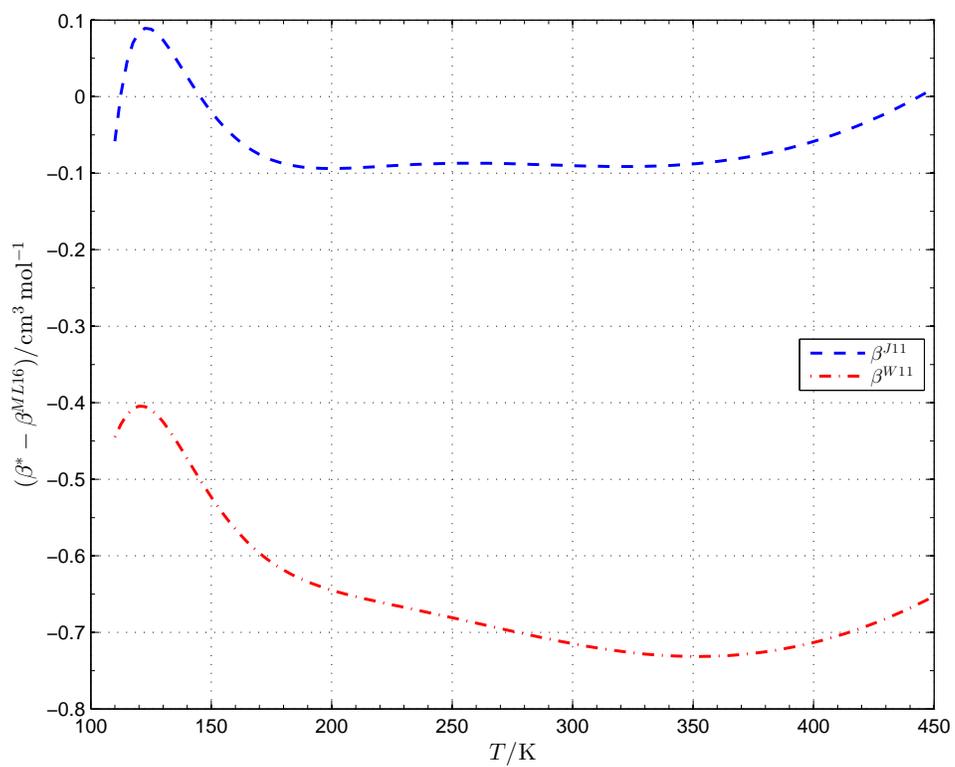


Figura 4.18. Diferencias $\beta^* - \beta^{ML16}$ entre cálculos de dinámica molecular y β^{ML16} .

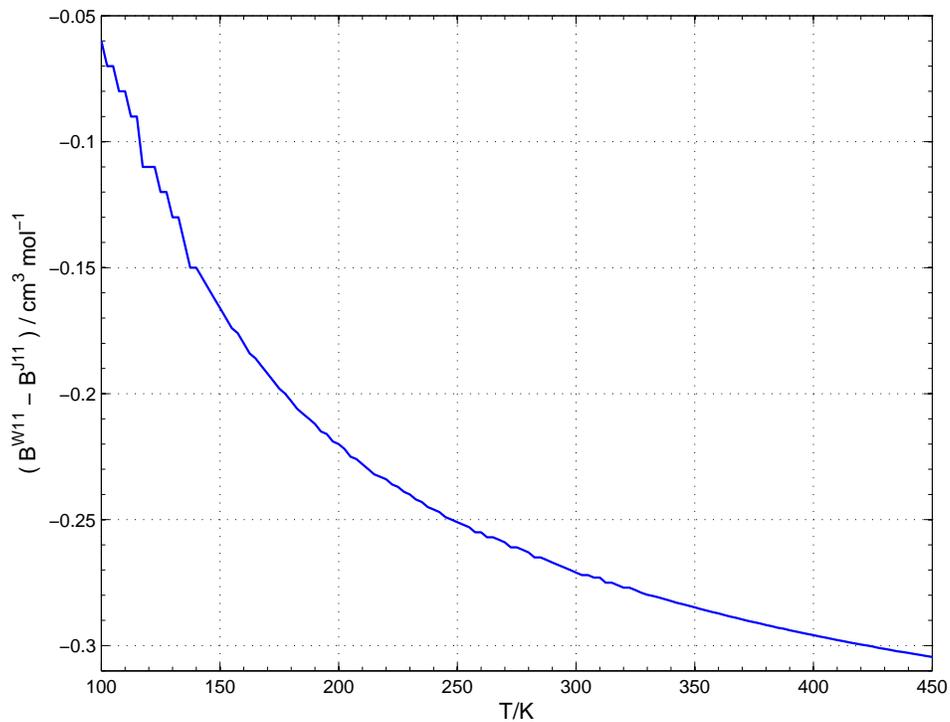


Figura 4.18b. Diferencia $B^{W11} - B^{ML16}$ entre coeficientes ordinarios de Wiebke B^{W11} y Jager B^{J11} .

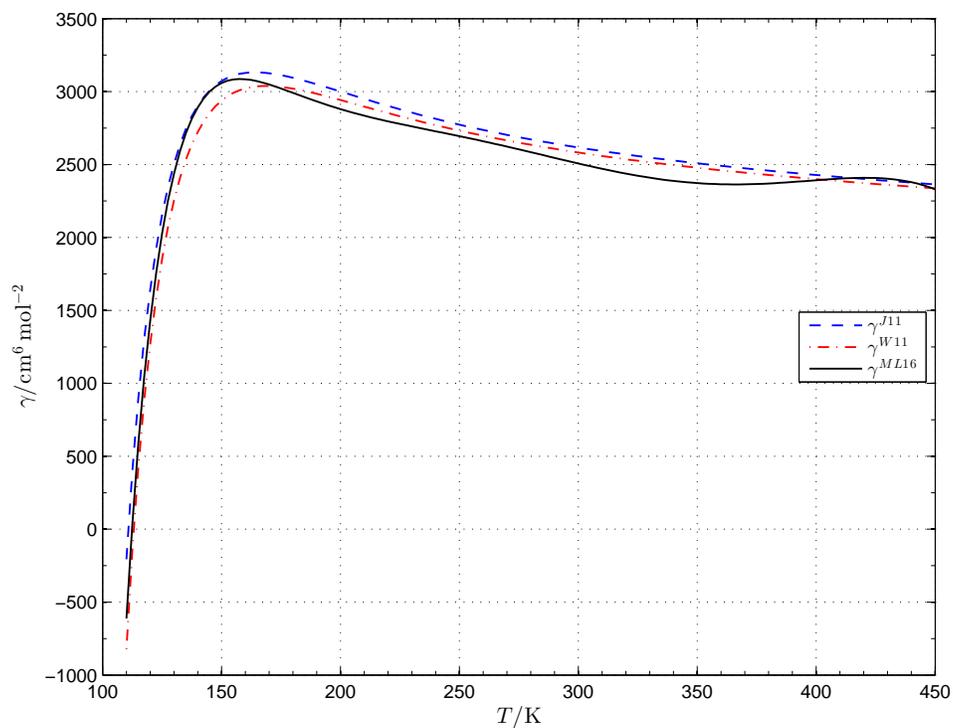


Figura 4.19. Coeficientes acústicos γ dados por dinámica molecular y datos γ^{ML16} .

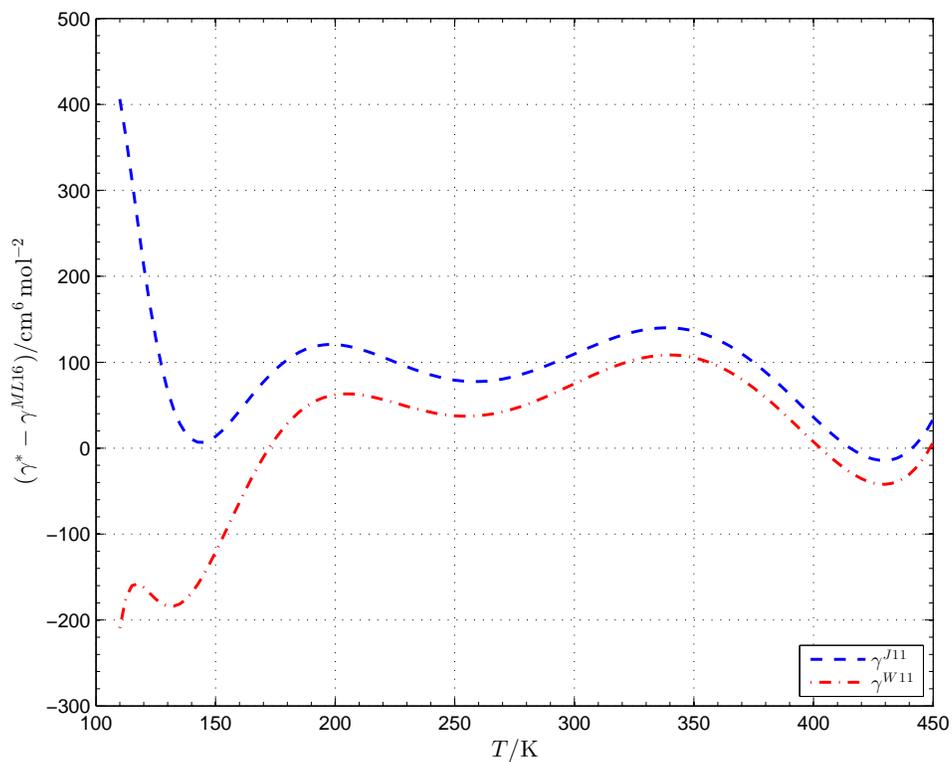


Figura 4.20. Diferencias $\gamma^* - \gamma^{ML16}$ entre coeficientes de la figura 4.19.

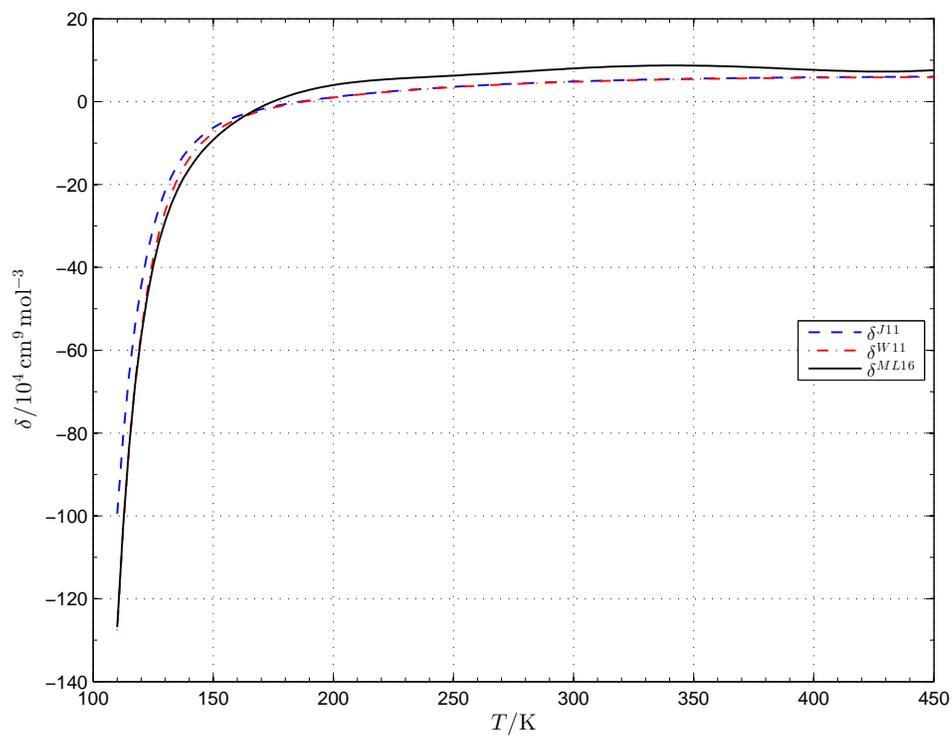


Figura 4.21. Coeficientes acústicos δ dados por dinámica molecular y datos δ^{ML16} .

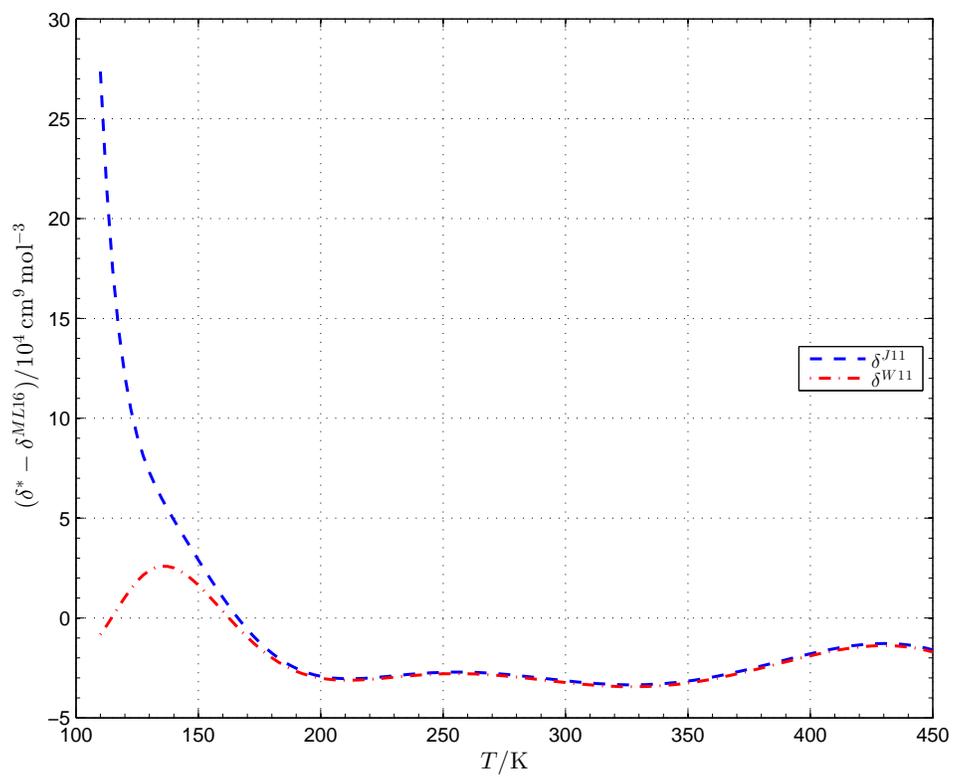


Figura 4.22. Diferencias $\delta^* - \delta^{ML16}$ entre coeficientes acústicos de la figura 4.21.

Capítulo 5

Estimación de coeficientes viriales ordinarios

En este capítulo consideramos el cálculo analítico de los coeficientes viriales ordinarios B , C y D para el argón. En la sección 5.1 damos un resumen de coeficientes reportados en la literatura. En la sección 5.2 damos las expresiones analíticas de los coeficientes ordinarios obtenidas a partir de los coeficientes viriales acústicos reportados en el capítulo 4. Estas expresiones permiten separar las contribuciones de las condiciones iniciales y de los coeficientes viriales acústicos. La sección 5.3 está dedicada a reportar los coeficientes ordinarios calculados con diferentes condiciones iniciales y coeficientes acústicos entre 110 K y 450 K. Los resultados muestran que en la región de bajas temperaturas el resultado depende críticamente de las condiciones iniciales y por arriba de la temperatura crítica los resultados dependen principalmente de la información acústica. Estos resultados son confirmados en la sección 5.4 donde estudiamos la forma en que se propagan los errores en condiciones iniciales y coeficientes acústicos.

5.1. Coeficientes reportados en la literatura

En esta sección reportamos cálculos de los coeficientes viriales ordinarios B , C , D , publicados en la literatura. Pocas referencias han publicado información de las derivadas de los coeficientes ordinarios. Reportamos las derivadas adimensionales

$$\begin{aligned} T \frac{dV_k}{dT} &= \frac{dV_k}{dx} \quad (x = \ln T/T_r) \\ T^2 \frac{d^2V_k}{dT^2} &= \frac{d^2V_k}{dx^2} - \frac{dV_k}{dx} \end{aligned} \quad (5.1)$$

ya que permiten apreciar diferencias entre diferentes cálculos y definen tanto las condiciones iniciales como el término de forzamiento Q_k (3.16) en el cálculo de C y D .

La figura 5.1 muestra gráficas de B obtenidas con cálculos de dinámica molecular [9, 10, 16, 17] y datos experimentales [4, 12]. Las figuras 5.2 y 5.3, muestran las derivadas de expresiones analíticas

de B (4.24), (4.25) y (4.26), reportadas en el capítulo 4. Las derivadas muestran claramente cómo el cálculo de Mass [16] se aleja de los otros cálculos. Hay una buena concordancia entre los valores de Wiebke [9], Jager [10] y Tegeler et al. [4]. Sin embargo, debemos ser cautos con estos resultados dado que la figura 4.18 muestra que la diferencia entre los coeficientes de Wiebke B^{W11} y Jager B^{J11} se amplifica en los coeficientes acústicos correspondientes β^{W11} y β^{J11} , por la acción del operador $L_{k=1}$.

El tercer coeficiente virial C ha sido reportado en numerosas referencias por dar un camino para estudiar los potenciales de interacción por comparación con datos experimentales $p\rho T$. La figura 5.4 muestra las diferencias entre cálculos teóricos y experimentales. Estas diferencias son más evidentes en las figuras 5.5 y 5.6, donde damos las gráficas de las derivadas (5.1) obtenidas de las expresiones analíticas reportadas en las referencias [4], [9], [10], [16] y [17].

Hay pocas referencias que reportan valores del cuarto coeficiente virial D del Argón por su mayor sensibilidad a potenciales de interacción y a la precisión de datos experimentales. Las figuras 5.7 y 5.8 muestran una mayor proximidad entre los cálculos teóricos de Jager [10] y Wiebke [9], mientras que la ecuación de estado de Tegeler et al. (4.6) da valores cercanos a los teóricos a partir de los 300 K. Debemos decir que en la referencia [4] no se menciona la posibilidad de usar la ecuación de estado α (4.6) para obtener valores de los coeficientes ordinarios D y acústico δ .

La magnitud de las diferencias en los coeficientes C , D , y sus derivadas por debajo de la temperatura crítica T_c , muestra que no tenemos valores confiables de las condiciones iniciales (3.23) de C y D en $T = 110$ K, por lo que reportaremos el cálculo de coeficientes viriales ordinarios con condiciones iniciales de las referencias [4], [9] y [10], en las secciones siguientes.

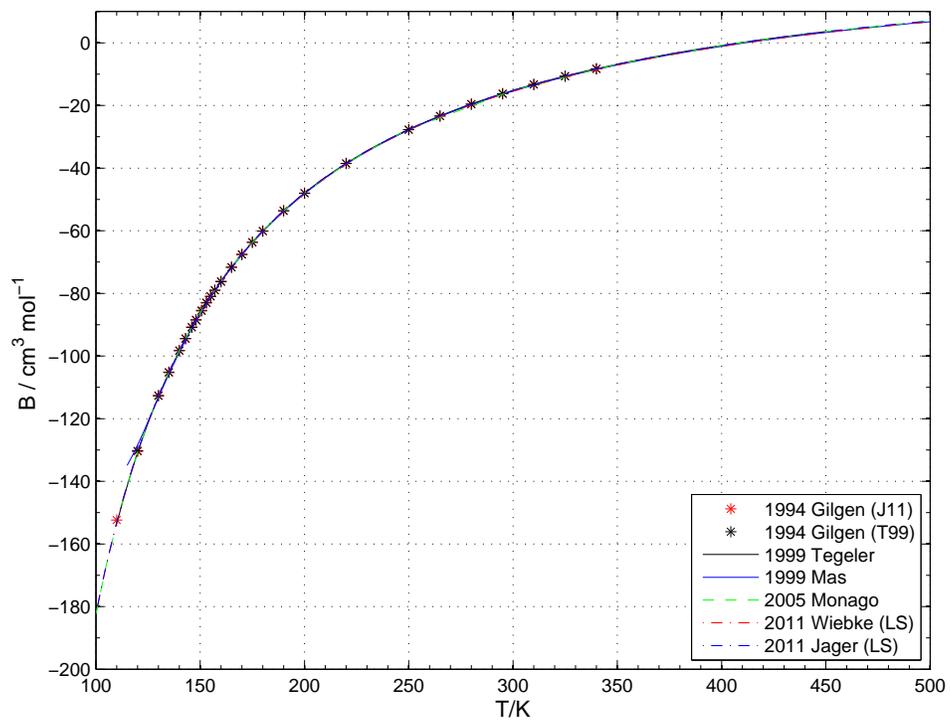


Figura 5.1. Segundo coeficiente virial B .

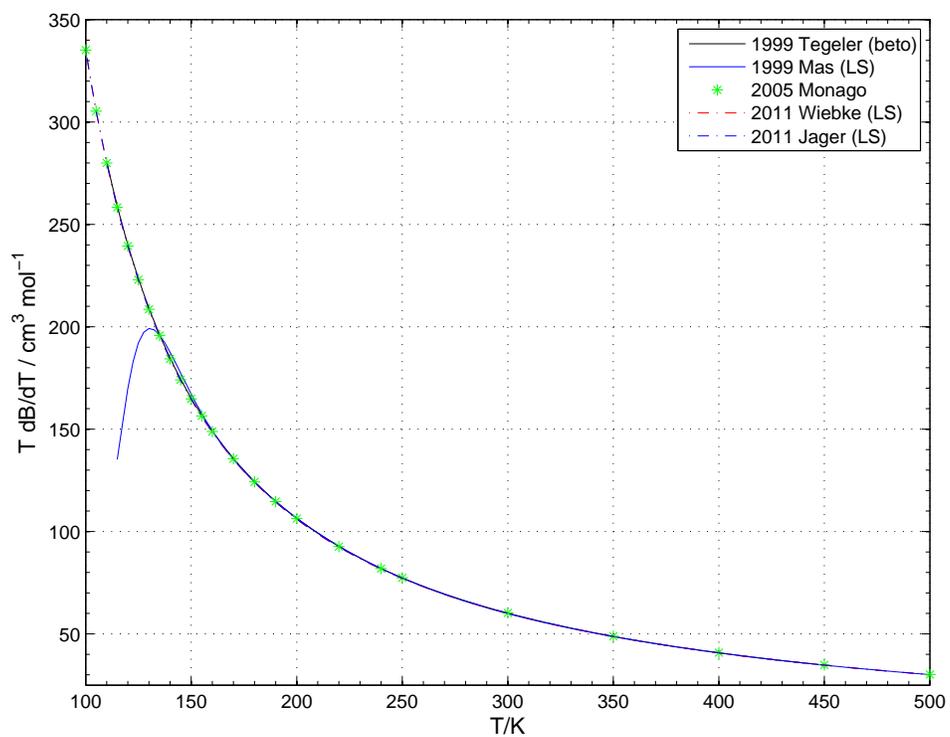


Figura 5.2. Primera derivada adimensional de B .

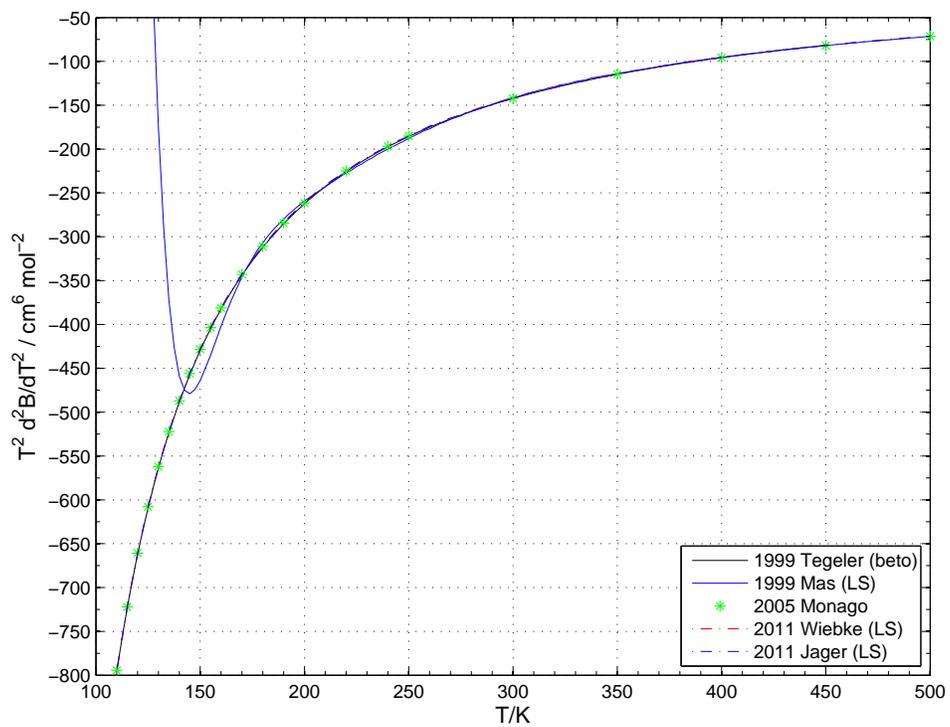


Figura 5.3. Segunda derivada adimensional de B .

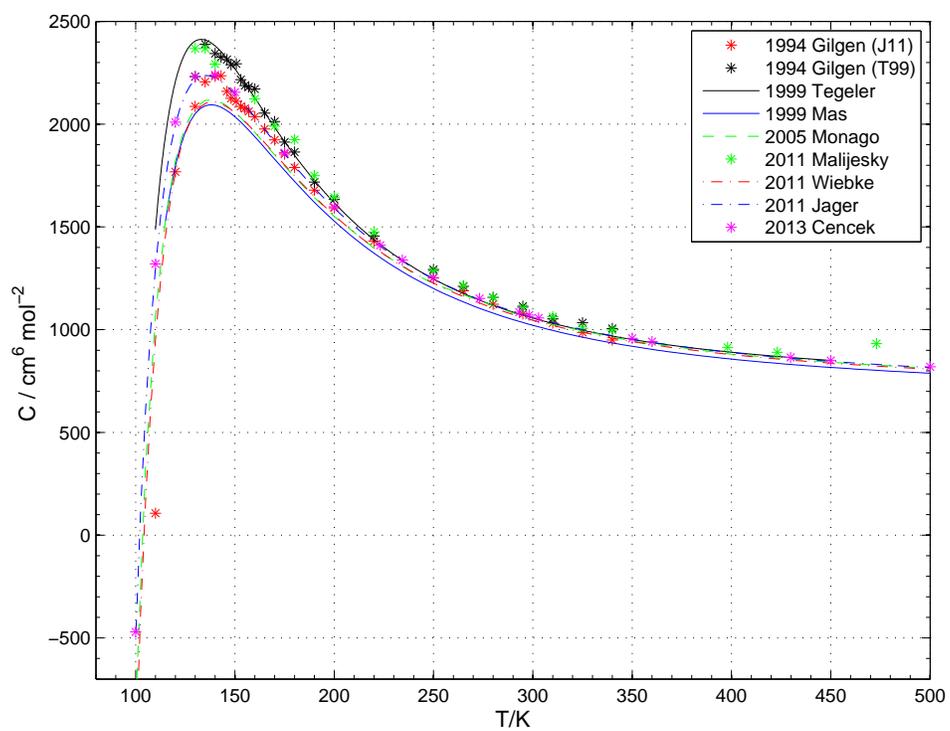


Figura 5.4. Tercer coeficiente virial C .

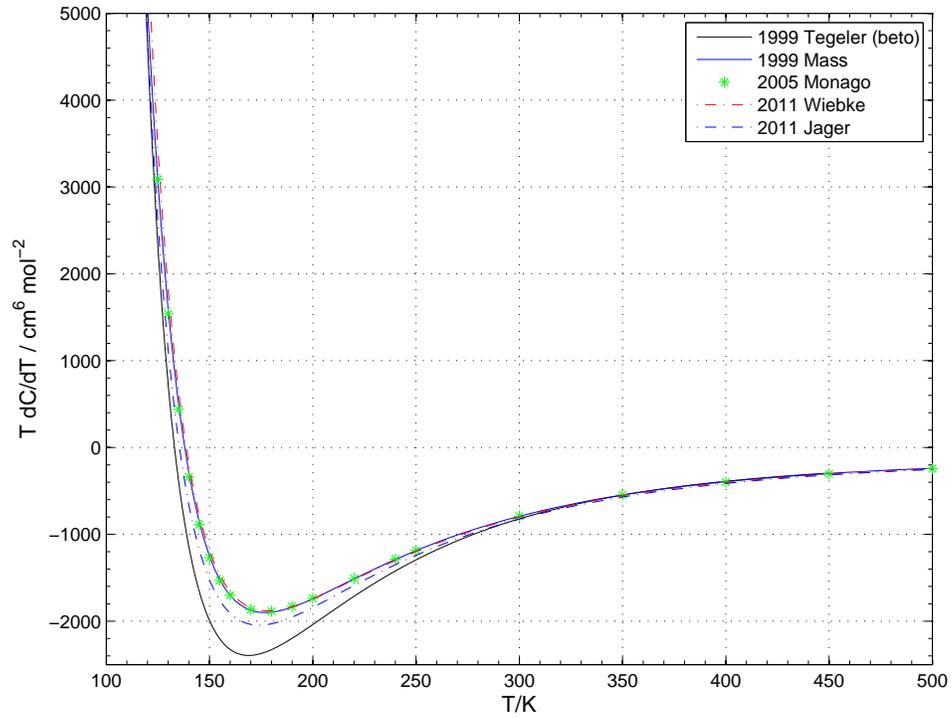


Figura 5.5. Primera derivada adimensional de C .

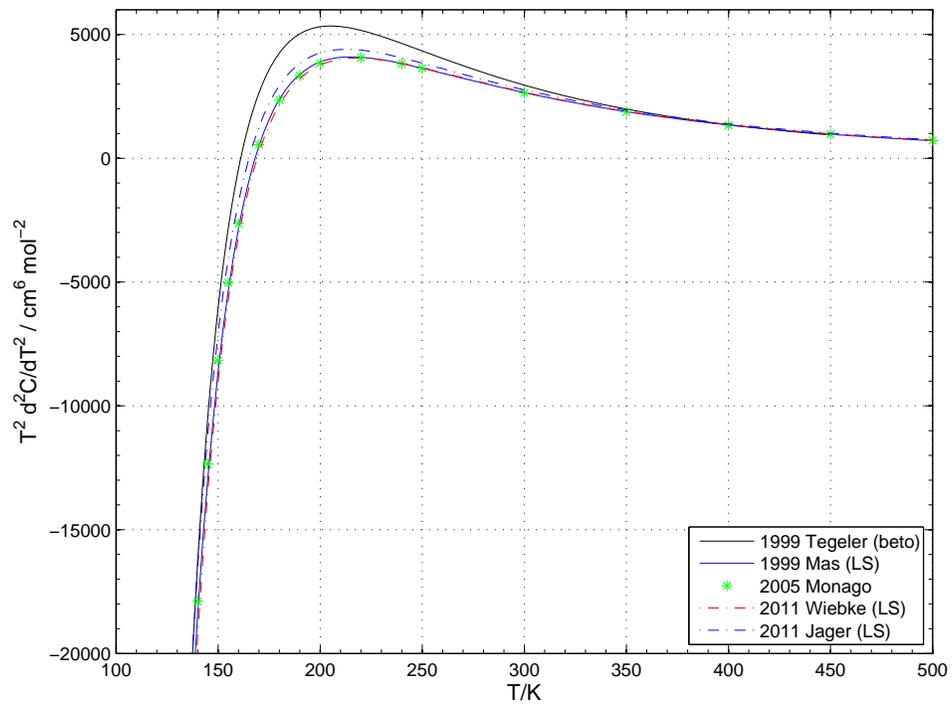


Figura 5.6. Segunda derivada adimensional de C .

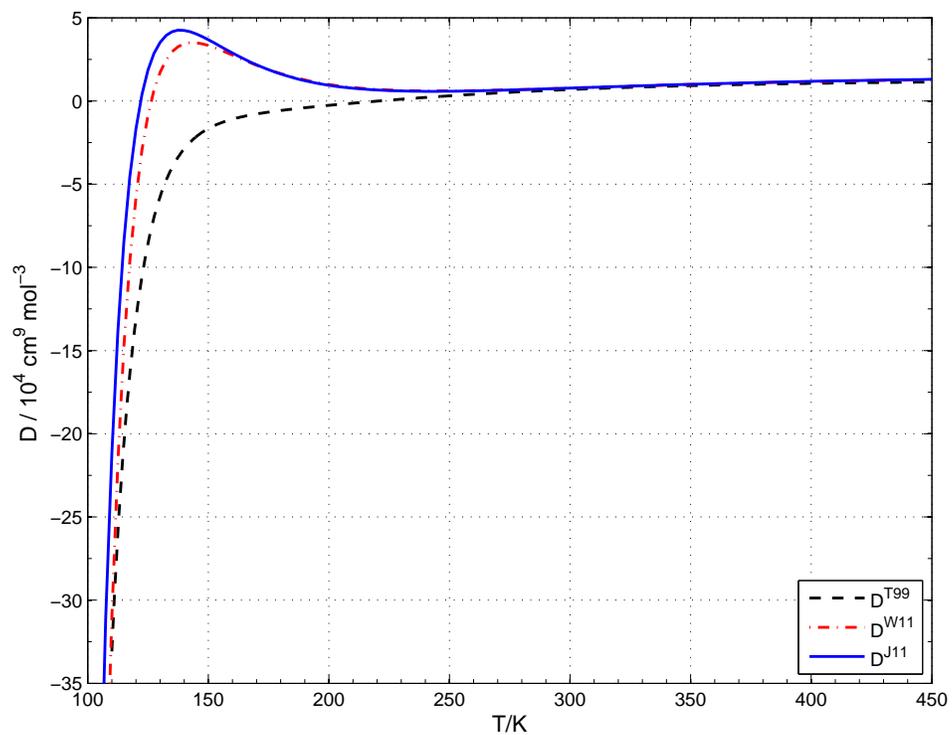


Figura 5.7. Cuarto coeficiente virial D .

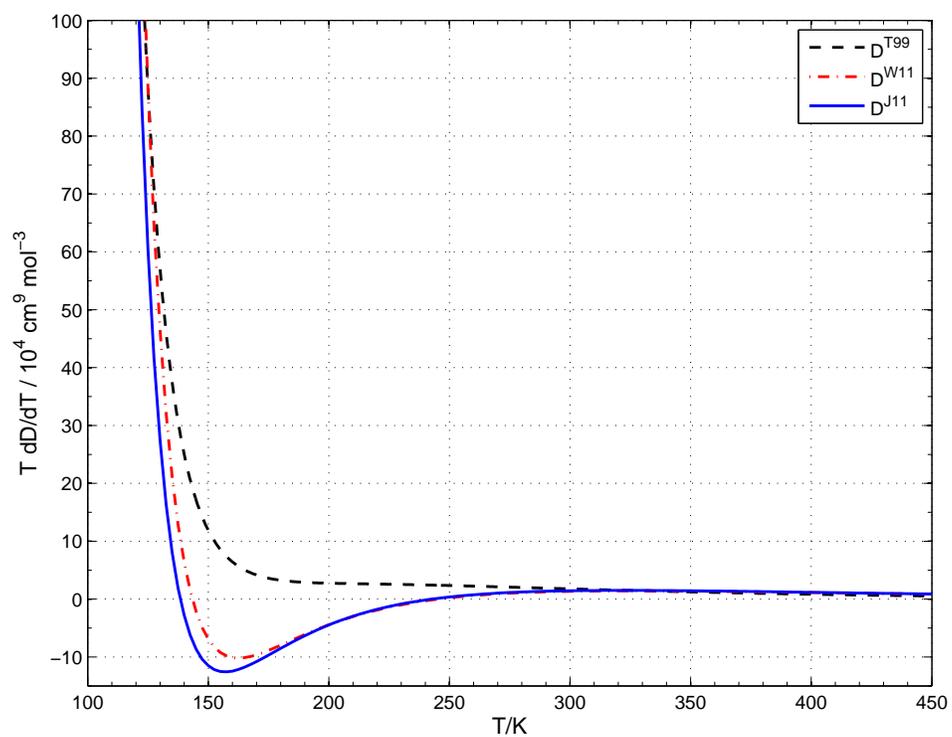


Figura 5.8. Primera derivada adimensional de D .

5.2. Cálculo analítico de coeficientes viriales ordinarios

En el capítulo 2, usamos las variables $\hat{T} = T/T_r$, $x = \ln \hat{T}$ y $\hat{\rho} = \rho/\rho_r$, donde T_r y ρ_r son valores de referencia, para obtener las relaciones entre los coeficientes de los desarrollos viriales (3.6)–(3.7) de Z , C_v y F . En el caso del argón tenemos

$$C_0 = 3/2, F_0 = \gamma_0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{C_p}{C_v} = 5/3 .$$

Para obtener los coeficientes Z_k y C_k calculamos las variables intermedias

$$\mathcal{B}_k = (1+k) Z_k - F_k, \quad \mathcal{D}_k = Z_k + \dot{Z}_k \quad \left(\dot{Z}_k \equiv dZ_k/dx \right),$$

$$Q_k = \sum_{m=1}^{k-1} (\mathcal{D}_m \mathcal{D}_{k-m} + C_{vm} \mathcal{B}_{k-m}) \quad \text{para } k \geq 2, \quad Q_{k=1} \equiv 0, \quad (5.2)$$

$$G_k = C_0^2 F_k - C_0 Q_k, \quad (5.3)$$

con las cuales obtenemos el lado derecho de la ecuación

$$L_k Z_k = \ddot{Z}_k + b_{1k} \dot{Z}_k + b_{2k} Z_k = k G_k \quad (5.4)$$

donde definimos $\ddot{Z}_k \equiv d^2 Z_k/dx^2$ y los coeficientes $b_{1k} = 1 + 2kC_0$, $b_{2k} = kC_0 [(1+k)C_0 + 2]$ son constantes para el argón. Usamos las condiciones iniciales

$$Z_k(T_{\min}) = Z_k^{\min}, \quad \dot{Z}_k(T_{\min}) = \dot{Z}_k^{\min}. \quad (5.5)$$

para obtener una única solución Z_k en el intervalo $x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$ con cotas

$$x_{\min} = \ln T_{\min}/T_r, \quad x_{\max} = \ln T_{\max}/T_r,$$

determinadas por el intervalo de temperaturas $[T_{\min}, T_{\max}]$ sobre el cual se especifican los coeficientes acústicos F_k . Habiendo calculado Z_k obtenemos los coeficientes

$$C_k = C_0 \left\{ 2\dot{Z}_k + [(1+k)C_0 + 2] Z_k \right\} - G_k.$$

La ecuación (5.4) tiene la solución

$$Z_k = Z_{hk} + Z_{pk} \quad (5.6)$$

donde Z_{hk} es solución general de la ecuación homogénea

$$\ddot{Z}_{hk} + b_{1k} \dot{Z}_{hk} + b_{2k} Z_{hk} = 0$$

y Z_{pk} es una solución particular de la ecuación

$$\ddot{Z}_{pk} + b_{1k} \dot{Z}_{pk} + b_{2k} Z_{pk} = kG_k. \quad (5.7)$$

Tenemos

$$Z_{hk} = c_{1k} \exp(r_k^+ x) + c_{2k} \exp(r_k^- x) \quad (5.8)$$

donde

$$r_k^\pm = -\frac{b_{1k}}{2} \pm i \frac{\sqrt{-\Delta_k}}{2} \quad \text{con } \Delta_k = 1 - 4kC_0(1 + C_0), \quad i^2 = -1,$$

son las raíces del polinomio característico $q_k(r) = r^2 + b_{1k}r + b_{2k}$, para el argón tenemos $\Delta_k < 0$. Para obtener una solución particular Z_{pk} usamos los coeficientes acústicos obtenidos por regresión lineal de datos experimentales

$$F_k = \sum_{j=1}^{j_k^F} F_{kj} \hat{T}^{f_{kj}} \quad , \quad \hat{T}^{f_{kj}} = \exp(f_{kj} x) \quad .$$

El producto de series en Q_k (5.2) da una nueva serie que nos lleva a una G_{kj} (5.3) de la forma

$$G_k = \sum_{j=1}^{j_k^G} G_{kj} \hat{T}^{g_{kj}} \quad , \quad \hat{T}^{g_{kj}} = \exp(g_{kj} x) \quad , \quad \text{for } k \geq 1 \quad .$$

Sustituyendo la expresión

$$Z_{pk} = \sum_{j=1}^{j_{Gk}} Z_{pkj} \hat{T}^{g_{kj}} \quad . \quad (5.9)$$

en la ecuación inhomogénea (5.7) obtenemos los coeficientes

$$Z_{pkj} = \frac{k G_{kj}}{q_k(g_{kj})} \quad . \quad (5.10)$$

Usando las condiciones iniciales obtenemos las constantes de integración

$$\begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(r_k^+ x) & \exp(r_k^- x) \\ r_k^+ \exp(r_k^+ x) & r_k^- \exp(r_k^- x) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} Z_k^{\text{mín}} - Z_{pk}(x_{\text{mín}}) \\ \dot{Z}_k^{\text{mín}} - \dot{Z}_{pk}(x_{\text{mín}}) \end{pmatrix} \quad .$$

Los cálculos fueron programados en FORTRAN con aritmética compleja para k arbitraria.

La ecuación (5.4) para cada Z_k es la ecuación de un oscilador armónico amortiguado y forzado con término de forzamiento kG_{kj} . El periodo $T_{kp} = T_r \exp(4\pi/\sqrt{-\Delta_k})$ de la parte armónica es grande para el intervalo de temperaturas experimentales. Por ejemplo tenemos $T_{kp} = 2,0 \times 10^6$ K con $k = 1$, $T_r = 280$ K. El factor exponencial toma los valores

$$e^{-b_{1k}/2} = \hat{T}^{-1}, \quad \hat{T}^{-3/2}, \quad \hat{T}^{-2},$$

para $k = 1, 2, 3$, respectivamente. Esto implica que el término Z_{hk} y, en consecuencia, las condiciones iniciales, son importantes sólo a bajas temperaturas. El valor de Z_k estará dominado por el término de forzamiento kG_{kj} conforme T aumenta. Esto es ilustrado en la figura 5.9 con las gráficas de Z_{hk} , Z_{pk} y Z_k para $k = 1$. Vemos que Z_{hk} tiene un valor pequeño en relación a Z_{pk} pero es lo suficientemente grande como para trasladar en forma apreciable la gráfica de Z_{pk} . Para $k \geq 2$ esperamos un resultado similar pero ahora con la contribución de Q_k a kG_k .

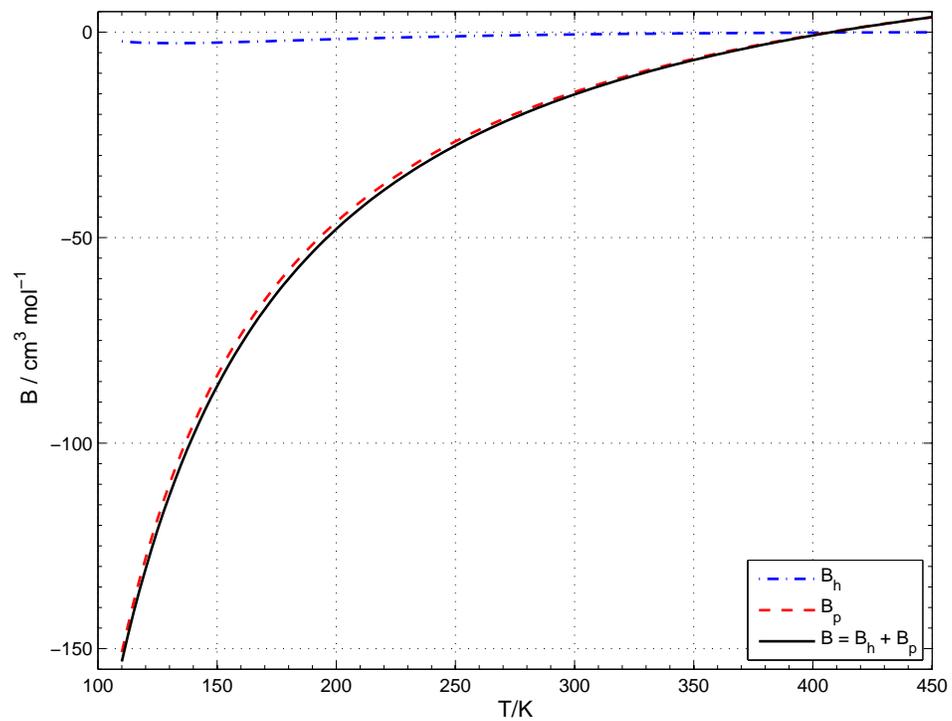


Figura 5.9. Descomposición $B = B_h + B_p$, donde B_h es solución de la ecuación homogénea y B_p es la solución particular asociada a β .

5.3. Coeficientes viriales ordinarios calculados

Dado que el intervalo de valores de las condiciones iniciales para C y D en $T = 110$ K, es amplio, reportaremos cálculos con condiciones iniciales de tres referencias. Comenzamos con las condiciones iniciales dadas por los cálculos de Jager [10]. Las figuras 5.10a, 5.11a y 5.12a, muestran las gráficas de B , C y D , calculados con los coeficientes acústicos obtenidos por mínimos cuadrados de los datos de las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3. Dado que usamos las mismas condiciones iniciales, las diferencias serán apreciables con valores crecientes de T . Las gráficas de B son indistinguibles, las gráficas de C también son similares pero muestran una separación conforme T aumenta. Las diferencias en D son mayores. Las figuras 5.10b, 5.11b y 5.12b, muestran las diferencias $V_k^* - V_k^{J11}$ con respecto a los valores de Jager V_k^{J11} . Vemos que β^{AOB12} da la mayor diferencia $B^{AOB12} - B^{J11}$, mientras que B^{AT95} , B^{T99} y B^{ML16} , tienen diferencias dentro del error promedio $\langle \Delta\beta \rangle = 0.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ de β^{ML16} , siendo B^{AT95} la más cercana a B^{J11} . Las diferencias en C son menores al error promedio $\langle \Delta\gamma \rangle = 76 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ de γ^{ML16} , siendo C^{ML16} el coeficiente con la mayor separación de C^{J11} . Las diferencias en D son similares y dentro del error promedio $\langle \Delta\delta \rangle = 2.85 \text{ cm}^9 \text{ mol}^{-3}$ de δ^{ML16} .

Las figuras 5.13a, 5.14a y 5.15a, muestran las gráficas de B , C y D , obtenidas con condiciones iniciales de Wiebke [9]. Las figuras 5.13b, 5.14b y 5.15b, muestran las diferencias $V_k^* - V_k^{W11}$ con respecto a los valores de Wiebke V_k^{W11} . Los resultados son similares a los obtenidos arriba. Las gráficas de D son similares aunque vemos una mayor cercanía entre los valores obtenidos vía coeficientes acústicos y los valores de Wiebke (ver figura 4.22).

Las figuras 5.16a, 5.17a y 5.18a, muestran las gráficas de B , C y D , obtenidas con condiciones iniciales de la ecuación de estado de Tegeler et al. (4.6). Las figuras 5.16b, 5.17b y 5.18b, muestran las diferencias $V_k^* - V_{eos k}^{T99}$ con respecto a los valores de Tegeler et al. $V_{eos k}^{T99}$. Los resultados son similares a los obtenidos arriba. Las gráficas de D son similares aunque vemos una mayor cercanía entre los valores obtenidos vía coeficientes acústicos y los valores de Tegeler et al. (ver figura 4.9).

Las gráficas de D en las figuras 5.12a, 5.15a y 5.18a, muestran que *los mismos coeficientes acústicos experimentales en las Tablas 4.1 a 4.3, pueden reproducir diferentes coeficientes ordinarios con las condiciones iniciales apropiadas*. En la figura 5.12a las gráficas tienen un máximo y un mínimo mientras que en la Fig. 5.18a las gráficas no tienen puntos críticos.

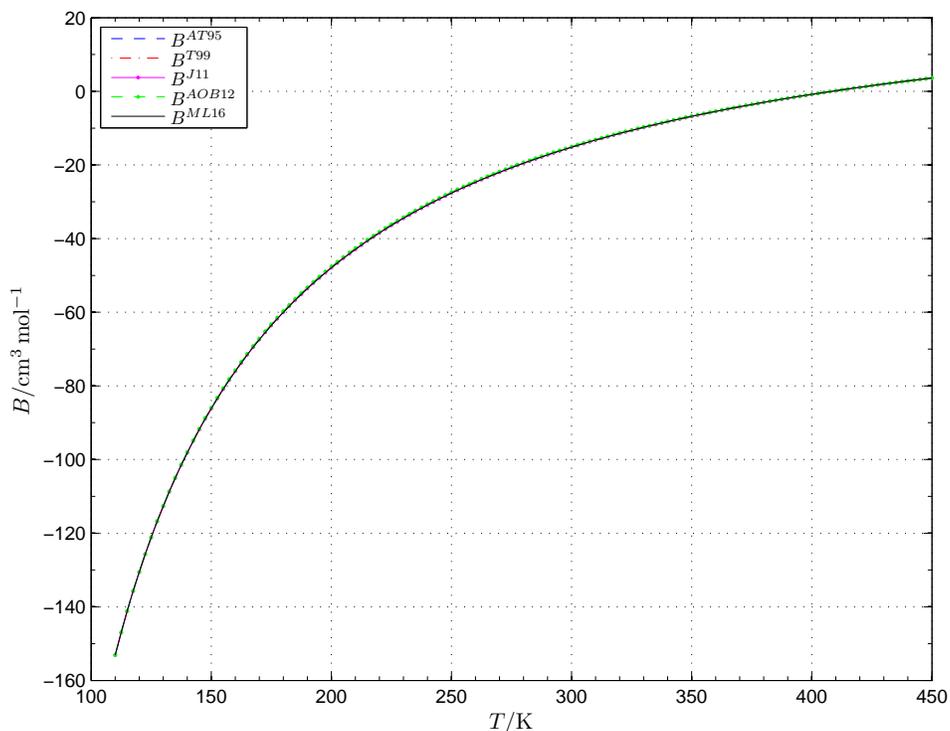


Figura 5.10a. Coeficiente B obtenido con condiciones iniciales de Jager en $T_{\min} = 110$ K y los coeficientes acústicos β^{AT95} , β^{T99} , β^{AOB12} y β^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.1.

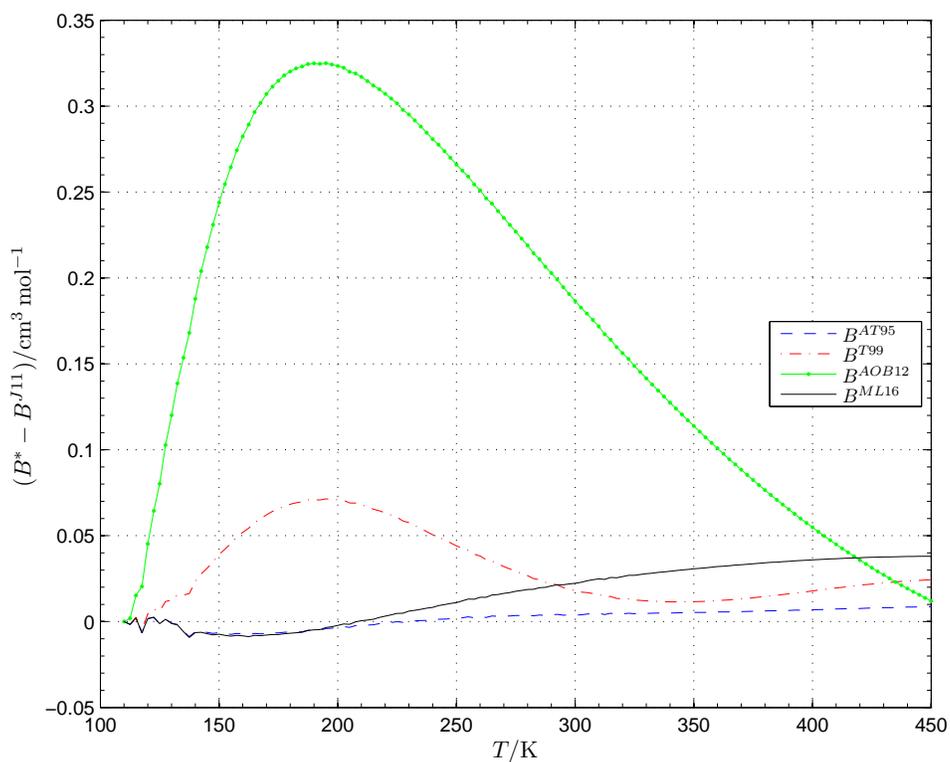


Figura 5.10b. Diferencias entre los coeficientes B de la figura 5.10a con B^{J11} .

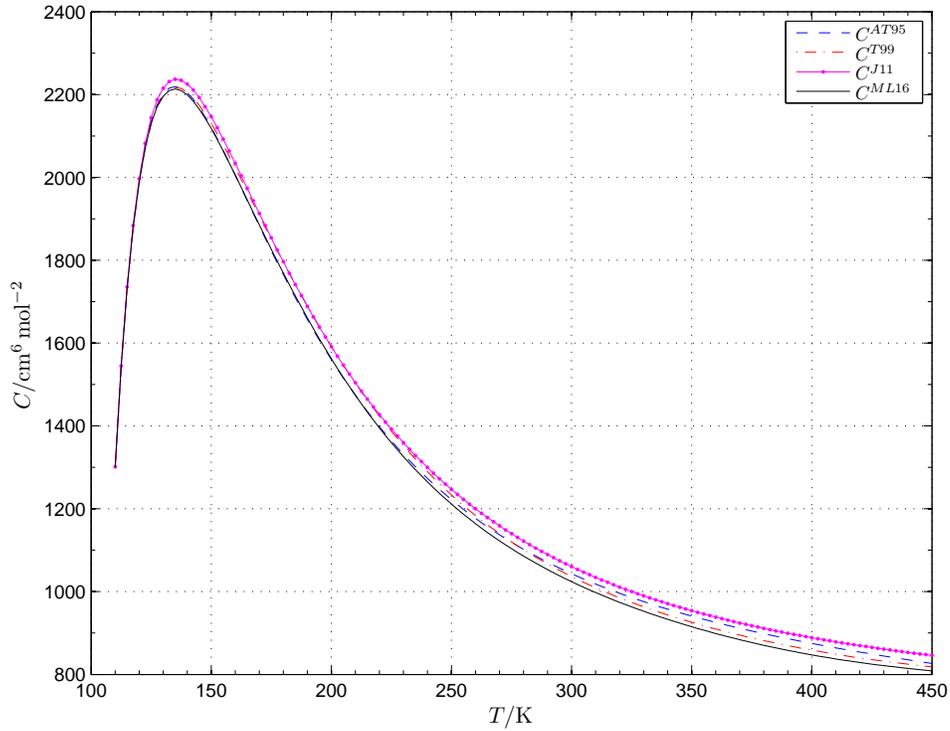


Figura 5.11a. Coeficiente C obtenido con condiciones iniciales de Jager en $T_{\min} = 110$ K y los coeficientes acústicos γ^{AT95} , γ^{T99} y γ^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.2.

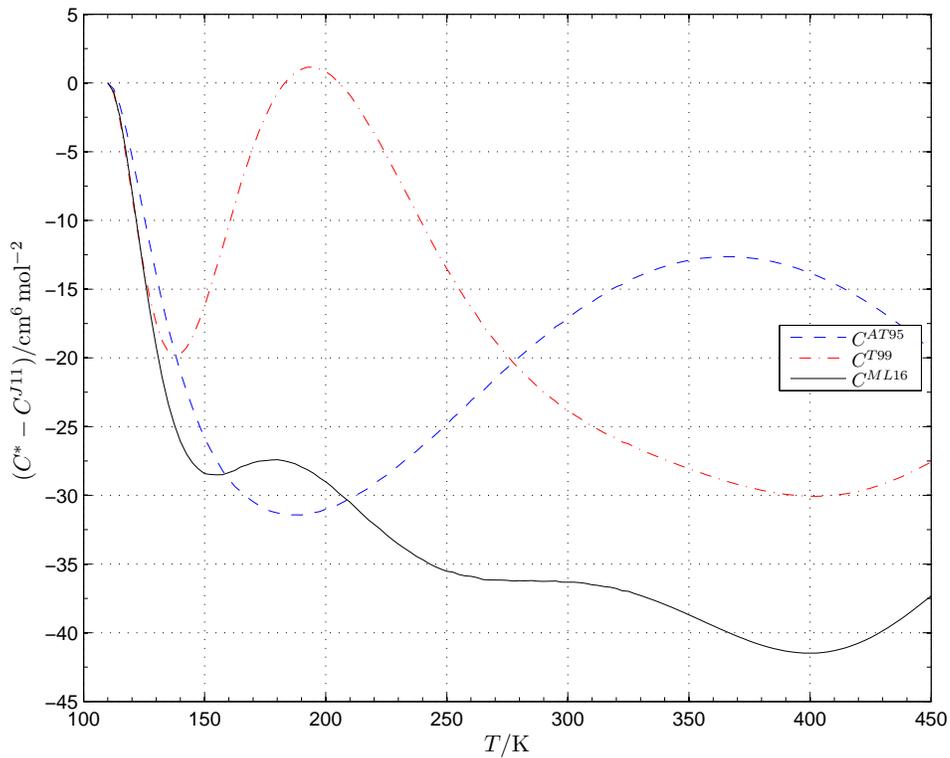


Figura 5.11b. Diferencias entre los coeficientes C de la figura 5.11a con C^{J11} .

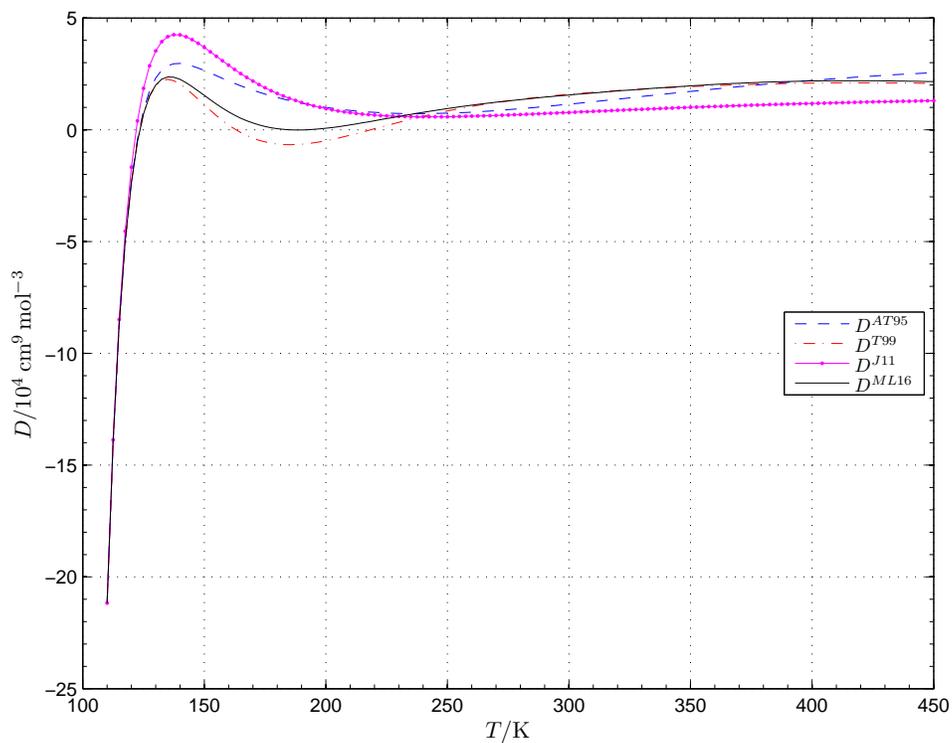


Figura 5.12a. Coeficiente D obtenido con condiciones iniciales de Jager en $T_{\min} = 110$ K y los coeficientes acústicos δ^{AT95} , δ^{T99} y δ^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.3.

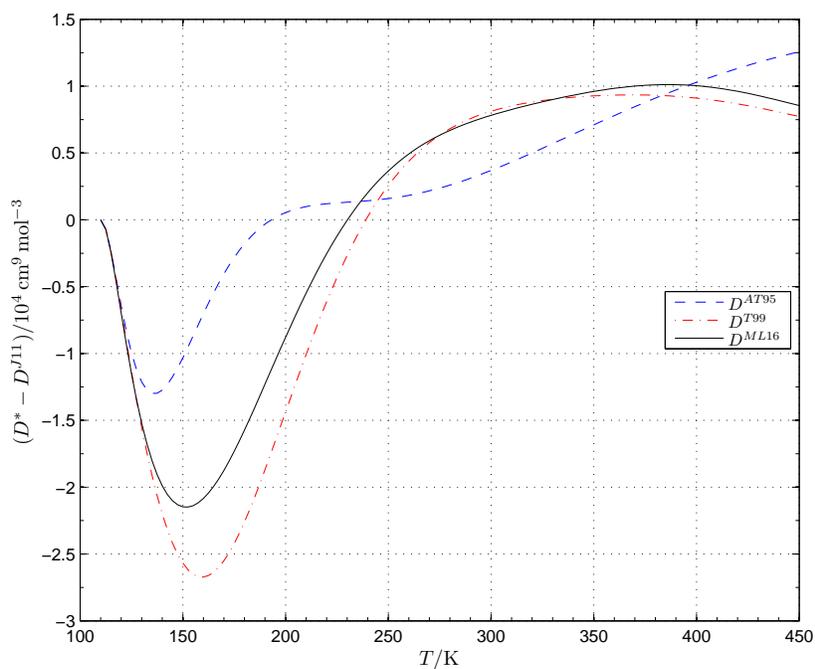


Figura 5.12b. Diferencias entre los coeficientes D de la figura 5.12a con D^{J11} .

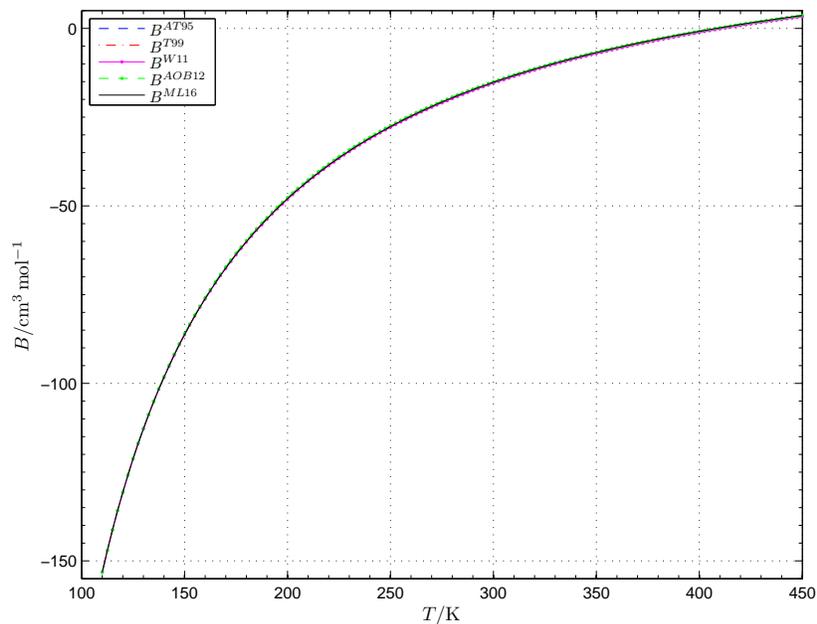


Figura 5.13a. Coeficiente B obtenido con condiciones iniciales de Wiebke en $T_{\text{mín}} = 110$ K y los coeficientes acústicos β^{AT95} , β^{T99} , β^{AOB12} y β^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.1.

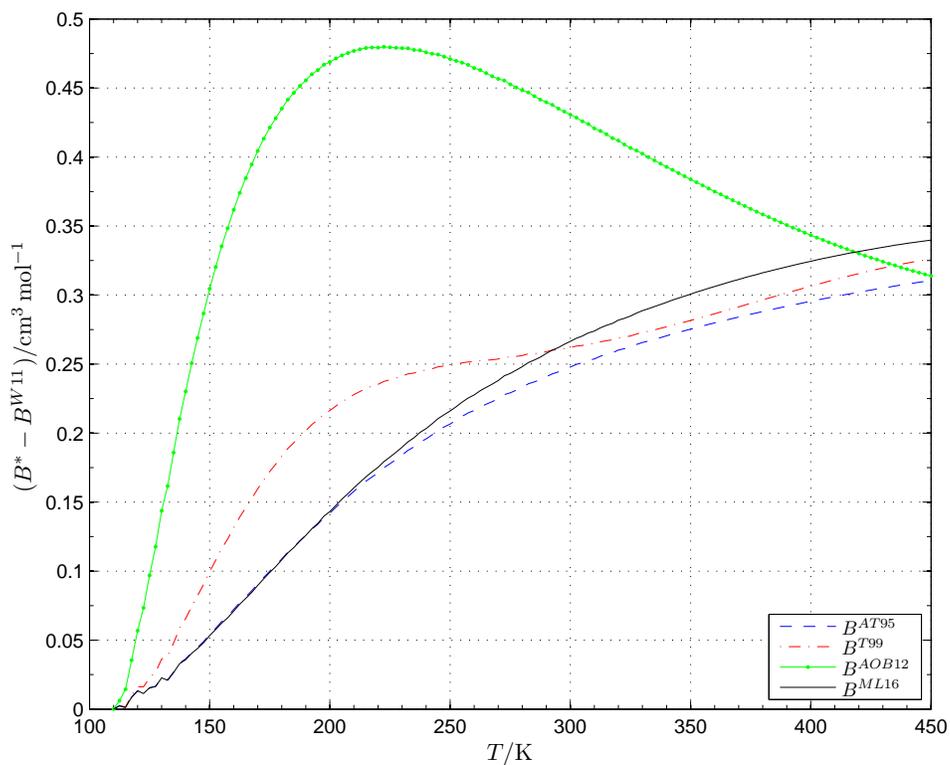


Figura 5.13b. Diferencias entre los coeficientes B de la figura 5.13a con B^{W11} .

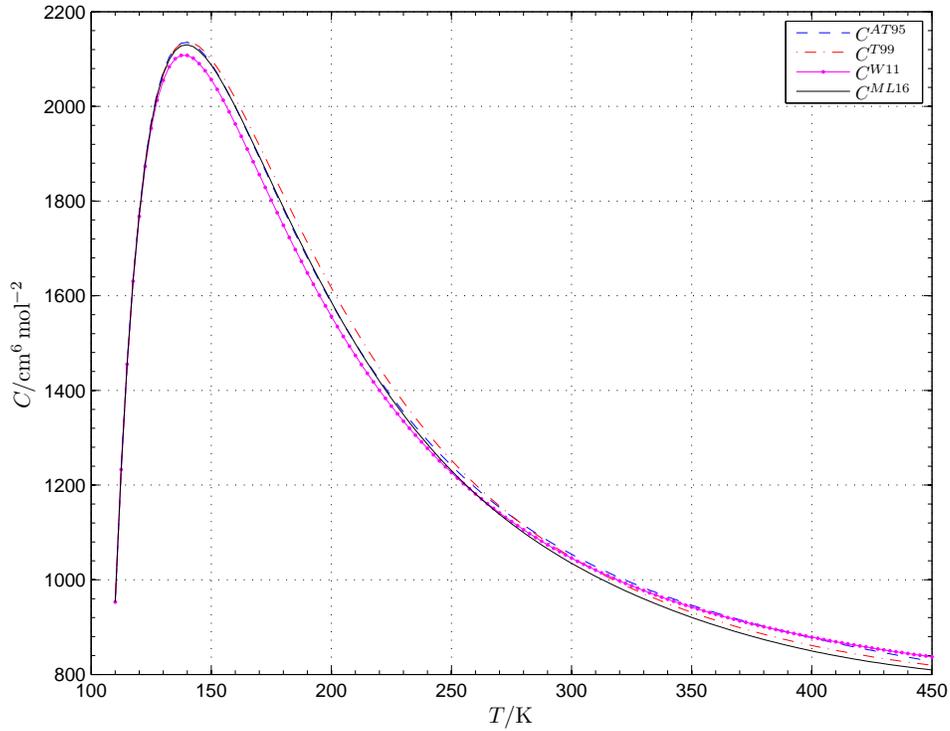


Figura 5.14a. Coeficiente C obtenido con condiciones iniciales de Wiebke en $T_{\text{mín}} = 110$ K y los coeficientes acústicos γ^{AT95} , γ^{T99} y γ^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.2.

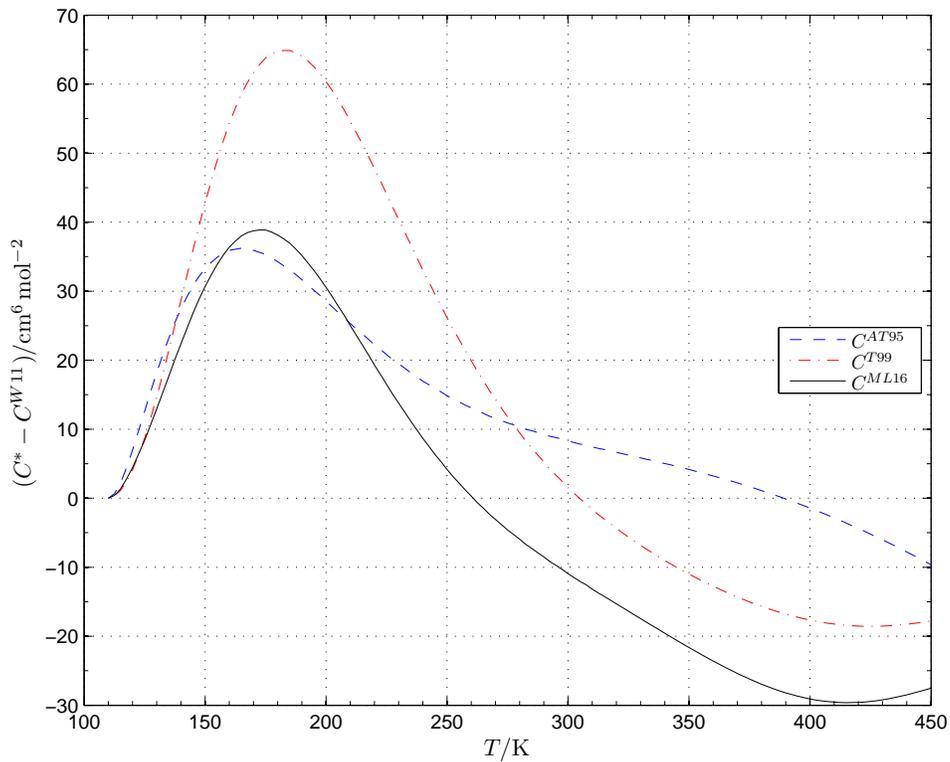


Figura 5.14b. Diferencias entre los coeficientes C de la figura 5.11a con C^{W11} .

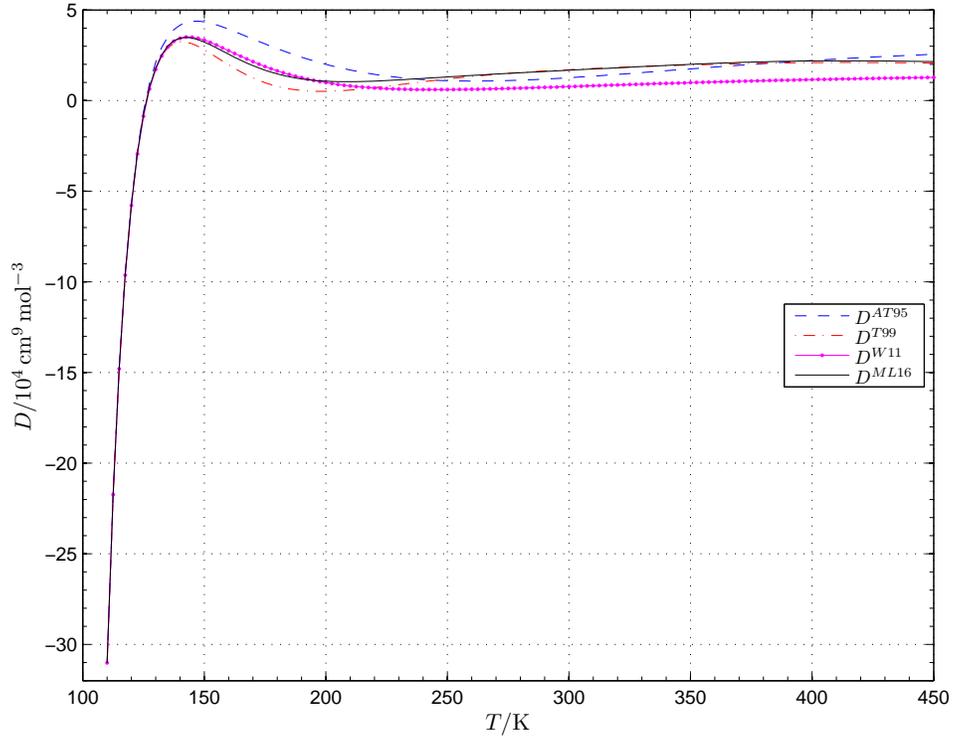


Figura 5.15a. Coeficiente D obtenido con condiciones iniciales de Wiebke en $T_{\text{mín}} = 110$ K y los coeficientes acústicos δ^{AT95} , δ^{T99} y δ^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.3.

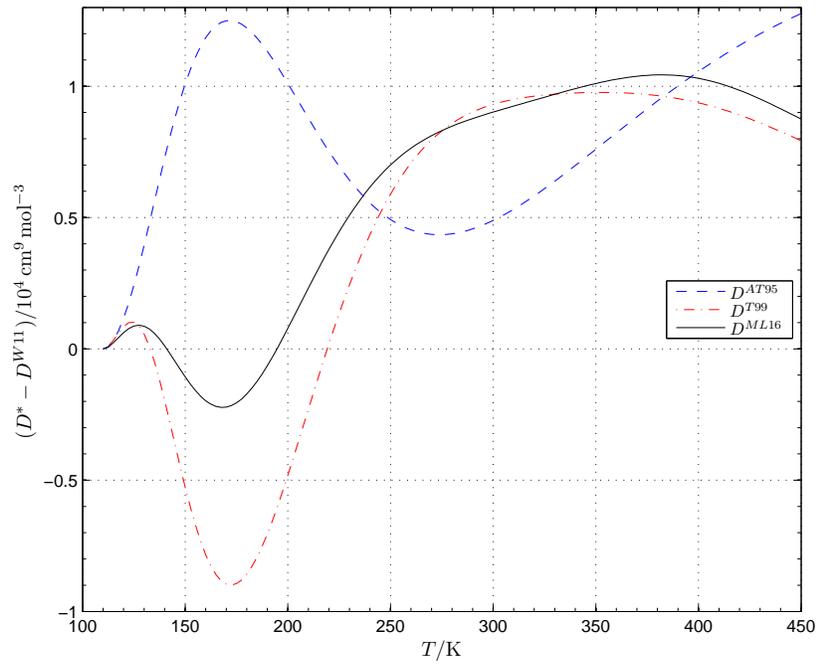


Figura 5.15b. Diferencias entre los coeficientes D de la figura 5.12a con D^{W11} .

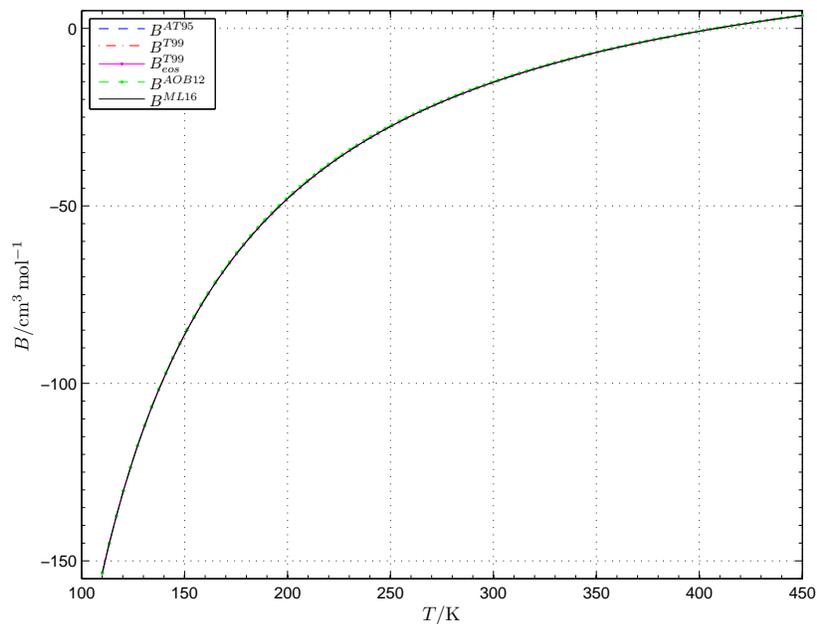


Figura 5.16a. Coeficiente B obtenido con condiciones iniciales de la EOS de Tegeler en $T_{\text{mín}} = 110$ K y los coeficientes acústicos β^{AT95} , β^{T99} , β^{AOB12} y β^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.1.

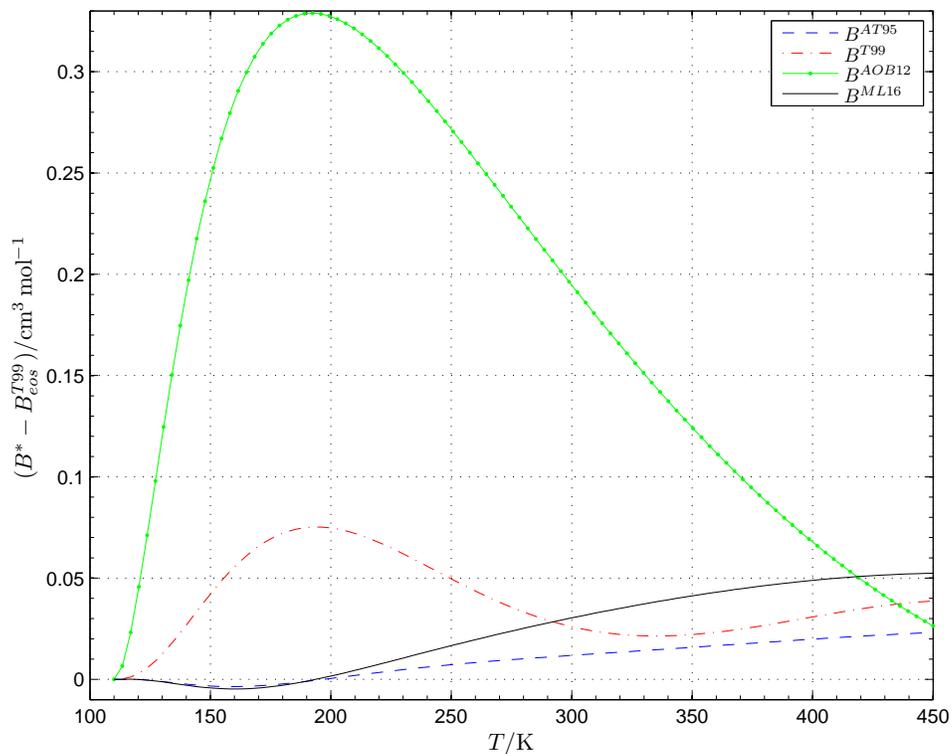


Figura 5.16b. Diferencias entre los coeficientes B de la figura 5.16a con B_{eos}^{T99} .

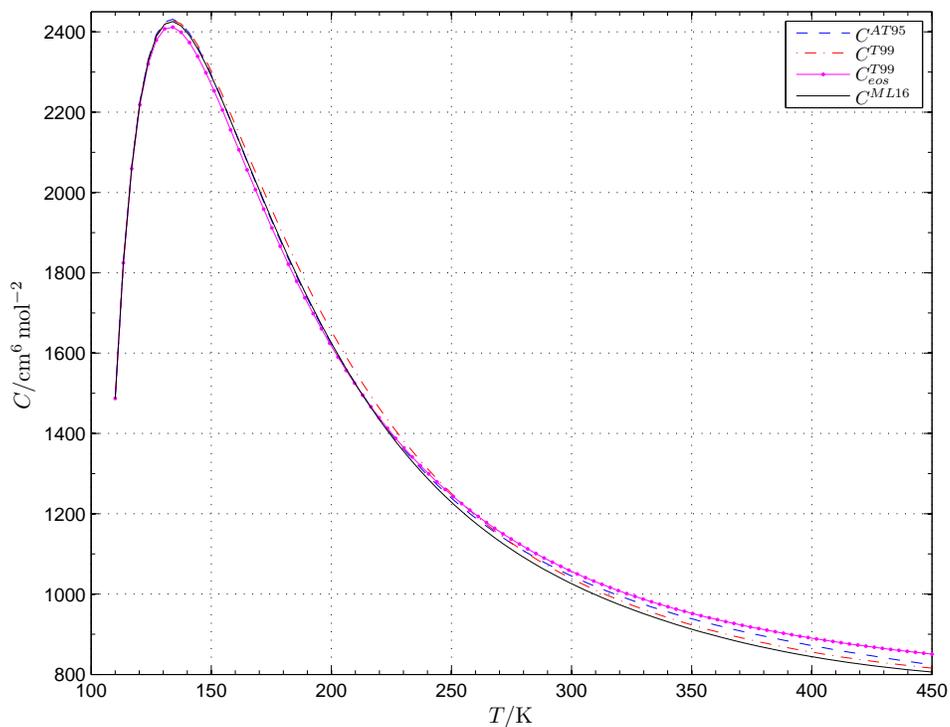


Figura 5.17a. Coeficiente C obtenido con condiciones iniciales de Tegeler en $T_{\min} = 110$ K y los coeficientes acústicos γ^{AT95} , γ^{T99} y γ^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.2.

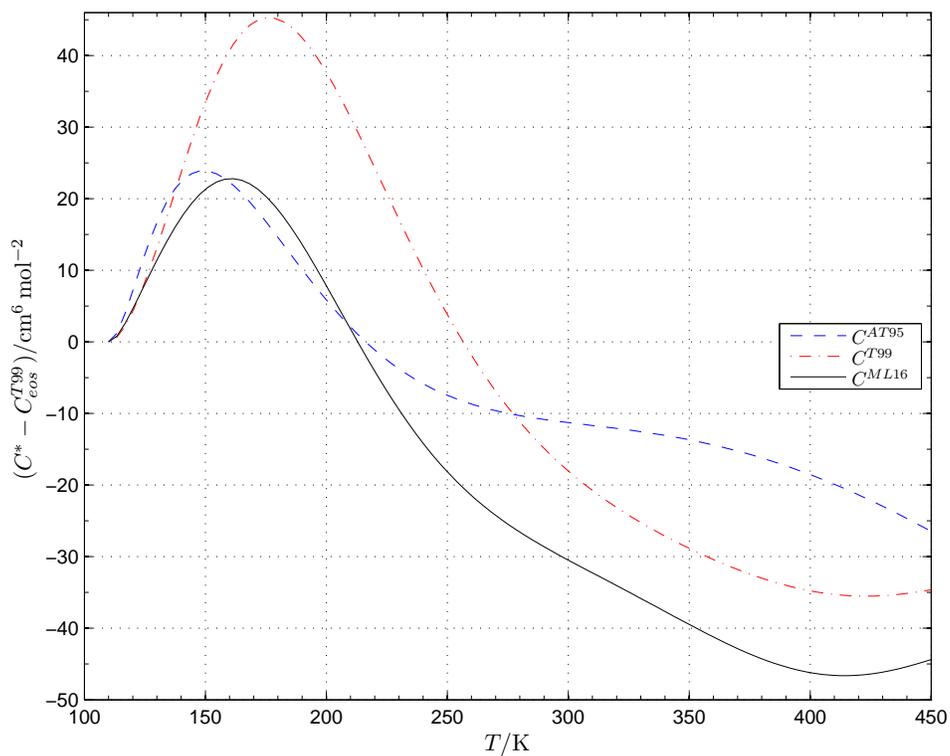


Figura 5.17b. Diferencias entre los coeficientes C de la figura 5.17a con C_{eos}^{T99} .

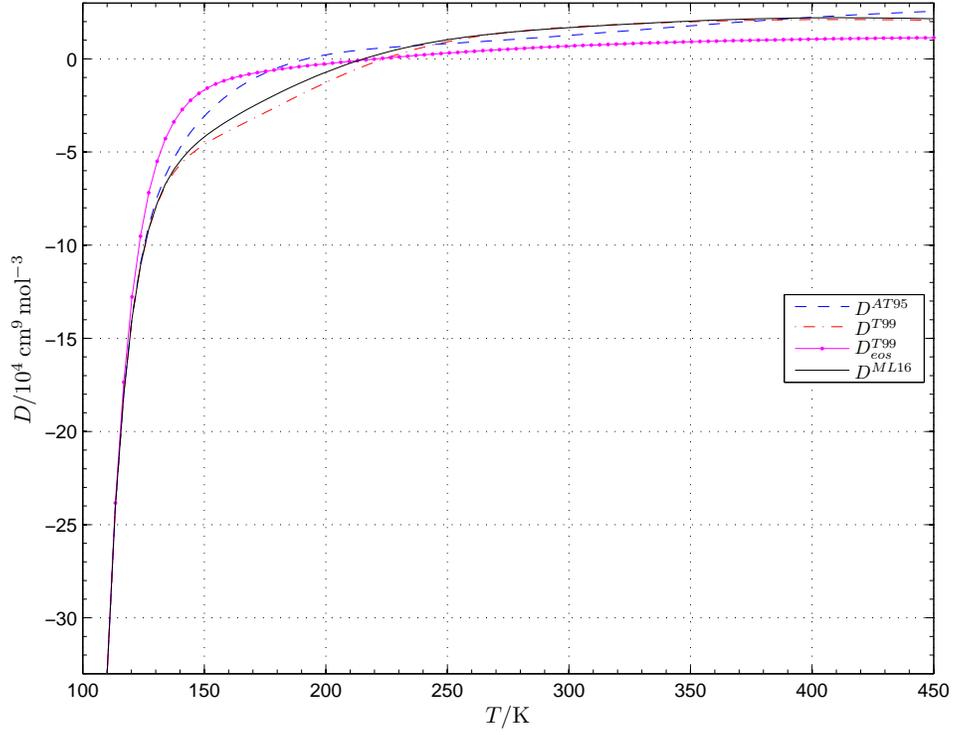


Figura 5.18a. Coeficiente D obtenido con condiciones iniciales de Tegeler en $T_{\text{mín}} = 110$ K y los coeficientes acústicos δ^{AT95} , δ^{T99} y δ^{ML16} , obtenidos por ajuste de los datos de la Tabla 4.3.

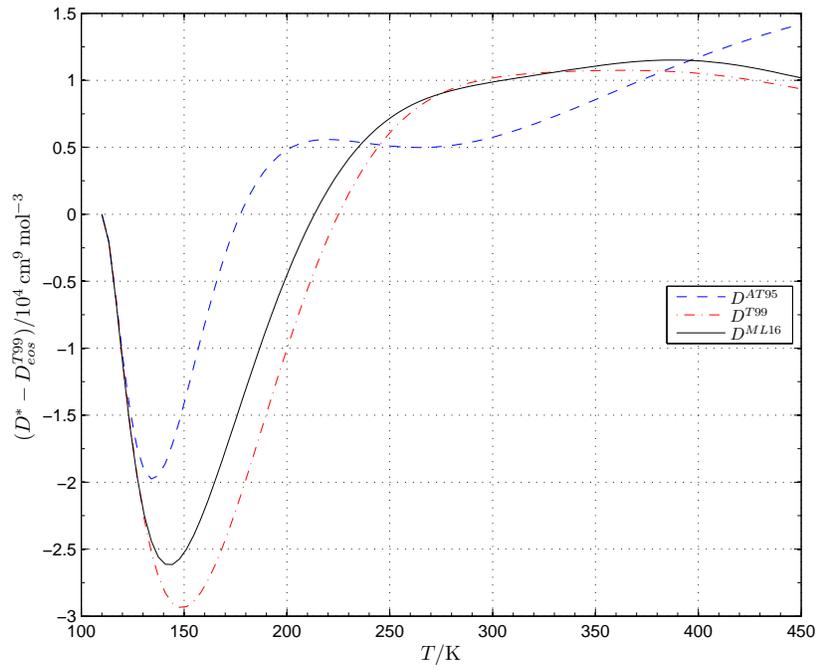


Figura 5.18b. Diferencias entre los coeficientes D de la figura 5.12a con D_{eos}^{T99} .

5.4. Propagación de errores

Los resultados reportados de la sección 5.1 muestran que hay un amplio intervalo de valores de C y D por debajo de la temperatura crítica T_c , lo que nos motivo a reportar cálculo de coeficientes ordinarios con condiciones iniciales de tres fuentes diferentes en la sección anterior. Esto plantea el importante problema de conocer la forma en que se propagan los errores en las condiciones iniciales y los coeficientes acústicos. No existe una forma simple para estimar los errores debido a la no linealidad de las ecuaciones termodinámicas para Z y $C_{v,n}$. Las ecuaciones (3.19) y (3.20) muestran que los errores de los coeficientes Z_1, Z_3, \dots, Z_{N-1} , aparecen en el término de forzamiento Q_k (5.2) del coeficiente Z_N donde tales errores se mezclan en forma no lineal.

Una forma de estimar la incertidumbres en los coeficientes ordinarios consiste en perturbar aleatoriamente los datos de entrada (condiciones iniciales y coeficientes acústicos), calcular un promedio de los coeficientes ordinarios correspondientes y la diferencia con los cálculos sin perturbar [15]. En este trabajo usamos las expresiones analíticas de Z_k y C_k para calcular en forma exacta la propagación de errores. Las condiciones iniciales perturbadas son

$$Z_k^{\epsilon_1} = (1 + 10^{-2}\epsilon_1)Z_k(T_{\text{mín}}) \quad , \quad \dot{Z}_k^{\epsilon_2} = (1 + 10^{-2}\epsilon_2) \dot{Z}_k(T_{\text{mín}}) \quad , \quad (5.11)$$

donde ϵ_1 y ϵ_2 son los errores porcentuales de $Z_k^{\epsilon_1}$ y $\dot{Z}_k^{\epsilon_2}$, con respecto a los valores de referencia $Z_k(T_{\text{mín}})$ y $\dot{Z}_k(T_{\text{mín}})$. Los coeficientes acústicos perturbados $\beta^{\epsilon_3 > 0}$ y $\beta^{\epsilon_3 < 0}$ se estiman por regresión lineal de conjuntos de datos perturbados $\beta_i^{ML16} + \Delta\beta_i^{ML16}$ y $\beta_i^{ML16} - \Delta\beta_i$, respectivamente. La tabla 4.1 da el error $\Delta\beta_i^{ML16}$ correspondiente a β_i^{ML16} , $\beta^{\epsilon_3=0}$ es el coeficiente obtenido con datos no perturbados β_i^{ML16} y graficado en la figura 4.10 de la sección 4.5. En forma análoga calculamos los coeficientes perturbados γ^{ϵ_3} y δ^{ϵ_3} . Las condiciones iniciales en $T_{\text{mín}} = 110$ K se obtienen de los coeficientes ordinarios de Jager [10]. Los signos algebraicos reportados en las figuras siguientes son los signos con los cuales se obtiene la mayor diferencia entre un coeficiente no perturbado Z_k y el coeficiente perturbado $Z_k^*(T; \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$ con un conjunto dado de parámetros $|\epsilon_1|$, $|\epsilon_2|$ y $|\epsilon_3|$.

La figura 5.19a muestra las gráficas de B y sus perturbaciones B^* , la figura 5.19b muestra las diferencias $B^* - B$. Las curvas discontinuas dan los resultados con el coeficiente acústico no perturbado $\beta^{\epsilon_3=0}$. Vemos que el error en las condiciones iniciales domina sobre el error de los datos acústicos. El error generado por las condiciones iniciales (5.11) decrece con la temperatura mientras que el error asociado al coeficiente acústico aumenta con la temperatura. Esto se debe a que la ecuación $L_k Z_h = kG_k$ (3.20) es la ecuación de un oscilador armónico amortiguado y forzado, por lo que la contribución de la solución Z_{hk} de la ecuación homogénea $L_k Z_{hk} = 0$ decae exponencialmente con $x = \ln(T/T_r)$.

Las figuras 5.20a y 5.20b muestran los resultados para C^* y las figuras 5.21a y 5.21b dan las gráficas para D^* . Los términos correspondientes Q_k^* incluyen los errores en las condiciones iniciales y coeficientes acústicos de los coeficientes ordinarios de menor orden. La gráfica del coeficiente B (B y C) usado para calcular C (D) se indica con el mismo color. Las figuras muestran que la propagación de errores es similar a la de B : Los errores asociados a las condiciones iniciales dominan cerca en el intervalo $T_{\text{mín}} = 110$ K y 250 K, aproximadamente, y conforme la temperatura aumenta el error

debido a las condiciones iniciales tiende a cero y sólo queda el error asociado a los coeficiente acústicos. La variedad de gráficas de C y D en las figuras 5.4 y 5.7 es similar a la variedad de las gráficas en las figuras 5.20a y 5.21a obtenidas perturbado principalmente las condiciones iniciales. Por ejemplo, la figura 5.20a tiene dos gráficas casi iguales a las gráficas de D^{T99} y D^{J99} en la figura 5.7. Esto muestra que la forma de C y D por debajo de 200 K está determinada por las condiciones iniciales.

Estos resultados confirman el hecho señalado por otros autores, a saber, los coeficientes ordinarios son más sensibles a los errores en las condiciones iniciales y muestran que con las condiciones iniciales adecuadas, la precisión de los datos de velocidad del sonido permite obtener coeficientes ordinarios precisos.

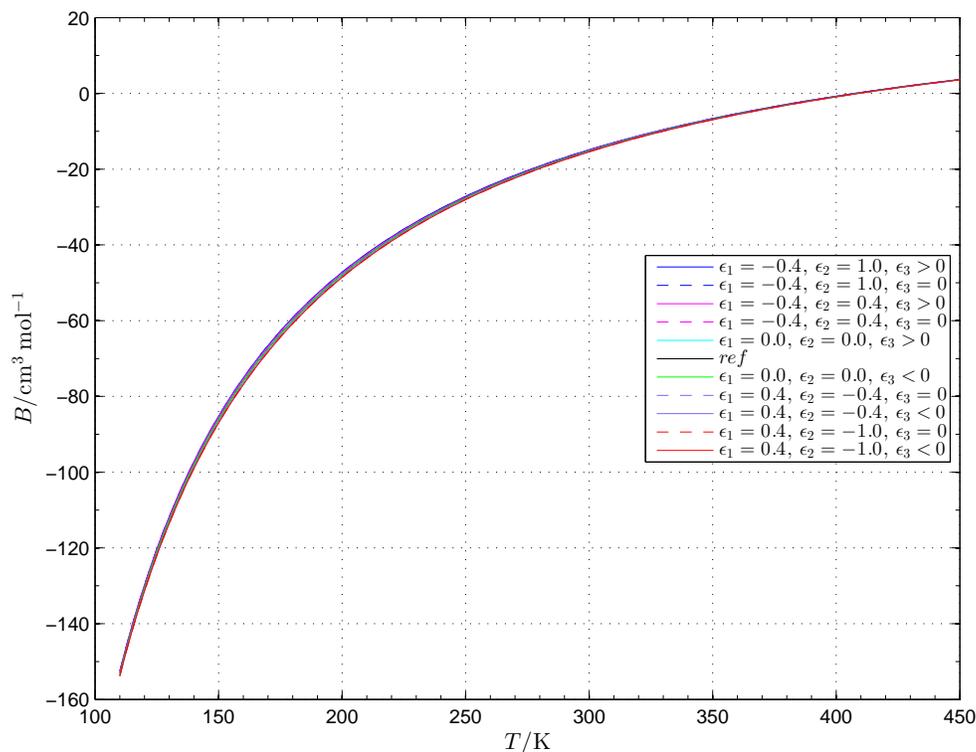


Figura 5.19a. Cálculos de B con perturbaciones.

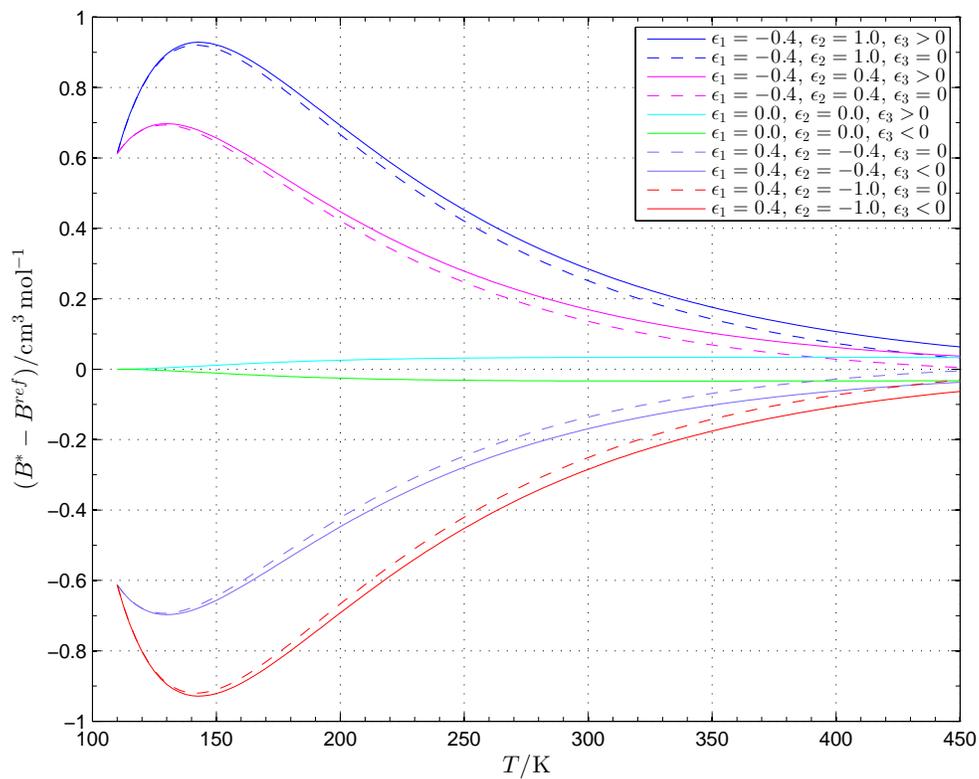


Figura 5.19b. Diferencias con respecto al cálculo de referencia.

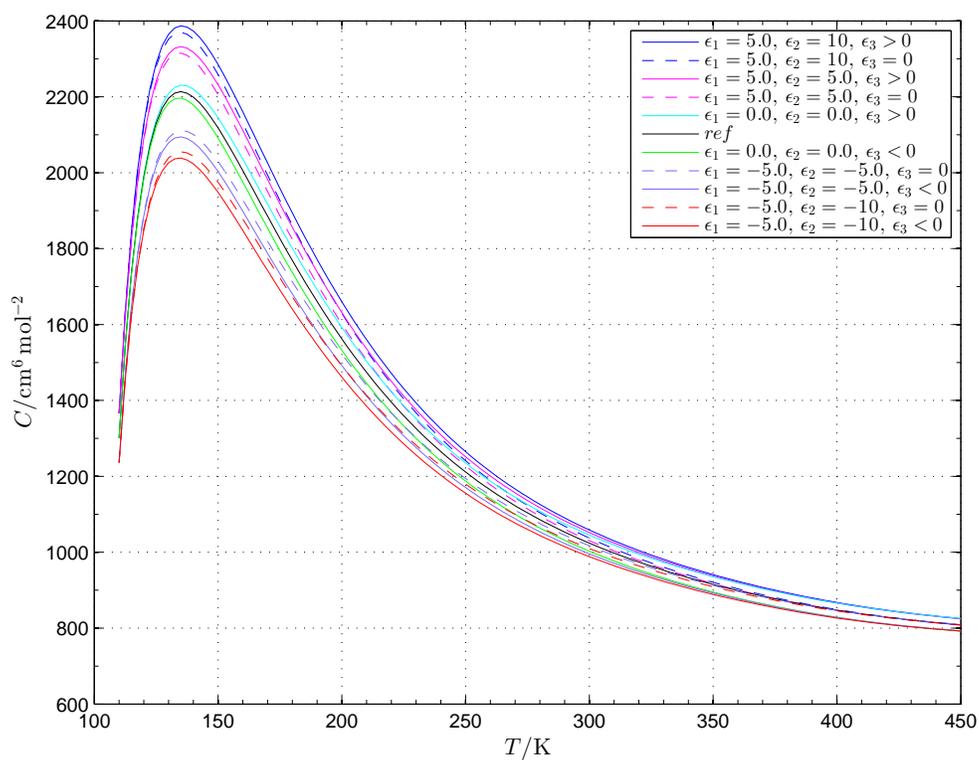


Figura 5.20a. Cálculos de C con perturbaciones.

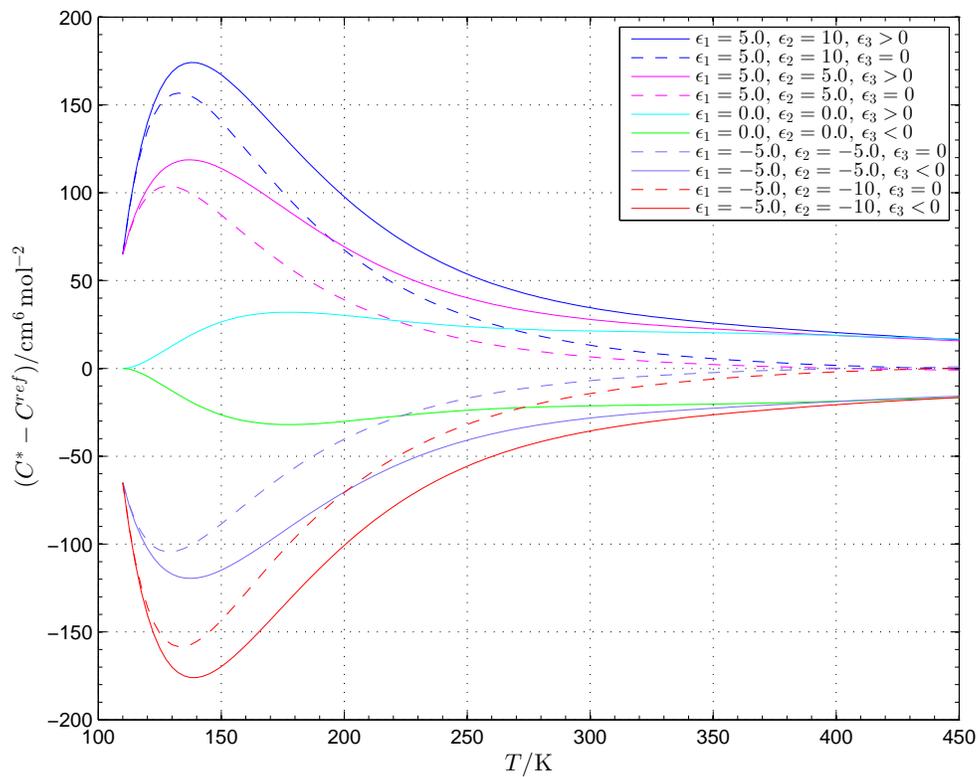


Figura 5.20b. Diferencias con respecto al cálculo de referencia.

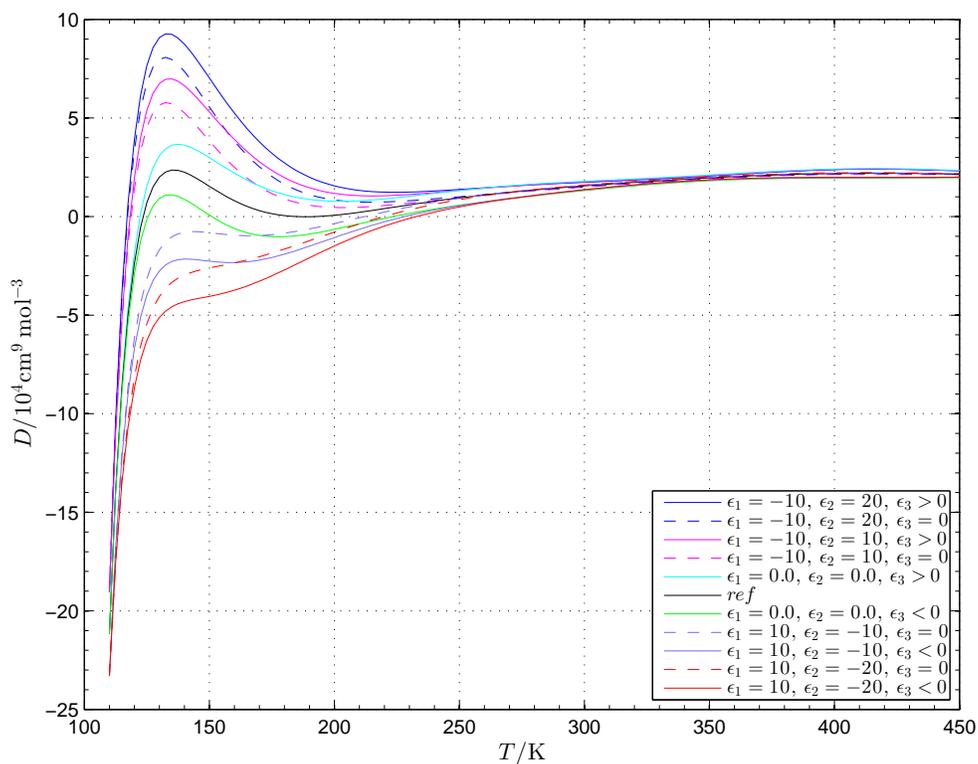


Figura 5.21a. Cálculos de D con perturbaciones.

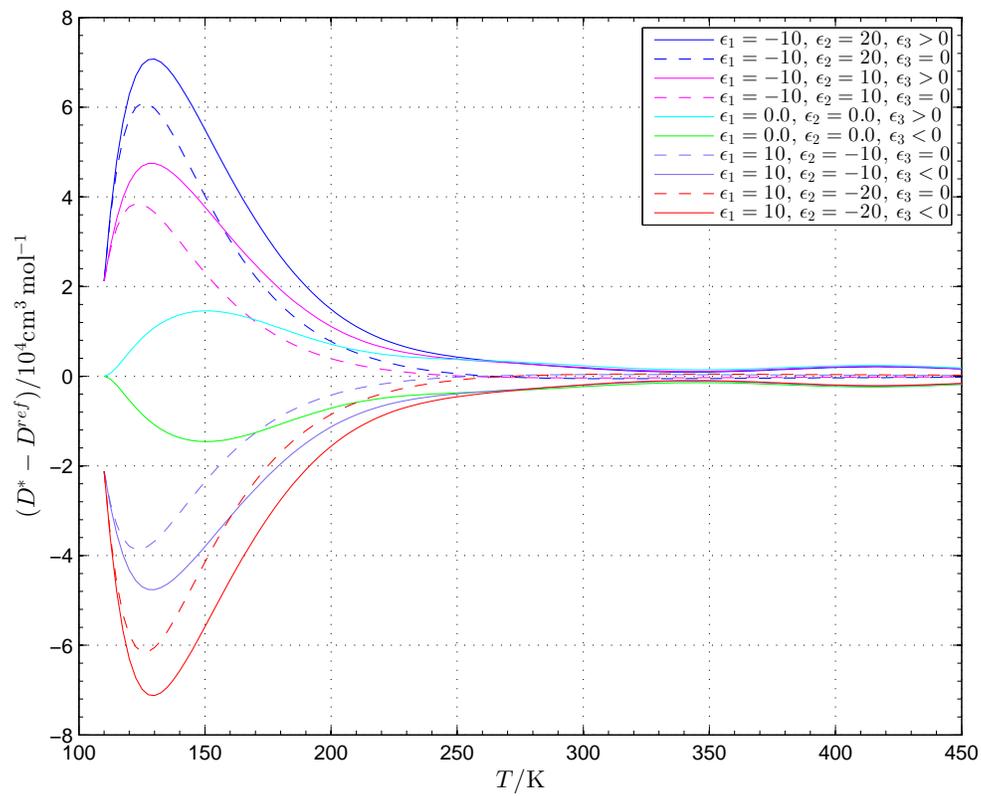


Figura 5.21b. Diferencias con respecto al cálculo de referencia.

Capítulo 6

Propiedades termodinámicas obtenidas a partir de coeficientes viriales ordinarios

Una vez calculados los coeficientes viriales B , C , D , con ayuda de la expresión (3.20) es posible calcular los coeficientes del desarrollo virial de $C_{v,m}/R$, de tal forma que empleando las expresiones (3.6) y (3.7) se obtiene el factor de compresión Z y la capacidad calorífica molar a volumen constante $C_{v,m}$ en una región ρT alrededor de $\rho = 0$. De este modo hemos calculado $Z(\rho, T)$ y $C_{v,m}(\rho, T)$ alrededor de $\rho = 0$ a partir del cálculo de coeficientes viriales ordinarios, cualquier otra propiedad termodinámica se puede obtener a partir de $Z(\rho, T)$ o $C_{v,m}(\rho, T)$.

La figura 6.1 muestra el factor de compresión Z con la temperatura de 200 K a 400 K y la densidad entre $0 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $3.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, los coeficientes viriales de Z se obtuvieron a partir de los coeficientes acústicos obtenidos en este trabajo y condiciones iniciales impuestas en 110 K calculadas con la ecuación de estado de Tegeler et al. [4]. En lo siguiente a estos coeficientes los identificaremos con el exponente “ML16”. La figura 6.2 muestra la diferencia absoluta ΔZ entre el factor de compresión Z obtenido a partir de coeficientes B^{ML16} , C^{ML16} y D^{ML16} , y Z obtenido a partir de la ecuación de estado de Tegeler et al. [4] en la misma región ρT de la figura 6.1.

La figura 6.3 muestra la capacidad calorífica molar a volumen constante $C_{v,m}/R$, con la temperatura de 200 K a 400 K y la densidad entre $0 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $3.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, los coeficientes del virial de $C_{v,m}$ se obtuvieron a partir de las expresiones (3.7) y (3.20), y coeficientes ordinarios B^{ML16} , C^{ML16} y D^{ML16} . La figura 6.4 muestra la diferencia absoluta $\Delta C_{v,m}/R$, entre la capacidad calorífica molar a volumen constante $C_{v,m}$ obtenida a partir de las expresiones (3.7) y (3.20), y coeficientes ordinarios B^{ML16} , C^{ML16} y D^{ML16} , y $C_{v,m}$ obtenida a partir de la ecuación de estado de Tegeler et al. [4] en la misma región ρT de la figura 6.3.

Las figuras 6.2 y 6.4 muestran que las diferencias ΔZ y $\Delta C_{v,m}/R$ crecen conforme la temperatura disminuye y la densidad aumenta. Conforme la temperatura aumenta estas diferencias decrecen substancialmente, esto se debe al comportamiento de cada coeficiente virial cuyo valor está dominado por las condiciones iniciales para temperaturas bajas y a medida que la temperatura aumenta la contribución de las condiciones iniciales decrece y empieza a dominar la contribución de la información acústica. En la sección 4.4 se mostró que se tiene un buen acuerdo en la información acústica entre

nuestros resultados y la ecuación de estado de Tegeler et al. [4] para temperaturas mayores a 200 K, lo cual se refleja en la figuras 6.2 y 6.4. Las diferencias ΔZ son aproximadamente un orden de magnitud mayor que las diferencias $\Delta C_{v,m}/R$, esto confirma la conveniencia de usar información acústica para estimar propiedades termodinámicas ya que como se ha señalado por otros autores [18], las incertidumbres de las mediciones de propiedades calóricas son mayores a las incertidumbres en las propiedades térmicas por varios órdenes de magnitud.

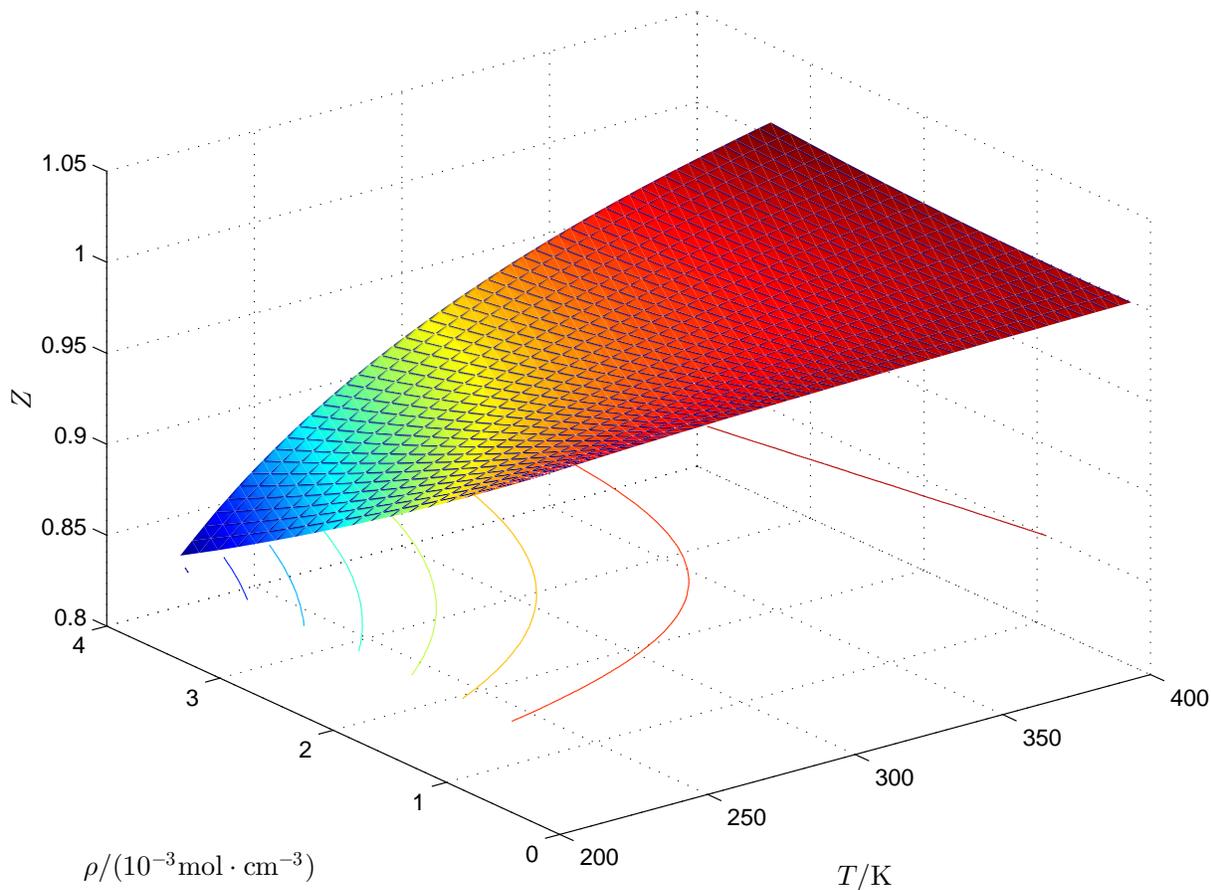


Figura 6.1. Cálculo de Z^{ML16} a partir de coeficientes ordinarios B^{ML16} , C^{ML16} y D^{ML16} .

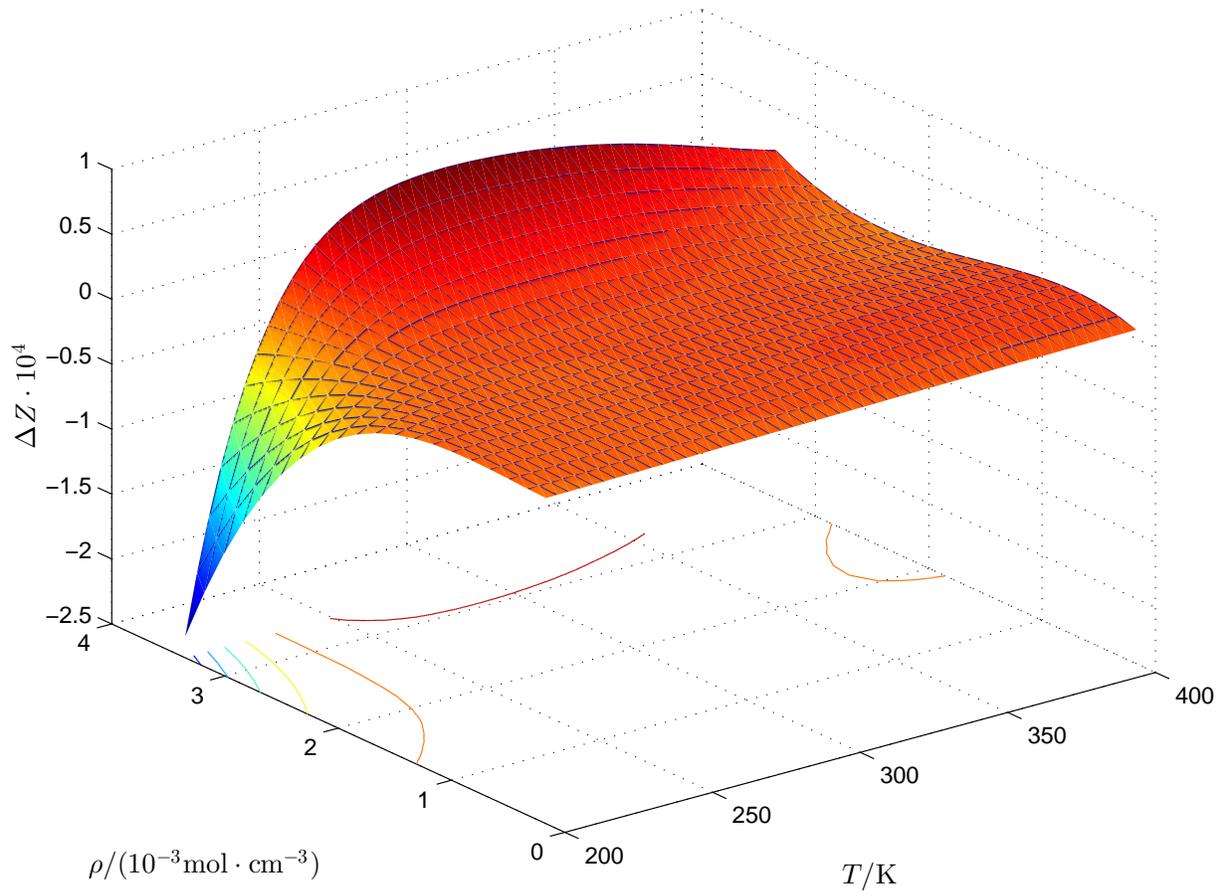


Figura 6.2. Diferencia absoluta $\Delta Z = Z^{ML16} - Z^{eos}$, donde $Z^{ML16} = 1 + B^{ML16}\rho + C^{ML16}\rho^2 + D^{ML16}\rho^3$ y Z^{eos} se obtiene a partir de la ecuación de estado de Tegeler et al.

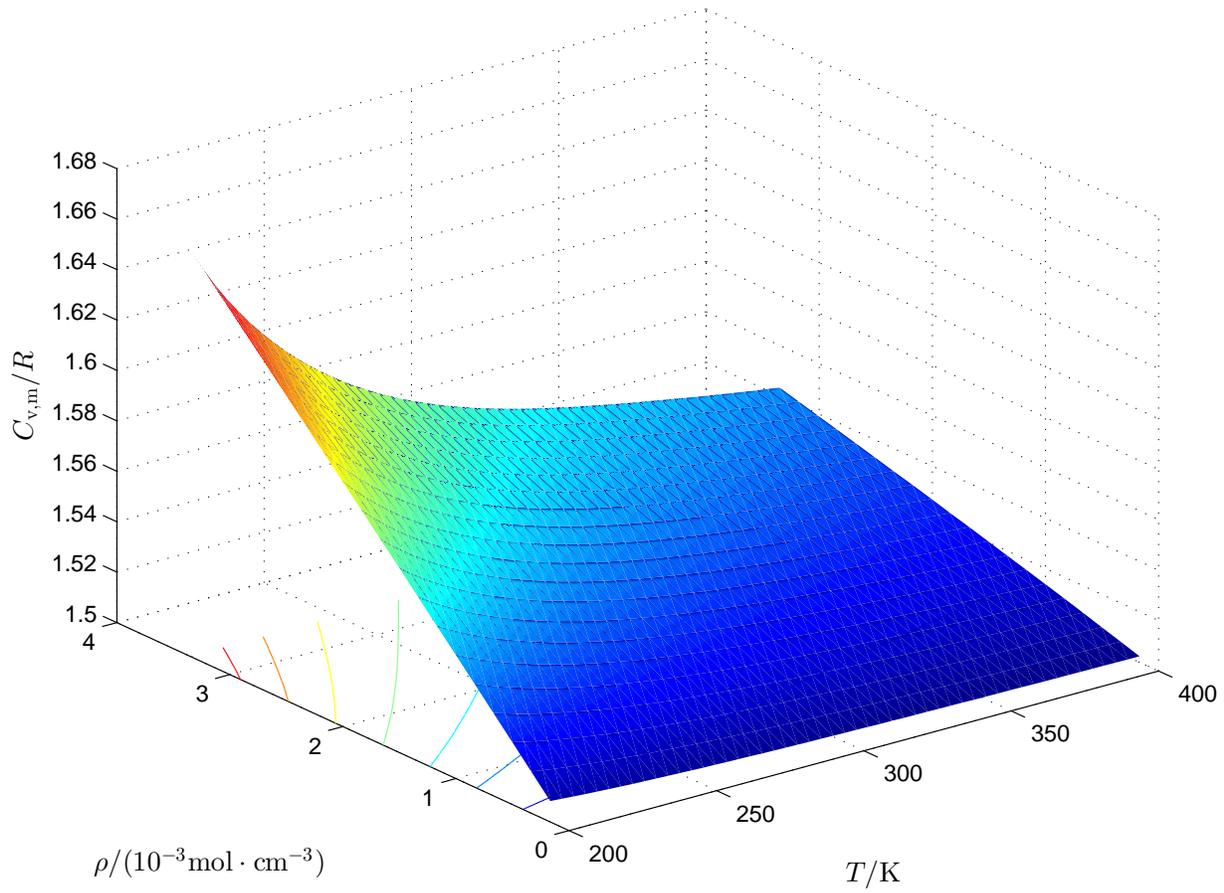


Figura 6.3. $C_{v,m}$ dividida entre R , obtenida a partir de las expresiones (3.7) y (3.20), y coeficientes ordinarios B^{ML16} , C^{ML16} y D^{ML16} .

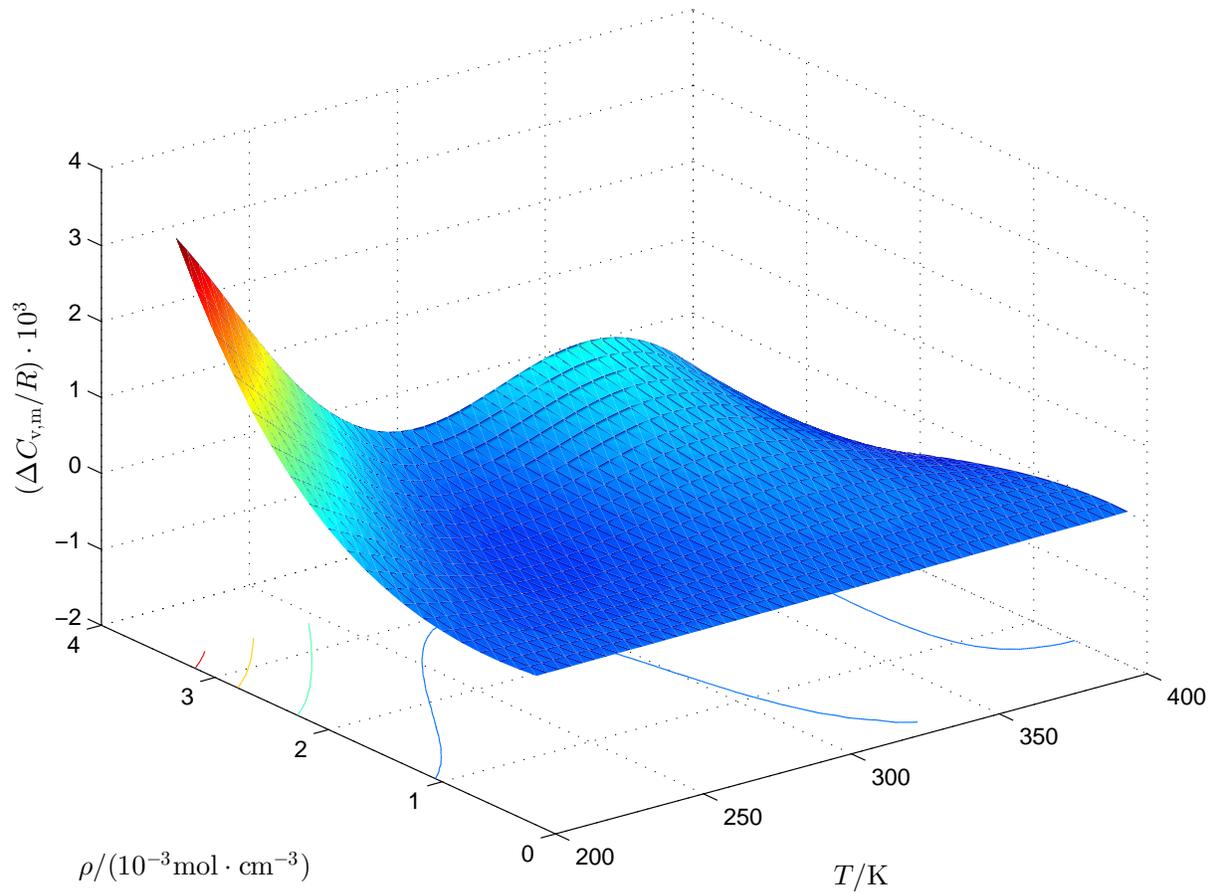


Figura 6.4. Diferencia absoluta $\Delta C_{v,m} = C_{v,m}^{ML16} - C_{v,m}^{eos}$, donde $C_{v,m}^{ML16}$ se obtiene a partir de las expresiones (3.7) y (3.20), y coeficientes ordinarios B^{ML16} , C^{ML16} y D^{ML16} , y $C_{v,m}^{eos}$ se obtiene a partir de la ecuación de estado de Tegeler et al..

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

En el capítulo 2 se demostró que una de las formulaciones propuestas para calcular propiedades termodinámicas con información acústica, es inconsistente. En este trabajo abordamos la solución de las ecuaciones termodinámicas como un problema de valores iniciales tanto en la temperatura como en la densidad. En la literatura se ha reportado la relación entre coeficientes ordinarios y acústicos hasta tercer orden. Las relaciones teóricas reportadas en el capítulo 3 tienen una forma simple que permite hacer cálculos a orden arbitrario. Como se muestra en las secciones 4.6 y 5.2, estas expresiones permiten abordar dos problemas complementarios: El cálculo de coeficientes viriales ordinarios a partir de coeficientes viriales acústicos y el problema inverso, el cálculo de coeficientes viriales acústicos a partir de coeficientes viriales ordinarios. Las relaciones son válidas para gases puros y su simplicidad es apropiada para resolver las ecuaciones diferenciales de los coeficientes ordinarios por métodos numéricos en el caso de gases no ideales, lo que será uno de los proyectos inmediatos por desarrollar.

En el caso del argón, la simplicidad de las relaciones obtenidas nos permitió elaborar un programa FORTRAN para obtener expresiones analíticas de los coeficientes ordinarios y acústicos hasta el orden deseado, a partir de las series de potencias de la temperatura que se usan para ajustar los datos de velocidad del sonido. Para nuestro conocimiento, tales soluciones no se han reportado y permiten comprender algunos resultados obtenidos en la literatura con métodos numéricos. El primero de ellos es que las discrepancias entre cálculos de coeficientes viriales ordinarios, son mayores a temperaturas bajas y disminuyen conforme la temperatura aumenta.

El análisis de los datos de velocidad del sonido del argón reportados por Estrada-Trusler [12], sugiere que en las isothermas con menor temperatura algunos datos deben omitirse para estimar los coeficientes acústicos por regresión lineal. Aún cuando los datos de velocidad tienen una gran precisión ($\Delta u/u \sim 10^{-5}$), el problema está en el comportamiento de la función $f = (u^2/u_0^2 - 1)/\rho$ (4.1) cerca del valor límite de gas ideal $\rho = 0$. El valor de la función χ^2 (4.4) no es suficiente para determinar la bondad de un ajuste. El coeficiente de correlación mostró ser un parámetro adecuado para estimar la bondad de un ajuste de mínimos cuadrados y la consistencia de un conjunto dado de datos.

La relación entre coeficientes viriales acústicos y ordinarios da un camino directo para evaluar la confiabilidad de modelos de interacción molecular con datos de velocidad del sonido. Sin embargo, los

resultados de la sección 4.6 muestran que esta relación debe usarse con precaución ya que el cálculo de coeficientes acústicos a partir de los ordinarios puede ser sensible a los errores de éstos últimos. En contraste, es bien sabido que el cálculo de coeficientes ordinarios es estable a los errores de los coeficientes acústicos y las condiciones iniciales.

Los resultados de este trabajo muestran que las condiciones iniciales son dominantes por debajo de la temperatura crítica T_c . Desafortunadamente, las estimaciones reportadas de los coeficientes ordinarios C y D por debajo de T_c tienen un amplio intervalo de valores. Las figuras 5.19 a 5.21 muestran que la contribución de las condiciones iniciales decrece conforme la temperatura aumenta, aun cuando las condiciones iniciales de un coeficiente Z_k aparecen en los términos de forzamiento de las ecuaciones correspondientes a los coeficientes de mayor orden $Z_{k'l>k}$. Las mismas figuras muestran que la mayor fuente de error en el cálculo de B , C y D , está en las condiciones iniciales cuando estas se imponen por debajo de la temperatura crítica.

Hay pocos resultados del cuarto coeficiente virial D del argón. El trabajo de Tegeler et al. dedicado a una ecuación de estado α (4.6) para el Argon, sólo reporta valores de B y C correspondientes a α y no existe una sola referencia al uso de α para estimar D . La figura 5.7 sugiere que dicho coeficiente D es confiable por arriba de 250 K. En contraste, los resultados reportados en este trabajo muestran que los valores de la velocidad del sonido u dados por la ecuación de estado α (4.6), tienen una precisión $\Delta u/u \sim 10^{-4}$ similar a la de los datos experimentales. Usamos la función α para obtener 200 datos u sobre cada isoterma y vimos que tal cantidad de datos da básicamente los mismos coeficientes acústicos que obtuvimos con un máximo de 12 datos sobre las mismas isotermas. Esto confirma que un número pequeño de datos de velocidad u es suficiente para estimar coeficientes ordinarios.

Como trabajo de investigación a futuro está el hacer los cálculos directamente en el espacio pT , con el propósito de evitar usar una ecuación de estado como α (4.6), para mapear los datos experimentales al espacio ρT . Por último, las ecuaciones (3.19) se resuelven imponiendo condiciones iniciales, pero en las perspectivas a futuro se contempla estudiar el problema imponiendo condiciones Dirichlet en los extremos de la región de integración y ver si es posible mejorar los cálculos, ya que una de las principales fuentes de errores es la primera derivada de cada coeficiente virial térmico a bajas temperaturas. Un trabajo preliminar del uso de condiciones de frontera Dirichlet está por publicarse [19].

Bibliografía

- [1] 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. Thermodyn.* **31**, 847-868.
- [2] M. R. Moldover, J. B. Mehl, M. Greenspan, 1986. Gas-filled spherical resonators: Theory and experiment. *J. Acoust. Soc. Am.* **79**, 253-272.
- [3] 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. Thermodyn.* **24**, 973-991.
- [4] Ch. Tegeler, R. Span, W. Wagner, 1999. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem.* **28**, 779-850.
- [5] R. Span, W. Wagner, E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, 2001. Multiparameter equations of state - recent trends and future challenges. *Fluid Phase Equilib.* **183-184**, 1-20.
- [6] A. F. Estrada-Alexanders, D. Justo, 2004. New method for deriving accurate thermodynamic properties from speed-of-sound. *J. Chem. Thermodyn.* **36**, 419-429.
- [7] M. Bijedić, N. Neimarlija, 2007. Thermodynamic Properties of Gases from Speed-of-Sound Measurements. *Int. J. Thermophys.* **28**, 268-278.
- [8] S. Lago, P.A. Giuliano Albo, 2008. A new method to calculate the thermodynamical properties of liquids from accurate speed-of-sound measurements. *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 1558-1564.
- [9] J. Wiebke, P. Schwerdtfeger, G.E. Moyano, E. Pahl, 2011. An atomistic fourth-order virial equation of state for Argon from first principles calculations. *Chem. Phys. Lett.* **514**, 164-167.
- [10] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, 2011. Ab initio virial equation of state for argon using a new nonadditive three-body potential. *J. Chem. Phys.* **135**, 084308.
- [11] K. A. Gillis, M. R. Moldover, 1996. Practical Determination of Gas Densities from the Speed of Sound Using Square-Well Potentials. *Int. J. Thermophys.* **17**, 1305-1324.

- [12] A. F. Estrada-Alexanders, J. P. M. Trusler, 1995. The speed of sound in gaseous argon at temperatures between 110 K and 450 K and at pressures up to 19 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 1075-1089.
- [13] A. F. Estrada-Alexanders, J. P. M. Trusler, 1996. Thermodynamic Properties of Gaseous Argon at Temperatures Between 110 and 450 K and Densities up to $6.8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Determined from the Speed of Sound. *Int. J. Thermophys.* **17**, 1325-1347.
- [14] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, 1992. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Second Edition.
- [15] A. F. Estrada-Alexanders, O. Guzmán, B. Pérez-Vidal, 2012. High-precision virial coefficients of argon and carbon dioxide from integration of speed of sound data in the pressure temperature domain. *Mol. Phys.* **110**, 1349-1358.
- [16] E. M. Mas, V. F. Lotrich, K. Szalewicz, 1999. Third virial coefficient of argon. *J. Chem. Phys.* **110**, 6694-6701.
- [17] K.O. Monago, 2005. An equation of state for gaseous argon determined from the speed of sound. *Chem. Phys.* **316**, 9-19.
- [18] M. Bijedić, N. Neimarlija, 2013. Speed of sound as a source of accurate thermodynamic properties of gases. *Latin Am. Appl. Res.* **43**, 393-398.
- [19] M. A. Nuñez, L. A. Medina, 2016. An approach to get thermodynamic properties from speed of sound. Aceptado para publicarse en las memorias del VIII Congreso Internacional de Ingeniería Física.
- [20] A. Malijeuský, 2007. Third Virial Coefficients of Argon from First Principles. *J. Phys. Chem.* **111**, 15565-15568.
- [21] A. F. Estrada-Alexanders, J. P. M. Trusler, M. P. Zarari, 1995. Determination of Thermodynamic Properties from the Speed of Sound. *Int. J. Thermophys.* **16**, 663-673.
- [22] M. Bijedić, S. Begić, 2014. Thermodynamic Properties of Vapors from Speed of Sound. *Journal of Thermodynamics.* **2014**, 231296.
- [23] L. Dordain, Jean-Yves Coxam, J. R. Quint, J. P. E.Grolier, 1995. Isobaric Heat Capacities of Carbon Dioxide and Argon Between 323 and 423 K and at Pressures up to 25 MPa. *J. Supercrit. Fluids.* **8**, 228-235.
- [24] E. Vogel, B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich, 2010. Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II. Thermophysical properties for low-density argon. *Mol. Phys.* **108**, 3335-3352.

- [25] J. Wiebke, E. Pahl, P. Schwerdtfeger, 2012. Sensitivity of the thermal and acoustic virial coefficients of argon to the argon interaction potential. *J. Chem. Phys.* **137**, 064702.
- [26] J. Wiebke, 2013. Comment on “An equation of state for gaseous argon determined from the speed of sound”. *Chem. Phys.* **411**, 43-44.
- [27] W. Cencek, G. Garberoglio, A. H. Harvey, M. O. McLinden, K. Szalewicz, 2013. Three-Body Nonadditive Potential for Argon with Estimated Uncertainties and Third Virial Coefficient. *J. Phys. Chem. A.* **117**, 7542-7552.
- [28] U. Virendra, A. Rajiah, D.H.L. Prasad, 1995. Dependence of the second virial coefficient on temperature, *Chem. Eng. J.* **56**, 73-76.
- [29] K. A. Gillis, 1996. Thermodynamic Properties of Seven Gaseous Halogenated Hydrocarbons from Acoustic Measurements: $CHClFCF_3$, CHF_2CF_3 , CF_3CH_3 , CHF_2CH_3 , $CF_3CHFCHF_2$, $CF_3CH_2CF_3$, and $CHF_2CF_2CH_2F$. *Int. J. Thermophys.* **18**, 73-135.
- [30] J. J. Hurly, J. W. Schmidt, K. A. Gillis, 1996. Equation of State and Ideal-Gas Heat Capacity of a Gaseous Mixture of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane, Pentafluoroethane, and Difluoromethane. *Int. J. Thermophys.* **18**, 655-681.
- [31] F. del Río, J. Eloy Ramos, Ian A. McLure, 1998. Nonconformal Potentials and Second Virial Coefficients in Molecular Fluids. *J. Phys. Chem. B.* **102**, 10568-10575.
- [32] I. A. McLure, J. Eloy Ramos, F. del Río, 1999. Accurate Effective Potentials and Virial Coefficients in Real Fluids. 1. Pure Noble Gases and Their Mixtures. *J. Phys. Chem. B.* **103**, 7019-7030.
- [33] J. E. Ramos, F. del Río, A. F. Estrada-Alexanders, 1999. Accurate Effective Potentials of Real Substances from Acoustic Virial Coefficients. *Int. J. Thermophys.* **20**, 631-641.
- [34] R. Bukowski, K. Szalewicz, 2001. Complete ab initio three-body nonadditive potential in Monte Carlo simulations of vapor-liquid equilibria and pure phases of argon. *J. Chem. Phys.* **114**, 9518-9531.
- [35] L. G. MacDowell, C. Menduin, C. Vegaa, E. de Miguel, 2003. Third virial coefficients and critical properties of quadrupolar two center Lennard-Jones models. *Chem. Phys.* **5**, 2851-2857.
- [36] A. B. Kaplun, A. B. Meshalkin, 2010. Phenomenological Method for Construction of the Liquid and Gas Equation of State. *J. Chem. Eng.* **55**, 4285-4289.
- [37] J. Wiebke, E. Pahl, P. Schwerdtfeger, 2012. Up to fourth virial coefficients from simple and efficient internal-coordinate sampling: Application to neon. *J. Chem. Phys.* **137**, 014508-7.
- [38] F. del Río, E. Díaz-Herrera, O. Guzmán, J. A. Moreno-Razo, and J. Eloy Ramos, 2013. Analytical equation of state with three-body forces: Application to noble gases. *J. Chem. Phys.* **139**, 184503.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00048

Matrícula: 2132800154

ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS DEL ARGÓN POR
MEDIO DE LA VELOCIDAD DEL
SONIDO Y SOLUCIONES
ANALÍTICAS DE LAS ECUACIONES
PARA COEFICIENTES VIRIALES

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 29 del mes de marzo del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. EDUARDO PIÑA GARZA
DR. PEDRO OREA
DR. ANDRES FRANCISCO ESTRADA ALEXANDERS



LUIS ALBERTO MEDINA JUAREZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)
DE: LUIS ALBERTO MEDINA JUAREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobarlo

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. EDUARDO PIÑA GARZA

VOCAL

DR. PEDRO OREA

SECRETARIO

DR. ANDRES FRANCISCO ESTRADA
ALEXANDERS

