



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

01180

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
SECCIÓN DE MECÁNICA TEÓRICA
Y APLICADA.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES TERMO
DINAMICAS Y FENOMENOS DE RELAJACION HACIA EQUI-
LIBRIO DE SUSTANCIAS COMPRESIBLES REALES CERCA
DE SU REGION CRITICA,

T E S I S Q U E P R E S E N T A :

ALEJANDRO F. ROMERO LOPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE :

DOCTOR EN INGENIERIA MECANICA TEORICA Y APLICADA.

JEFE DE LA SECCION

Dr. David M. Binding

SECRETARIO ACADEMICO

M. en I. Sergio Tirado Ledesma

JURADO

Dr. Leopoldo García-Colín Scherer

Dr. Enzo Levi Lattes

Dr. José Luis Fernández Zayas

Dr. Mihir Sen

Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda

Dr. Jaime Cervantes de Gortari

Dr. David M. Binding

01186
1982

Ciudad Universitaria D.F., a 14 de diciembre de 1982

TEJES CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

C O N T E N I D O

Sección	Descripción	Página
1.	<u>Introducción</u>	1
2.	<u>Descripción fenomenológica de cambios de fase</u>	6
2.1	Fluidos	6
2.2	El parámetro de orden	13
2.2.1	Ferromagnetos	15
2.2.2	Otros sistemas	18
2.2.2.1	Aleaciones y mezclas binarias	18
2.2.2.2	Transición orden-desorden: latón β	19
2.2.2.3	Transición λ del He ⁴	20
3.	<u>Ecuaciones de estado en el punto crítico</u>	22
3.1	La ecuación de van der Waals	22
3.1.1	Los exponentes críticos y su cálculo a partir de la ecuación de van der Waals	24
3.1.2	Teoría simplificada de los exponentes críticos	24

3.1.3	Los principales exponentes β , δ , γ , α	26
3.1.4	Cálculo de exponentes para un fluido de van der Waals	28
3.2	Desarrollo en serie de Taylor alrededor del punto crítico	31
3.3	Desarrollo virial	34
3.4	El gas de celosía (lattice gas)	35
4.	<u>El potencial de Helmholtz</u>	37
4.1	Introducción	37
4.2	Procesamiento de la información experimental	38
4.3	Aplicación directa de información experimental	39
4.4	Ecuaciones modelo	43
5.	<u>Mediciones experimentales</u>	48
5.1	Introducción	48
5.1.1	La compresibilidad isotérmica y la densidad	50
5.1.2	Perturbaciones pequeñas	51
5.1.3	El tiempo de relajación hacia equilibrio	52
5.1.3.1	El concepto de relajación	52
5.1.3.2	Descripción cuantitativa	52
5.1.3.3	Relajación de la temperatura, difusividad térmica	53
5.1.3.4	Efectos debidos a convección	56
5.1.4	Impurezas	57
5.2	Arreglo experimental para CO ₂	58
5.2.1	Pureza de la muestra	58
5.2.2	Calibración de termopares	59
5.2.3	Arreglo experimental	61

5.2.4	Sellado de la cámara	62
5.2.5	Aislamiento y control de temperatura	63
5.2.6	Llenado y evacuado	63
5.2.7	Medición de temperatura	64
5.2.8	Medición de presión	64
5.2.9	Medición de densidad	65
5.3	Los experimentos	68
5.4	Presentación de resultados	70
5.5	Perturbaciones mecánicas	71
5.6	Observación de la relajación hacia equilibrio de la densidad en la transición a la región supercrítica	72
5.7	Consideración de errores	73
5.8	Conclusiones de las mediciones experimentales	73
A.	<u>Apéndice</u>	77
A.1	Introducción	77
A.2	Mediciones	78
A.3	La teoría estadística de la estimación	80
A.4	La suma de errores al cuadrado	84
R.	<u>Referencias</u>	87

1.- Introducción

En las últimas décadas {1},{2},{3}, * los fenómenos que ocurren en la zona cercana al punto crítico de sustancias puras y de mezclas, han atraído considerablemente la atención de investigadores en todo el mundo. A pesar de que el comportamiento crítico de las sustancias fue descubierto desde 1869, por T. - Andrews {4}, el interés en este fenómeno peculiar mantiene activos varios Institutos de Investigación en diferentes lugares - del planeta. Algunas de las características cualitativas en la zona crítica son actualmente del dominio de la técnica, otras, sin embargo, permanecen en un misterio total, lo que hace al tema sumamente interesante para considerarlo como campo de investigaciones fructíferas. Así se mantiene el atractivo eterno - de la termodinámica; siempre nueva y siempre vieja.

Entre los diferentes objetivos de la termodinámica, uno de ellos es, sin lugar a dudas, la obtención de ecuaciones de estado consistentes con resultados experimentales sobre todo en -4 aquellos fluidos que tienen importantes aplicaciones técnicas.

* Indica referencias al final del trabajo.

Para fluidos de baja densidad bajo condiciones presupuestas de interacción molecular, es posible obtener modelos con ayuda de la mecánica cuántico-estadística, que permiten establecer expresiones cuya validez bien puede alcanzar hasta presiones relativamente altas en la esfera de los gases reales.

Para gases cuya densidad es alta o sustancias en la zona de dos fases (líquido-gas), los desarrollos teóricos se vuelven sumamente complicados y sólo aplicable a modelos moleculares muy simplificados. En la ingeniería es muy importante contar con información termodinámica confiable que cubra de ser posible todo el intervalo de estados fluidos; líquido, gaseoso o ambos.

No es ninguna novedad el hecho de que las entalpías de cambios de fase por abajo de la zona crítica encuentran amplias aplicaciones en la técnica para producción de energía, etc.

Por lo general en el establecimiento de ecuaciones empíricas, deben satisfacerse tres puntos básicos generales:

- 1.- En el caso límite de densidades muy pequeñas, el comportamiento del gas ideal debe reproducirse.
- 2.- A menudo el punto crítico sirve como base de la ecuación y, si esta es de la forma $p=p(\rho, T)$, las derivadas 1a. y 2a., pueden suponerse conocidas $(\partial p/\partial \rho)_{cr}$, $(\partial^2 p/\partial \rho^2)_{cr}$, siempre que se suponga comportamiento analítico.
- 3.- Consistencia con las leyes de la termodinámica.

El punto crítico tiene además un significado de especial importancia, ya que en la superficie de estados representa la transición entre el campo heterogéneo de dos fases y el homogéneo de una fase; en esta zona algunas propiedades termodinámicas alcanzan valores extremos.

Con el estado actual de avance de las computadoras digitales electrónicas, el manejar una ecuación empírica de estado que con

tenga cincuenta o más términos, no representa ningún problema y sí por el contrario ventajas en la reducción de tiempos muy costosos de experimentación, ya que los coeficientes se pueden adecuar a datos experimentales de tal forma que el intervalo de validez de la ecuación empírica abarque prácticamente todo el espectro de estados fluidos.

No obstante que las ecuaciones empíricas reproducen fielmente el punto crítico, así como la primera y segunda derivadas, en su vecindad inmediata muestran una desviación considerable en relación a mediciones experimentales, con lo cual su rango de validez se reduce, lo que es sorprendente puesto que el punto crítico sirve como punto de partida y proporciona más información con sus derivadas que cualquier otro punto. Así que es de suponerse que en dichas ecuaciones empíricas de estado, la formulación matemática con su información física básica no sea suficiente par poder describir satisfactoriamente el comportamiento verdadero de las propiedades de estado en el punto crítico.

Por tanto un mejor conocimiento físico de la región crítica es, por una parte, de interés práctico para la elaboración de ecuaciones empíricas y por otra, muy importante para la comprensión de las teorías moleculares de la condensación, los estados fluidos y los cambios de fase. El interés siempre creciente que desde hace más de 110 años se manifiesta, estriba en la continua búsqueda de respuestas a las preguntas clásicas respecto a la existencia de fases diferentes o estados de la materia.

Pueden enumerarse entre otras las siguientes razones fundamentales:

- i) Cuando una sustancia se aproxima al punto crítico, los valores de algunas de sus propiedades tienden a valores extremos, ∞ ó cero. Aquí es común el término de "divergencia crítica".
- ii) Las reflexiones teóricas que recibieron un fuerte impulso

cuando Onsager (5) en 1944 determinó la solución exacta del modelo bidimensional de Ising, logrando aclarar, en forma teórica también, las singularidades de los puntos críticos. A raíz de esta solución se llega a la conclusión que la ecuación de estado no puede ser analítica en este punto.

- iii) Muchos cambios de fase en el punto crítico de sistemas físicos básicamente distintos, por ejemplo fluidos puros, ferromagnetismo, ferroelectricidad, aleaciones binarias, mezclas binarias de fluidos, la transformación del Helio muestran un sorprendente comportamiento similar, de tal forma que puede establecerse un comportamiento universal o "universalidad" de los fenómenos críticos.

El orden anterior es independiente de su importancia, la "universalidad" podría ser la característica más importante del comportamiento crítico. En la literatura, la mayor cantidad de publicaciones sobre el tema versa precisamente sobre transformaciones ferromagnéticas; la razón de ello es que los modelos de sistemas disponibles son casi todos de naturaleza magnética, como el modelo de Ising o el de Heisenberg, además de que el campo magnético puede controlarse más fácilmente que la densidad o la presión en un sistema líquido - gas, debido al crecimiento ilimitado de la compresibilidad que induce efectos gravitatorios de importancia, y juega un papel difícil de controlar y evitar.

En un sólido, la naturaleza regular de la malla facilita el tratamiento matemático.

En el capítulo 4 se propone seleccionar la función de Helmholtz como potencial termodinámico adecuado para la descripción de todos los estados fluidos y en combinación con el apéndice, donde se presentan las bases de la teoría estadística de la estimación, se indican los lineamientos necesarios para el establecimiento de ecuaciones paramétricas que describan con

precisión suficiente el potencial o función de Helmholtz con in finidad de aplicaciones posibles.

La parte experimental del presente trabajo describe un méto óptico para determinar la densidad del dióxido de carbono - (CO_2), así como algunas características de relajación, hacia - equilibrio termodinámico, provocadas por pequeñas perturbaciones, térmicas o mecánicas, causadas a voluntad con objeto de observar el fenómeno. Finalmente se hace una descripción detallada tanto del arreglo experimental como de los resultados de la investigación y se presenta un sumario de las conclusiones relevantes de este trabajo.

2. Descripción fenomenológica de cambios de fase.

2.1 Fluídos

En termodinámica de equilibrio, a menudo denominada "termostática", el estado de un sistema puede describirse mediante propiedades macroscópicas de estado (X, Y, Z) entre las cuales existe una relación funcional de ellas a través de la ecuación de estado o ley cero [7], de la forma $F(X, Y, Z) = 0$, que representa una superficie de estado en un espacio tridimensional.

Para un fluido las propiedades de estado pueden ser bien (p, v, T) ó (P, ρ, T) . Al variar una propiedad de estado, el sistema bajo observación presenta también una variación, regida esta última por la ecuación de estado correspondiente. Para ciertos valores de las propiedades de estado, estas variaciones se presentan en forma discontinua, tal como ocurre en las transformaciones de fase, donde una fase se caracteriza como una parte homogénea y única del sistema. Este comportamiento de la materia puede visualizarse más fácilmente, si se proyecta la superficie $F(P, \rho, T) = 0$ sobre los planos (p, T) y (P, ρ) , dando lugar, para el caso de un fluido, a la fig. 2.1.

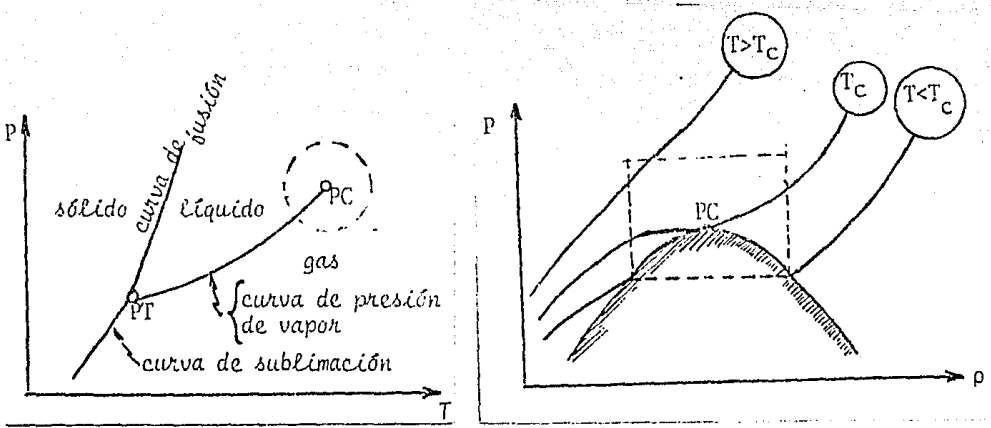


Fig. 2.1 Diagrama esquemático de estado para un fluido puro en las proyecciones (P,T) y P,ρ), P.c. es el punto crítico, y P.T. es el punto triple.

En la proyección (P, T) se distinguen tres regiones separadas correspondientes a las tres fases de la materia, sólida, líquida y gaseosa. Es elemental que el equilibrio termodinámico de estado entre las fases se presenta siempre a lo largo de una trayectoria determinada experimentalmente:

- | | | |
|--------------|---|---------------------------|
| Fase líquida | } | Curva de presión de vapor |
| Fase gaseosa | | |
| Fase sólida | } | Curva de fusión |
| Fase líquida | | |
| Fase sólida | } | Curva de sublimación |
| Fase gaseosa | | |

Cada punto en las curvas anteriores representa un estado en el cual dos fases distintas pueden coexistir, con la excepción del punto triple, en el cual las tres fases surgen en estado de equilibrio simultáneamente.

En este trabajo no se hará mención a la "4a. fase", denominada así por algunos autores, correspondiente a estados tales en que debido al nivel muy elevado de energía en las partículas del gas se presenta el fenómeno de la disociación iónica o plasma {8}, en que el gas se convierte en un gas de partículas libres con carga eléctrica (iones). Para los fines de este trabajo no tiene sentido hablar de la "física de los plasmas", ya que involucran energías (temperaturas) muy superiores a las que se manejan en problemas de ingeniería, exceptuando la tecnología subyacente a la fusión nuclear.

Volviendo a la descripción fenomenológica del comportamiento de la materia, el cambio de una fase a otra se encuentra bajo tres distintas denominaciones con el mismo significado:

Conversión de fase

Cambio de fase

Transformación de fase

La termodinámica establece que una transformación de fase se caracteriza mediante la igualdad de las propiedades intensivas de estado P y T en las dos fases, o bien en las tres fases si se trata del punto triple.

Si se elige el potencial de Gibbs.

$$dg = -sdT + vdp \quad (2.1)$$

Si T y p permanecen constantes en la transformación de fase entonces $dg = 0 \rightarrow g_f = g_v$; etc., es decir el potencial de Gibbs de las fases debe ser igual.

La curva de presión de vapor termina en un punto denominado crítico, cuyas coordenadas son la presión crítica p_c , la densi-

dad crítica $\rho_c = 1/v_c$ y la temperatura crítica T_c .

Para temperaturas supercríticas es posible entonces, transformar un gas continuamente a la fase líquida mediante variaciones adecuadas de estado sin que para ello sea necesario recorrer la trayectoria discontinua de los límites de fase (véase la parte asegurada de la fg. 2,1)

Desde el punto de vista exclusivamente fenomenológico no hay ninguna diferencia fundamental entre la fase líquida y la gaseosa, lo que condujo a afirmar en forma primitiva la continuidad de las fases líquida y gaseosa. Para la curva de fusión (solidificación), no ha podido encontrarse hasta ahora ningún punto terminal, lo que ha conducido generalmente al acuerdo (no escrito) de que no existe ningún punto crítico para los cambios de fase sólido-líquido y sólido-gas. {9}

No fué sino hasta hace un poco más de 110 años, cuando Andrews {4} en 1869 descubrió el punto crítico del CO_2 , que se hizo del conocimiento público el hecho que la curva de presión de vapor termina en el punto crítico. Hasta entonces, gases normales como O_2 , N_2 , H_2 , H_e , etc., eran considerados como "no licuables", puesto que mediante la aplicación de presiones extremas, aun superiores a los 3000 bars, no se observaba ninguna licuefacción. Ahora parece lógico pensar que estos intentos de licuar gases se llevaban a cabo a temperaturas ambientales, lo que imposibilita su transformación a la fase líquida, ya que la temperatura crítica de ellos se encuentra por debajo de la temperatura ambiental.

La proyección de la superficie de estado en el plano (P, ρ) muestra que las densidades de las fases líquidas y gaseosa se aproximan a medida que aumenta la temperatura y en el punto crítico se vuelven iguales. De aquí pueden distinguirse dos clases de transformaciones de fase:

1) Aquellas en las que se presenta un cambio abrupto y bien

definido. Las fases son claramente distinguibles; sólido-líquido, sólido-gas, líquido-gas y la superficie de estado muestra una inconsistencia.

2) Las diferencias entre fases no son ya distinguibles, lo que ocurre a partir del punto crítico.

La transformación de fase en la zona crítica es meramente un punto terminal correspondiente a las transformaciones del 1er. tipo. Más allá del punto crítico existe sólo una fase homogénea en equilibrio. Esta diferencia es básicamente el contenido físico de la caracterización más formal de Ehrenfest {10}.

De acuerdo con lo anterior, una transformación de fase de orden n , se presenta cuando en el punto de conversión la derivada n -ésima del potencial termodinámico para ambas fases difiere:

$$\begin{aligned}
 & (\partial^n g_1 / \partial T^n)_p \neq (\partial^n g_2 / \partial T^n)_p \\
 & (\partial^n g_1 / \partial p^n)_T \neq (\partial^n g_2 / \partial p^n)_T
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

En tanto que las derivadas de orden inferior son iguales. g_1 y g_2 representan el potencial de Gibbs de las fases 1 y 2 respectivamente.

El esquema de Ehrenfest se adapta a la transformación de fase de 1er. orden. A lo largo de la curva de presión de vapor, el potencial de Gibbs para el líquido es igual al del gas $g' = g''$.

Sin embargo las derivadas primera y superiores son diferentes:

$$\begin{aligned}
 (\partial g' / \partial T)_p &= s' ; (\partial g'' / \partial T)_p = s'' + s' \neq s'' \\
 (\partial g' / \partial p)_T &= v' ; (\partial g'' / \partial p)_T = v'' + v' \neq v''
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

De aquí que evaporación, fusión y sublimación corresponden a transformaciones de fase de 1er. orden.

En el punto crítico, las primeras derivadas adquieren el mismo valor: $v' = v'' = v_c$; $s' = s'' = s_c$, sin embargo, las segundas derivadas divergen:

$$(\partial^2 g / \partial T^2)_c = (\partial s / \partial T)_c = C_p \rightarrow \infty$$

$$(\partial^2 g / \partial p^2)_c = (\partial v / \partial p)_c \rightarrow \infty$$

(2.4)

La divergencia de las 2as. derivadas trae como consecuencia que no se obedezca la descripción de Ehrenfest en el punto crítico. En general, se dice que una transformación de fase es de 1er. orden si una o más de las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos son inestables. Si las primeras derivadas permanecen fijas, pero las segundas son inconsistentes o divergen entonces se dice que se tiene una transformación de fase de 2o. orden o superior.

Para fluidos en la cercanía de su zona crítica, el comportamiento puede resumirse en tres grupos de propiedades, según la clasificación hecha por Ulrich Grigull [11], basada en el comportamiento del agua en fase líquida y gaseosa:

1er. Grupo:

La función de estado no tiene ningún valor extremal en el punto crítico; pertenecen a este grupo las propiedades v , u , h , s , f , g y las derivadas:

Coefficiente Joule-Thomson:

$$\delta_h = (\partial T / \partial p)_h$$

Coefficiente de tensión isentrópica:

$$\beta_s = (1/n) (\partial p / \partial T)_s$$

Coefficiente de tensión isocórica:

$$\beta_v = (1/p) (\partial p / \partial T)_v$$

Presión interna:

$$p_i = (\partial u / \partial v)_t$$

2o. Grupo:

La función $\rightarrow \infty$ (diverge) en el punto crítico

Calor específico a presión constante:

$$c_p = (\partial^2 g / \partial T^2)_p = (\partial s / \partial T)_p$$

Coefficiente de estranulación térmica

$$\delta_t = (\partial h / \partial p)_t$$

Compresibilidad isotérmica:

$$\kappa_t = (1/v)(\partial v / \partial p)_t$$

Coefficiente de expansión isobárica:

$$\alpha_p = (1/v)(\partial v / \partial T)_p$$

Relación de calores específicos:

$$k = c_p / c_v$$

Diferencia de calores específicos

$$c_p - c_v$$

3er. Grupo:

La función tiene un valor extremo en el punto crítico que no necesariamente debe ser cero o infinito:

Calor específico a vol cte: $c_v = -T(\partial^2 f / \partial T^2)_v = (\partial s / \partial T)_v = (\partial u / \partial T)_v$

Compresibilidad isentrópica: $\kappa_s = -(1/v)(\partial v / \partial p)_s$

Coefficiente de expansión isentrópica:

$$\alpha_s = (1/v)(\partial v / \partial T)_s$$

Velocidad del sonido:

$$a^2 = -v^2(\partial p / \partial s)_s = v / \alpha_s$$

Exponente isentrópico:

$$\gamma = -(v/p)(\partial p / \partial v)_s = a^2 / pv$$

El comportamiento singular de las propiedades del 2o. grupo se comprueba en forma teórica y experimental. Si se supone comportamiento clásico (analítico) en la región crítica, teórica--

mente se comprueba que la causa de la divergencia estriba en las suposiciones básicas impuestas a las ecuaciones clásicas de estado en el punto crítico, caracterizadas por $(\partial^3 p / \partial v^3)_{T_C} < 0$, $(\partial p / \partial v)_{T_C} = (\partial^2 p / \partial v^2)_{T_C} = 0$; que puede observarse en cualquier tratamiento formal de termodinámica clásica, por ejemplo {7} ó {12}.

El comportamiento del 3er grupo es objeto de fuertes discusiones desde el descubrimiento del estado crítico, debido a que estas propiedades son decisivas para la comprensión del significado físico de las transformaciones de fase, para la comparación con teorías microscópicas y para la selección de enunciados empíricos adecuados en la formulación de ecuaciones de estado.

Todos estos factores han influido para que la investigación física dedique considerables esfuerzos a la solución de estas cuestiones. Mientras que las teorías clásicas (por ejemplo -- Van der Waals) sólo predicen valores extremos de estas propiedades, actualmente los investigadores se inclinan por aceptar que c_v , κ_s y α_s "divergen débilmente" {13}, de donde se infiere -- (ver grupo3) que α y γ tienden a cero al aproximarse a la región crítica. Esto también se comprueba experimentalmente, pero c_v y a son propiedades medibles.

2.2 El parámetro de orden.

Aun cuando se trata de un concepto derivado de las teorías de campos moleculares, aplicable no sólo a fluidos, resulta ser una idea fundamental que ayuda a elucidar la comprensión del comportamiento cercano a un punto crítico. Introducido por vez primera por Landau {14}, ha sido adoptado para describir el fenómeno crítico. L.P. Kadanoff et al {15} tabulan el parámetro de orden para distintos sistemas físicos y tiene las propiedades siguientes:

- a) Puede anularse por encima del punto crítico pero debe ser distinto de cero en la región inmediata inferior a T_C

- b) Puede tender a cero continuamente por la izquierda (en algunos textos: "por abajo"), cuando $T \rightarrow T_c$. Esta condición asegura que la transición no sea de primer orden.
- c) Por debajo de la transición de fase, no está totalmente determinado por condiciones externas, pero puede tomar dos o más valores distintos, bajo condiciones físicamente idénticas. Para un líquido $\rho - \rho_c$ es el parámetro y -- puede tomar 2 valores distintos, positivo para la fase líquida y negativo para la fase gaseosa.

En general el parámetro de orden puede expresarse como función del "alejamiento" de la temperatura crítica

$$\phi \sim (T_c - T)^\beta = \tau^\beta \quad (2.5)$$

El exponente β toma para todos los sistemas un valor casi universal [16]:

$$0.34 < \beta < 0.36$$

Con esto el parámetro de orden para un fluido es igual a la diferencia de densidades ($\rho' - \rho_c$) que a la vez es proporcional a la diferencia dada por (2.5):

$$\phi = \rho' - \rho_c = (T_c - T)^\beta = \tau^\beta \quad (2.6)$$

(2.6) describe la curva de coexistencia en el lado líquido.

Aun cuando este trabajo se limita al estudio del comportamiento de fluidos de un componente, cabe hacer notar que la universalidad puede aplicarse a sistemas tales como ferromagnetos, modelo de Heisenberg, antiferromagnetos, modelo de Ising, superconducción, superfluidos, ferroeléctricos, separación de fases, aleaciones binarias, etc. [15]

Para casos reales no puede saberse *a priori* qué variables son las más adecuadas para la descripción del comportamiento crítico, en general la selección se basa en consideraciones empíricas de simetría, lo que en el caso de los fluidos ha conducido a la adopción de la diferencia de densidades, a menudo adimensionalizada, debido a que muestra en general una mejor simetría con respecto a la isocora crítica. Una justificación más amplia de selección de $\Delta\rho$ como parámetro de orden puede consultarse en el excelente trabajo de Vicentini-Missoni *et al.* [17].

2.2.1 Ferromagnetos

Sin pretender hacer una descripción completa de la descripción de fenómenos críticos en ferromagnetos, conviene hacer notar que estos últimos guardan una sorprendente similaridad con los fluidos. En cualquier texto formal de termodinámica, por ejemplo [7] ó [18] pueden encontrarse las relaciones termodinámicas que describen adecuadamente el comportamiento termodinámico de ferromagnetos. Para este caso son adecuadas como variables independientes la temperatura T , la magnetización \underline{M} y el campo magnético \underline{H} . Los potenciales termodinámicos que se aplican en este caso, son en forma análoga a los fluidos la energía libre de Helmholtz y la entalpía libre o potencial de Gibbs:

$$F = F(T, \underline{M}) \quad (2.7)$$

o bien:

$$G = G(T, \underline{H}) \quad (2.8)$$

Puesto que los cambios de volumen son muy pequeños en ferromagnetos, por lo general pueden despreciarse de la misma manera que se desprecia la magnetización en los fluidos, salvo en aquellos casos en que se alcance un estado de alta energía donde se

presente la separación iónica de la materia o plasma.

Para la inmensa mayoría de las aplicaciones ingenieriles es, sin embargo, perfectamente válido despreciar la magnetización en fluidos.

Las siguientes ecuaciones básicas resultan de las simplificaciones anteriores y forman parte de casi cualquier texto formal de termodinámica clásica, por ejemplo {7} ó {18} :

La entropía:

$$S_M = -(\partial F / \partial T)_M ; \quad S_H = -(\partial G / \partial T)_H \quad (2.9)$$

El campo magnético

$$H = (\partial F / \partial M)_T = (\partial U / \partial M)_S \quad (2.10)$$

La magnetización

$$-M = (\partial G / \partial H)_T = (\partial H / \partial H)_S \quad (2.11)$$

De tal manera que las relaciones termodinámicas conocidas pueden derivarse fácilmente si se adopta la siguiente analogía {12} :

$$V \sim -M$$

$$P \sim H$$

Los calores específicos a presión y volumen constante tienen así sus análogos a magnetización constante C_M y a campo constante C_H

$$C_{\underline{M}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\underline{M}} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\underline{M}} = - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\underline{M}}$$

$$C_{\underline{H}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\underline{H}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\underline{H}} = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\underline{H}} \quad (2.12)$$

En lugar de las compresibilidades isotérmica e isentrópica aparecen las susceptibilidades isotérmica e isentrópica:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T$$

$$\chi_s = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_s = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial H^2} \right)_s \quad (2.13)$$

Análogo a los fluidos se tiene una superficie tridimensional de estados, que puede proyectarse en los planos (\underline{H}, T) , (análogo al (T, ρ)) y $(\underline{H}, \underline{M})$ (análogo al (p, ρ)). El punto crítico en sistemas ferromagnéticos se denomina "punto de Curie" en honor a su descubridor, Pierre Curie.

Una comparación esquemática de los diagramas correspondientes puede consultarse en la referencia {9}, en tanto que los aspectos teóricos quedan perfectamente cubiertos en las referencias {12} y {18}.

El parámetro de orden para el caso de los ferromagnetos, puede entonces describirse en forma análoga al caso de los fluidos:

$$\phi = \underline{M} \sim (T_c - T)^\beta \quad (2.14)$$

El exponente β en sistemas magnéticos tiene valores análogos al de los fluidos [16] se encuentra entre 0.364 y 0.375

2.2.2. Otros Sistemas

2.2.2.1 Aleaciones y mezclas binarias

En ciertas aleaciones binarias y mezclas fundidas se alcanza una temperatura crítica T_c por abajo de la cual se separan los componentes y existe la llamada "discontinuidad de mezcla" (mixture gap), en la cual no puede haber aleación. Por encima de esta temperatura el cristal A, B puede aparecer en cualquier concentración. En este caso la curva de separación viene a jugar el papel de la curva de saturación en los fluidos.

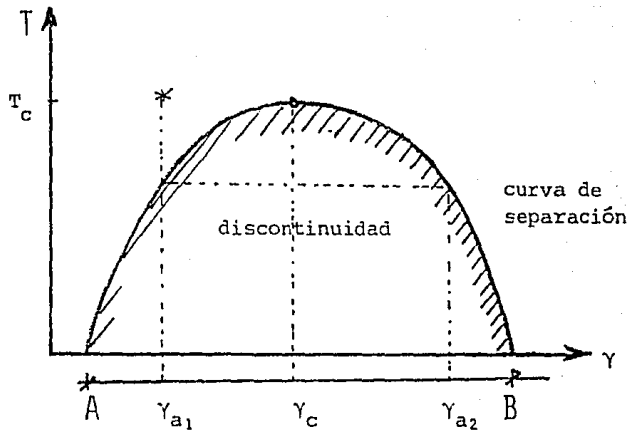


Fig. 2.2 Mezcla binaria ideal de fluidos o de aleaciones binarias de dos componentes A, B. [9]

Para una concentración dada γ_c , se vuelven iguales las concentraciones de ambas fases, lo que se logra cuando la mezcla alcanza la temperatura crítica T_c y el parámetro de orden se

define en este caso como la diferencia de concentración de un componente en las fases:

$$\phi = \gamma - \gamma \sim (T_c - T)^\beta \tag{2.15}$$

Para algunas mezclas de fluidos orgánicos los valores del exponente en (2.12) se encuentran en el intervalo {20}:

$$0.329 \leq \beta \leq 0.339$$

En tanto que para la mezcla binaria de metales líquidos G_a/H_g se determinó 0.335 {21}

2.2.2.2 Transición orden-desorden: Latón β

Este caso se refiere a la probabilidad de ocupación en la estructura cúbica del latón, formado por 50% de Cu y 50 Zn; por debajo de la temperatura crítica T_c se tiene un sistema altamente ordenado y por encima de la misma el sistema ya no conserva el orden anterior. Para este caso el parámetro de orden se define en relación a las probabilidades del cobre y del Zinc P_{cu} , P_{zn}

$$\phi = \frac{P_{cu} - P_{zn}}{P_{cu} + P_{zn}} \sim (T_c - T)^\beta \tag{2.16}$$

Con mediciones de rayos X (Roentgen) Nielsen y Dietrich {22} determinaron $\beta=0.305$ donde se sigue verificando aproximadamente el comportamiento "quasi universal" de los fenómenos cercanos al punto crítico.

2.2.2.3. Transición λ del He^4

El diagrama de fase (P, T) del He^4 se muestra esquemáticamente en la fig. 2.3; corresponde a una representación fuera de escala para el He^4 donde puede apreciarse, a diferencia de la -

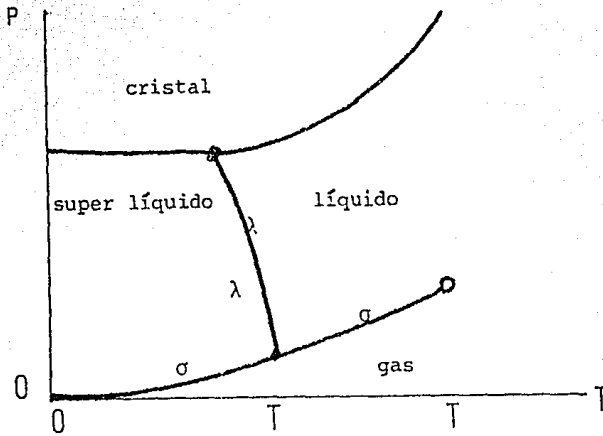


Fig. 2.3 Diagrama de fase del He^4 (fuera de escala) mostrando el carácter "cerrado" del super líquido σ : línea de presión de vapor
 λ : línea lambda [22]

fase líquida o gaseosa, la "fase superfluida" se encuentra totalmente rodeada por líneas de transición. El fenómeno sin embargo muestra una sorprendente similitud con los que ocurren en otros sistemas, incluso en la misma zona crítica del He^4 ; el parámetro de orden sería en este caso

$$\rho_s^{1/2} \sim (T_\lambda - T)^\beta$$

(2.17)

$$\rho_\lambda \sim (T_\lambda - T)^\xi$$

donde ρ_s es la densidad del super fluido $\xi=2/3= 0.666$, es decir $\xi = 2\beta$ y de nuevo puede verificarse el comportamiento universal {22}. La tabla 2.1 que se muestra a continuación, contiene un resumen de algunos ejemplos de transformaciones de fase con descripción de los parámetros de orden respectivos, según Binder {23} .

Tabla 2.1 Ejemplo de transformaciones de fase (23)

Sistema	Variable local	Parámetro de orden
Fluido	Densidad $\rho(\underline{r})$	$\Delta\rho$
Mezcla binaria AB	Concentración $C_B(\underline{r})$	Diferencia de concentraciones Δc de las fases B rica y B pobre.
Aleación binaria		Diferencia de concentraciones Δc de la lattice o estructura inferior
Ferroeléctricos Anti-Ferroeléctricos uniaxiales	Momento del dipolo eléctrico $P_z(\underline{r})$	(espontáneo) Polarización P_s Polarización de lattice o inferior P_s estructura
Ferromagnéticos Antiferromagnéticos Uniaxiales	Momento del dipolo magnético $\mu_z(\underline{r})$	(espontáneo) Magnetización M_s Magnetización de lattice o inferior M_s estructura
Ferromagnéticos Antiferromagnéticos planos	Momento del dipolo magnético $\mu_p(\underline{r}) = [\mu_x(\underline{r}), \mu_y(\underline{r})]$	(espontáneo) Magnetización M_s $\underline{M} = (M_x, M_y)$ Magnetización de lattice o estructura inferior M_s
Ferromagnéticos y Antiferromagnéticos isotrópicos	Momento del dipolo magnético $\underline{\mu}(\underline{r}) = [\mu_x(\underline{r}), \mu_y(\underline{r}), \mu_z(\underline{r})]$	(espontáneo) Magnetización $\underline{M}_s = (M_x, M_y, M_z)$ Magnetización de la lattice o estructura inferior.
Cristales de moléculas	Tensor del momento cuadrupolar	Tensor del grado de orientación.

3. Ecuaciones de estado en el punto crítico

3.1 La ecuación de estado de van der Waals

El primer intento de formular una ecuación de estado con una descripción cualitativamente correcta de un punto crítico fue llevada a cabo con éxito por van der Waals en 1873, cuando presentó su famosa disertación doctoral en la Universidad de Leiden [24]. La ecuación de Van der Waals se considera actualmente como integrante de un grupo muy grande de ecuaciones de estado que se denominan clásicas, o de teoría del campo medio, cuya característica común es que suponen una dependencia analítica de la energía libre de Helmholtz, a la vez que el punto crítico se caracteriza por las condiciones $(\partial p / \partial v)_{T_c} = (\partial^2 p / \partial v^2)_{T_c} = 0$; $(\partial^3 p / \partial v^3)_{T_c} \neq 0$ [25].

Por encima de la temperatura crítica, la presión es una función monótona decreciente del volumen, de tal manera que la compresibilidad isotérmica $\kappa = - (1/v) (\partial v / \partial p)_T$, es positiva y finita. En el punto crítico hay un punto de inflexión con pendiente horizontal en la isoterma crítica, razón por la cual la compresibilidad diverge. Las isothermas por debajo de la temperatura crítica exhiben un mínimo y un máximo locales, que forman una gaza en la cual $(\partial p / \partial v)_T > 0$, es decir, la presión se incrementa con el volumen, violando la condición de estabilidad mecánica [26].

El sistema se divide en dos fases coexistentes que son mecánicamente estables. La construcción de áreas iguales de Maxwell, que reemplaza la gaza subcrítica por una línea recta paralela al eje de los volúmenes, asegura que la temperatura, presión y potencial químico de las dos fases coexistentes sea igual y se basa en el hecho que las variaciones cíclicas de la entropía y la energía interna específicas deben ser nulas.

La aportación esencial de van der Waals, fue partir de la ecuación de estado del gas perfecto :

$$pv = RT. \tag{3.1}$$

Esta ecuación se obtiene de la teoría más sencilla, pues la suposición básica implica que las partículas del gas no tienen volumen propio y que las fuerzas de interacción entre ellas son despreciables, van der Waals las asignó, sin embargo, una interacción atractiva débil representada por un término de presión a/v^2 y además supuso que las partículas ocupan un cierto volumen representado por una constante b de tal forma que en la ecuación (3.1) se afecta a la presión p y al volumen v :

$$(p + a/v^2) (v-b) = RT \tag{3.2}$$

En el punto crítico se impone a la Ec. (3.2) la construcción de un punto de inflexión, que implica que la primera y la segunda derivada se anulen.

Por tanto, una característica fundamental de esta ecuación de estado es que los valores de las derivadas 1a. y 2a. sean conocidos en el punto crítico a lo largo de la isoterma crítica {27} además, la 3a. derivada por razones de estabilidad, debe ser negativa:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{cr}} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_{cr}} = 0 \tag{3.3}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{T_{cr}} < 0$$

Las condiciones que presentan las ecuaciones (3.3), son características de un grupo de ecuaciones llamadas clásicas. A menudo las Ecs. (3.3) se denominan también condiciones de "contacto de tres puntos" [28]. Otra característica común de las ecuaciones clásicas es que presuponen una dependencia analítica de la ecuación de estado. El punto de inflexión de la ecuación de van der Waals se localiza en p_c , v_c , y T_c , con los siguientes valores que se determinan mediante el uso de las condiciones (3.3):

$$p_c = a/27b^2 ; v_c = 3b ; RT_c = 8a/27b \quad (3.4)$$

Los valores dados por las Ecs. (3.4), pueden emplearse para adimensionalizar las variables contenidas en la Ec. (3.2), de la forma siguiente:

$$P = \dot{p}/p_c ; v^* = v/v_c ; T^* = T/T_c \quad (3.5)$$

Sustituyendo las Ecs. (3.4) y (3.5), en la ecuación de Van der Waals (3.2), se obtiene la forma reducida de la misma [7].

$$(p^* + 3/v^{*2}) (3v^* - 1) = 8T^* \quad (3.6)$$

La Ec. (3.6) no presenta ningún parámetro que esté relacionado con alguna sustancia en particular; se dice entonces que obedece el principio de estados correspondientes y sirve por tanto para describir el comportamiento de fluidos de van der Waals en la vecindad del punto crítico.

Sin embargo en fluidos reales, las interacciones débiles no

son de largo alcance como pensó Van der Waals. Esta es la razón por la cual las teorías clásicas o del campo medio fallan para representar el comportamiento observado cerca del punto crítico. No obstante, si bien es cierto que la ecuación (3.6) no reproduce fielmente lo que ocurre en la zona crítica, sí por lo menos representa un comportamiento cualitativamente correcto.

3.1.1 Los exponentes críticos y su cálculo a partir de la ecuación de Van der Waals.

3.1.2 Teoría simplificada de los exponentes críticos.

El estudio de los fenómenos críticos se ha concentrado en los últimos años, en los llamados "exponentes críticos, que describen el comportamiento de las variables termodinámicas a lo largo de ciertas trayectorias y tienen un valor "universal" relativamente constante. En esencia no dependen de la naturaleza física de las interacciones moleculares o del alcance de las fuerzas de interacción que determinan las fluctuaciones. Así, son casi iguales para sistemas totalmente distintos, aunque se trate por ejemplo de líquidos, ferromagnetos u otras transformaciones de fase {29} , {30}.

Los exponentes críticos describen el comportamiento de una función termodinámica general $f(x)$, a lo largo de una trayectoria prefijada de antemano en la vecindad del punto crítico, donde "x" puede ser por ejemplo $x = (T - T_c) / T_c$. La función $f(x)$ debe ser positiva y cuando "x" tiende a cero, tener la forma

$$f(x) = x^{\lambda} \cdot f_0(x) \quad \text{para } x \rightarrow 0 \quad (3.7)$$

En general $f_0(x)$ toma un valor constante cuando $x=0$, como se indica más adelante, en cuyo caso el exponente crítico se de

fine como valor límite:

$$\lambda = \lim_{x \rightarrow 0} \{ \ln f(x) / \ln(x) \} \tag{3.8}$$

Los casos particulares en que $f_0(x)$ no toma un valor constante cuando $x=0$ se analizan más adelante. Es obvio que la ecuación (3.8), no significa que una propiedad termodinámica sea simplemente proporcional a x^λ . A continuación se describen tres casos principales, determinados por la forma de la función $f_0(x)$:

i) Caso más simple: $f(x)$ es una función de potencias cuando $f_0(x) = A$, donde A es una constante:

$$f(x) = A x^\lambda \tag{3.9}$$

ii) Cuando $x \rightarrow 0$, $f_0(x)$ es una función analítica del tipo:

$$f_0(x) = A (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots).$$

Así: $f(x) = Ax (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots) \tag{3.10}$

En algunos casos, ecuaciones del tipo (3.10) reproducen el comportamiento de estados, aún en zonas alejadas del punto crítico. Si se da el caso de las formas de las Ecs. (3.9) ó (3.10), los exponentes y los coeficientes A , a_1 , etc., pueden determinarse de datos numéricos.

iii) Si $f_0(x)$ no es analítica en el punto $x=0$, entonces la determinación de los primeros términos asintóticos se vuelve más complicada. $f_0(x)$ puede ser, por ejemplo, del tipo:

$$f_0(x) = A(1 + a x^\mu + \dots), \quad 0 < \mu < 1 \tag{3.11}$$

Si $\lambda < 0$, entonces la propiedad termodinámica en el punto crítico es cero. Para $\lambda < 0$ diverge. El caso $\lambda = 0$ implica significados múltiples; puede corresponder a una divergencia logarítmica:

$$f(x) = A \ln x + B, \quad (3.12)$$

o bien $f(x)$ toma un valor constante en el punto $x = 0$:

$$f(x) = A (a + ax^z).$$

Si z es entero positivo y además par, entonces $f(x)$ es analítica en $x = 0$. Si z es impar, la derivada j -ésima, $\partial^j f(x) / \partial x^j$, diverge cuando $j < z$. Pero si $z < 0$, $f(x)$ diverge también para $x \rightarrow 0$.

No puede decidirse por medio de argumentos termodinámicos, cual función es la más adecuada para representar una propiedad termodinámica determinada.

Sin embargo, siempre que se trate de un sistema simple de una componente, la consistencia termodinámica permite determinar el comportamiento de una propiedad una vez que se ha encontrado el de las otras dos.

3.1.3 Los principales exponentes $\beta, \delta, \gamma, \alpha$.

Se definen, de acuerdo a los lineamientos expresados en la sección 3.1.2, anterior, los símbolos y las variables correspondientes, que fueron adoptados uniformemente, por acuerdo internacional en Washington, D.C. E.U.A. en 1965 {31}. Las definiciones correspondientes se expresan a continuación:

$$\phi' \equiv \frac{\rho' - \rho_c}{\rho_c} \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\beta \equiv |\tau|^\beta \quad (3.14)$$

La Ec. (3.14) es la definición del exponente β , que describe la curva de coexistencia. La prima indica el valor de ϕ correspondiente a líquido saturado en tanto que la doble prima ("), corresponde a los valores de vapor saturado. En la cercanía del punto crítico, es decir para valores pequeños de $|\tau|$, la curva de coexistencia es simétrica, es decir $\phi' = -\phi''$,

$$\phi' - \phi'' = 2B |\tau|^\beta \cdot f_\phi(\tau) \quad (3.15)$$

La isoterma crítica ($\tau = 0$) describe mediante el exponente δ y la ecuación:

$$\pi \equiv \frac{p - p_c}{p_c} = D \text{ signo}(\phi) \cdot |\phi|^\delta \cdot f_\pi(\phi) \quad (3.16)$$

La dependencia de la temperatura que la compresibilidad isotérmica muestra a lo largo de la isocora crítica ($\rho = \rho_c$) y para $T > T_c$, está dada por:

$$\kappa_T = (1/\rho_c) (\partial\rho/\partial p)_{(\rho_c, T)} = (1/\rho_c) (\partial\phi/\partial\pi)_{(\phi=0, \tau)} = \Gamma_T^{-1} \gamma'_\phi(\tau) \quad (3.17)$$

Se pueden definir dos expresiones para la compresibilidad a temperaturas subcríticas $T < T_c$, una para el lado líquido y otra para el gaseoso

$$\kappa = \Gamma'' \cdot \tau^{-1} \gamma' \cdot f_\kappa(\tau) \quad (3.18)$$

$$\kappa = \Gamma'' \cdot \tau^{-1} \gamma'' \cdot f_\kappa(\tau) \quad (3.19)$$

En la vecindad del punto crítico $\gamma' = \gamma'' = \gamma$

Finalmente el comportamiento del calor específico se caracteriza por el exponente α

$$c_V = A|\tau|^{-\alpha} \cdot f_0(\tau) \quad (3.20)$$

La Ec (3.20) también puede particularizarse para tres casos diferentes, uno en el campo homogéneo, es decir, para $T > T_c$ y dos para $T < T_c$ que corresponden a los calores específicos de la fase líquida y de la fase gaseosa. En obvio de espacio no se anotan las ecuaciones correspondientes. El exponente α es pequeño; en general $0 < \alpha < 0.15$. Si $\alpha = 0$, puede presentarse una forma logarítmica del tipo de la Ec. (3.12).

3.1.4 Cálculo de exponentes para un fluido de van der Waals.

Para calcular los exponentes, conviene tomar como punto de partida, la forma reducida de la ecuación de van der Waals (3.6), sustituyendo en ella las variables ϕ, τ, π , dadas por las Ecs (3.14 al 16):

$$\phi = (\rho - \rho_c) / \rho_c ; \tau = (T - T_c) / T_c ; \pi = (p - p_c) / p_c$$

que son equivalentes a:

$$1/v^* = v_c/v = \rho/\rho_c = \phi + 1; T^* = T/T_c = \tau + 1; p^* = p/p_c = \pi + 1 \quad (3.21)$$

La sustitución de las expresiones (3.21) en la Ec. (3.6) - conduce a:

$$\{ \pi + 1 + 3(\phi + 1)^2 \} \cdot \{ 3/(\phi + 1) - 1 \} = 8(\tau + 1) \quad (3.22)$$

Efectuando operaciones (que no se muestran) y despejando a π , se tiene:

$$\pi = (3/2)\phi^3(1 + \phi/2 + \phi^2/4 + \dots) + 4\tau(1 + \phi/2 + \phi^2/4 + \dots) \quad (3.23)$$

De la ecuación (3.23), se tiene de inmediato la isoterma crítica, es decir para $\tau = 0$:

$$\pi = (3/2)\phi^3(1 + \phi/2 + \phi^2/4 + \dots) \quad (3.24)$$

Para valores muy pequeños de ϕ , sólo cuenta el primer término de la serie y así se tiene, al comparar con la definición (3.16), el exponente $\delta = 3$.

Para la compresibilidad isotérmica a lo largo de la isocora crítica $\phi = 0$, se tiene:

$$\rho_c K_c = (\partial\phi/\partial\pi)_{(\phi=0,\tau)} = 1/(\partial\pi/\partial\phi)_{(\phi=0,\tau)} = (1/6)\tau = (1/6)|\tau|^{-1} \quad (3.25)$$

Haciendo una comparación similar, se tiene que $\gamma = 1$

Finalmente la curva de coexistencia (o saturación), se obtiene para valores subcríticos de temperatura, es decir $\tau < 0$ y puesto que a lo largo de dicha curva las presiones son iguales, tanto para la fase líquida como para la gaseosa, simplemente se hace $\pi = \pi' = \pi''$ y se supone que las densidades de saturación cerca del punto crítico son simétricas una con respecto a la otra ($\phi' = -\phi''$). No se presenta aquí el cálculo pero es fácil comprobar que:

$$\phi' = -\phi'' = 2|\tau|^{1/2} \quad (3.26)$$

De acuerdo con la ecuación (3.26), la curva de coexistencia es parabólica con $\beta = 1/2$.

El exponente α para un fluido de van der Waals, toma el valor de cero a lo largo de la isocora crítica [32]. El cálculo de α no se incluye, sin embargo c_v presenta una discontinuidad que se manifiesta como una constante a valores subcríticos $c_v \approx 6R$, ($\tau < 0$), en tanto que a valores supercríticos ($\tau > 0$) $c_v = 0$.

Resumiendo se han obtenido los exponentes críticos de la ecuación de estado propuesta por van der Waals:

$$\begin{aligned} \delta &= 3 \\ \gamma &= 1 \\ \beta &= 1/2 \\ \alpha &= 0 \end{aligned}$$

Los valores anteriores se conocen como clásicos y corresponden a un fluido de van der Waals. A fin de comparar se tabulan a continuación los valores experimentales aproximados, los clásicos y los del modelo de Ising mencionados en la sección 3.4 de este trabajo

Tabla 3.1 comparación de valores de exponentes críticos, según diversas fuentes

Exponente	β	δ	γ	α
Valor Clásico {37}	0.5	3.0	1.0	0.0
Experimental {9}	0.34 - 0.36	4.0 - 4.6	1.1 - 1.26	0.0 - 0.15
Ising o celosía (bidimensional) {14}	1/8	15	7/4	0(log)
Ising o celosía (Tridimensional) {38}	~ 0.312	~ 5	~ 1.25	$\sim 0.08-0.12$

3.2 Desarrollo en serie de Taylor alrededor del punto crítico.

Partiendo de la suposición correspondiente a las teorías clásicas o del campo medio, se considera que la ecuación de estado $p = p(\rho, T) = p(v, T)$ es analítica en el punto crítico (también la energía libre de Helmholtz) y por tanto puede desarrollarse en serie de Taylor, alrededor de dicho punto.

$$\begin{aligned}
 p = & p_c + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_c (v - v_c) + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c (T - T_c) + \\
 & + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c (v - v_c)^2 + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_c (v - v_c) (T - T_c) + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_c (T - T_c)^2 \right] + \dots
 \end{aligned}
 \tag{3.27}$$

La mayoría de las ecuaciones de estado propuestas hasta ahora, permiten un desarrollo de este tipo. Aquí cabe hacer notar que normalmente se tienen dos casos; lo. el contacto de tres puntos, descrito en la sección anterior por las ecuaciones (3.3) y 2o. el contacto de cinco puntos caracterizado por :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_c = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_c = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial v^4}\right)_c = 0 \\
 \left(\frac{\partial^5 p}{\partial v^5}\right)_c < 0
 \end{aligned}
 \tag{3.28}$$

Las condiciones (3.28) representan una ecuación de estado en la que no sólo las dos primeras derivadas, sino también la tercera y la cuarta se anulan por razones de estabilidad que por vez primera propuso R. Plank {33}, en la década de los 1930, aun cuando en {30} se menciona a Verschaffelt (1899).

Si en el desarrollo (3.27) se utilizan valores reducidos (adimensionales) de las propiedades de estado, ecuaciones (3.14 al 16), se tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \pi(\tau, \phi) = & \pi_{10} \tau + \pi_{01} \phi + \frac{1}{2!} \left[\pi_{02} \phi^2 + 2 \pi_{11} \phi \tau + \pi_{20} \tau^2 \right] \\ & + \frac{1}{3!} \left[\pi_{03} \phi^3 + 3 \pi_{12} \phi^2 \tau + 3 \pi_{21} \phi \tau^2 + \pi_{30} \tau^3 \right] + \dots \end{aligned} \quad (3.29)$$

En (3.29) con objeto de abreviar se ha empleado la siguiente nomenclatura

$$\pi_{mn} = \left(\partial^{m+n} \pi / \partial \tau^m \partial \phi^n \right)_c \quad (3.30)$$

Donde $m=0,1,2,\dots$, es el orden de la derivada con respecto a τ y $n=0,1,2,\dots$ es el orden de la derivada con respecto a ϕ .

En la ecuación (3.29) si se usa la condición de contacto de tres puntos :

$$\pi_{01} = \pi_{02} = 0 \quad \pi_{03} > 0 ;$$

Para la isoterma crítica ($\tau=0$), (3.29) resulta en :

$$\pi(0, \phi) = \frac{1}{3!} \pi_{03} \phi^3 + \frac{1}{4!} \pi_{04} \phi^4 + \dots \quad (3.31)$$

Es decir, $\delta=3$ para $\tau < 0$, la curva de coexistencia implica $\phi' = -\phi''$ y además debe cumplirse $\pi(\tau, \phi') = \pi(\tau, \phi'')$, sustituyendo en (3.29) y efectuando las operaciones algebraicas, que no se muestran en obvio de espacio, se tiene :

$$\phi' = -\phi'' = \left(6\pi_{11} / \pi_{03} \right)^{1/2} \cdot |\tau|^{1/2} \quad (3.32)$$

De (3.32) se tiene $\beta=1/2$, de la misma manera se puede desa--

Desarrollar una expresión para la compresibilidad isotérmica $\kappa = -(1/v) (\partial v / \partial p)_T = (1/\rho) (\partial \rho / \partial p)_T$. κ es fácil de adimensionalizar, multiplicando por la presión crítica y a lo largo de la isocora crítica, caracterizada por $\phi=0$, se tiene :

$$P_c \kappa = \left[\frac{\partial \phi}{\partial \pi} \right]_T = \frac{1}{\pi_{11}} |\tau|^{-1} \quad (3.33)$$

Y a lo largo de la curva de coexistencia, donde $\phi = \phi'$

$$P_c \kappa = \left[\frac{\partial \phi}{\partial \pi} \right]_T = \frac{1}{2\pi_{11}} |\tau|^{-1} \quad (3.34)$$

De las dos últimas expresiones se obtiene el valor del exponente $\gamma=1$, es decir con la expansión en serie de Taylor los exponentes críticos adquieren los mismos valores que se deducen de la ecuación de estado de van der Waals. En este trabajo se renuncia al cálculo de los exponentes con el desarrollo en serie de Taylor bajo el contacto de 5 puntos, sin embargo, se reproduce el valor de los mismos que se obtiene bajo este tratamiento

$$\alpha = 0 ; \beta = 1/4 ; \gamma = 1 ; \delta = 5 \quad (3.35)$$

Las desigualdades de Rushbrooke {34} y Griffith {35} entre exponentes críticos, se convierten en igualdades si se sustituyen los valores obtenidos en ambos casos (contacto de tres y cinco puntos), es decir :

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &\geq 2 + \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\ \alpha + \beta(1+\delta) &\geq 2 + \alpha + \beta(1+\delta) = 2 \\ \gamma &\geq \beta(\delta+1) + \gamma = \beta(\delta+1) \end{aligned} \quad (3.36)$$

3.3 Desarrollo virial

La ecuación virial se obtiene a partir de aplicar métodos de la mecánica estadística a gases reales; esto implica que se llegue a un resultado basado en un modelo de interacción molecular. Para gases reales hasta presiones moderadamente altas el desarrollo virial produce una ecuación de estado de exactitud razonable, es quizás uno de los más importantes logros de la termodinámica estadística.

La base fundamental de este desarrollo es que cada molécula se mueve aleatoriamente en un campo potencial, de tal manera que se producen interacciones entre 2, 3, 4 o más moléculas en que su estructura interna es irrelevante. La probabilidad de encontrar en cierto lugar una molécula en un cierto tiempo es proporcional al número de partículas en el volumen V , es decir N/V , la densidad de partículas. La probabilidad "P" de encontrar en este lugar no una, sino 2 partículas es, de acuerdo a las leyes de la probabilidad:

$$P_1 = \frac{N}{V} ; P_2 = \frac{N}{V} \quad P = P_1 P_2 = \left[\frac{N}{V} \right]^2 \quad (3.37)$$

El conjunto de dos o más partículas se comporta diferente que el de una sola, la probabilidad de encontrar j en el mismo lugar, es entonces $P = \frac{N^j}{V^j}$.

El efecto de interacción de tales grupos ocasiona entonces términos de corrección a la ecuación de estado, de donde la ecuación virial toma la forma

$$p = kT \cdot \left[\frac{N}{V} + \sum_{j=2}^m \left(\frac{N}{V} \right)^j B_j \right] \quad (3.38)$$

Los coeficientes B_j son funciones complicadas de la temperatura. Desarrollando (3.38) bajo la consideración de interacciones entre varias partículas puede demostrarse que también se obtienen los exponentes clásicos.

Esta visión super simplificada de la ecuación virial puede por supuesto desarrollarse con métodos de termodinámica estadística suponiendo algún potencial, por ejemplo el de Lennard-Jones 6/12 para moléculas esféricas, con lo que pueden calcularse el 2º y 3er. coeficientes viriales. Los detalles de cálculo se omiten en este trabajo, sin embargo, pueden consultarse por ejemplo en {36}

3.4 El gas de celosía (Lattice gas)

Este modelo teórico, en forma análoga al anterior, no corresponde en realidad a una descripción fenomenológica de los cambios de fase; sin embargo, reproduce los principales exponentes críticos $\beta \approx 0.31, \gamma \approx 1.25, \alpha \approx 0.08-0.12$ {37} con valores que se apegan sorprendentemente a los obtenidos experimentalmente, dados en la sección 3.1.4, aun inclusive dentro del rango de incertidumbre propio de las mediciones experimentales.

El principio de la era moderna en la teoría de las transiciones de fase, lo sitúan muchos autores {15} , {16} , {38}, etc., en 1944 cuando Onsager resolvió exactamente el modelo bidimensional de Ising para un ferromagneto y encontró que para este modelo la energía libre no es analítica en el punto crítico.

En este modelo se asocia con cada punto de la celosía ("lattice") una variable s_i que sólo puede tener dos valores + 1 (espín hacia arriba) o - 1 (espín hacia abajo). El Hamiltoniano de este sistema para una configuración dada de los espines {6} es:

$$H_I = -J \sum_{i,j} s_i s_j - H \sum_i s_i \quad (3.39)$$

La primera suma, que representa la interacción entre los espines, se lleva a cabo sólo entre los vecinos próximos y la segunda suma representa la interacción de los espines con el campo magnético H .

El modelo de Ising es isomorfo con el modelo simplificado de una celosía, en el cual el número asociado con cada lugar en el espacio es 1 ó 0 y corresponde a la presencia o ausencia de una partícula o molécula del gas para cada espacio de la celosía, donde puede definirse un potencial:

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r=0 \\ -\epsilon_0 & \text{para } r = r_0 \text{ (separación del vecino próximo)} \\ 0 & \text{para cualquier otra situación} \end{cases} \quad (3.40)$$

Onsager pudo calcular exactamente la función de partición para el caso bidimensional $Z = \sum \exp(-H/k_b T)$, donde la suma es sobre todas las configuraciones posibles de los espines (s_i).

De la misma manera, para el modelo de celosía, la suma se hace sobre todas las distribuciones posibles de las partículas en la celosía, de las cuales en forma similar se obtiene la ecuación de estado. El gas de celosía no corresponde obviamente a ningún sistema verdadero de la naturaleza y hasta ahora no ha sido posible la solución exacta del modelo tridimensional.

Sin embargo en la última década los avances de la computación electrónica han permitido una solución aproximada de este más bien burdo modelo, que no obstante esto, coincide razonablemente con valores experimentales (ver por ejemplo, la tabla 3.1 anterior).

4. El potencial de Helmholtz

4.1 Introducción

Los datos experimentales serían de escasa aplicación si no puede dárseles un uso adicional que garantice la continuidad de aplicación de los mismos. Un uso posible de los mismos sería por supuesto el producir una mejora en alguna o varias de las distintas ecuaciones de estado propuestas por varios autores, algunas de ellas incluso discutidas en el capítulo 3.

No puede afirmarse que exista una ecuación que describa satisfactoriamente todo el espectro de estados fluidos. La mayoría de estas ecuaciones tienen éxito parcial dentro de intervalos especificados, bien sea cerca del punto crítico (ecuaciones de escala), en la zona de comportamiento ideal, etc.

Esta parte del trabajo tiene como objetivo proponer una metodología que permita el uso directo de valores experimentales de medición, cualesquiera que sea su naturaleza, ya sea en la región crítica o lejos de la misma, para obtener ecuaciones de estado en función de parámetros obtenidos experimentalmente, que

quedan utilizarse en la técnica de una manera confiable, para lo cual se hace necesario seleccionar un potencial termodinámico que permita establecer una relación funcional adecuada.

La selección de un potencial, empleando métodos de la teoría estadística de la estimación que se analizan en el apéndice, es el objetivo fundamental de esta parte del trabajo.

4.2 Procesamiento de la información experimental

Las propiedades termodinámicas que se publican en forma gráfica o tabular se generan normalmente mediante ecuaciones empíricas que se adaptan mediante parámetros adecuados para reproducir tan fielmente como sea posible, la información experimental disponible. Su límite de validez se ve así extendido por el uso y/o abuso de constantes o parámetros.

La termodinámica establece que el estado intensivo de una sustancia simple compresible homogénea queda unívocamente determinado por dos propiedades intensivas e independientes de estado.

Existe una función de estado (ley cero), tal que todas las características termodinámicas relevantes del fluido pueden describirse mediante dicha función {7}.

Además de la ley cero, los potenciales termodinámicos proveen una excelente herramienta de apoyo para describir el comportamiento de sustancias compresibles. En la termodinámica de equilibrio, (a menudo denominada termostática), una de las funciones más adecuadas para describir totalmente el estado de una sustancia es la energía libre específica o función de Helmholtz:

$$f = u - Ts = f(T, v) = f(T, \rho) \quad (4.1)$$

Este es el potencial termodinámico que mejor se adapta para

describir totalmente los estados de una sustancia. Su bondad estriba en el hecho que es posible generar información termodinámica hasta en la zona de dos fases comprendida entre las dos ramas de la curva de coexistencia, además de que su característica de alcanzar un valor mínimo para todo estado de equilibrio, la hace especialmente adecuada para estudios de relajación.

Sin embargo, la energía libre específica no es una magnitud susceptible de medición directa, pero "T" y "p" sí lo son y lo que es más importante, la entropía y todas las propiedades termodinámicas principales de estado, pueden expresarse en función de "f" y sus derivadas como funciones de "T" y "v" (ó de "T" y "p").

A fin de ahorrar espacio se adopta la siguiente nomenclatura para facilitar la descripción de propiedades en función de "f" y sus derivadas:

$$f_T = (\partial f / \partial T)_V; \quad f_V = (\partial f / \partial v)_T; \quad f_{Vt} = (\partial^2 f / \partial T \partial v), \text{ etc.} \quad (4.2)$$

Haciendo uso de (4.2), de las definiciones termodinámicas y efectuando las operaciones pertinentes, se puede elaborar la tabla 4.1, que muestra diferentes propiedades termodinámicas expresadas en función de "f" y sus derivadas:

Además de permitir el cálculo de las propiedades indicadas en la tabla 4.1, la energía libre específica debe tener un valor mínimo para cada estado de equilibrio, lo que hace a esta función especialmente atractiva para estudios de relajación.

4.3 Aplicación directa de información experimental.

Puesto que no es posible contar con una expresión explícita de ϕ , puede escogerse una ecuación modelo implícita en la cual ϕ dependa de una serie de parámetros que pueden obtenerse de la información disponible experimental {34, 40}, tal que:

$$f(T, v) = f(T, p) = \psi(T, v, \underline{a}) = \psi(T, p, \underline{a}) \quad (4.3)$$

Tabla 4.1 Representación de propiedades de estado en función de la energía libre específica f y sus derivadas

Propiedad de estado	relación con f
Presión p	$- f_v$
Entropía específica s	$- f_T$
Energía interna específica u	$f - Tf_T$
Entalpía específica $h \equiv u + pv$	$f - Tf_T - vf_v$
Calor específico a presión constante c_p	$- T(f_{TT} - f_{TV}^2/f_{VV})$
Vel. del sonido $a = v - (\partial p / \partial v)_s$	$v(f_{VV} - f_{TV}^2/f_{TT})^{1/2}$
Coefficiente Joule-Thomson de estrangulamiento $\alpha_h = (\partial T / \partial p)_h$	$-(v + Tf_{TV}/f_{VV})/c_p$
Calor específico a vol. cte., c_v	$-Tf_{TT}$

La expresión (4.3) es una representación paramétrica Ψ , de "f", donde \underline{a} es un vector de parámetros que se determinan directamente mediante aplicación de regresión lineal o no-lineal y de métodos estadísticos a los valores experimentalmente determinados.

Se ha hecho un intento para obtener una expresión funcional explícita de f en {41}, utilizando para ello la ecuación de estado adoptada por la IUPAC {42}, basada en el excelente trabajo

de Chapala y Rowlinson [43], que en esencia consiste en dos partes una analítica, para zonas virtualmente "alejadas" del punto crítico y otra paramétrica o de ecuaciones de escala normales, por supuesto no analíticas en el punto crítico. Dentro de la formulación de la IUPAC, se contempla una función "switch", que elimina alternativamente la parte no analítica o la analítica, dependiendo si se aleja o se aproxima a la zona crítica.

El número de constantes que intervienen y el manejo complicado de leyes de potencias, cuando se aproxima la zona crítica, hacen difícil la manipulación algebraica, lo que por supuesto, no representa ninguna dificultad si se cuenta con un computador digital para procesar la información.

La tabla 4.1 de la sección anterior, da una idea aproximada de lo que puede lograrse con la función de Helmholtz. A continuación se detallan algunas características adicionales de la misma, antes de establecer la forma de utilizar los valores de medición. Por ejemplo, las condiciones de equilibrio de fase exigen que el potencial de Gibbs sea igual para ambas fases:

$$g'(T,p) = g''(T,p) \quad (4.4)$$

(4.4) puede expresarse en función de f , debido a la interrelación entre ambos potenciales ($f = g - pV$), que conduce a:

$$f(\bar{T}, v') - f(\bar{T}, v'') = p_s(T) (v'' - v') \quad (4.5)$$

donde una "prima" significa propiedades de estado de líquido en ebullición y la "biprima" del vapor saturado, a su vez $p_s(T)$, indica la presión de saturación correspondiente, que en la zona de dos fases solo es función de la temperatura, ésta, a su vez, de la tabla 4.1 puede expresarse como:

$$p_s(T) = -f_v(T, v') = -f_v(T, v'') \quad (4.6)$$

La ecuación (4.5) para $T = \text{constante}$ conduce al famoso criterio de Maxwell:

$$p_{\delta}(T) = (v'' - v') - \int_{v'}^{v''} p(T, v) dv \quad (4.7)$$

En tanto que la ecuación (4.6) describe las condiciones asociadas:

$$p_{\delta}(T) = p(T, v') = p(T, v'') \quad (4.8)$$

Las ecuaciones (4.5) y (4.7), conocida la energía libre "f" para cada temperatura de ebullición T , permiten calcular las tres propiedades de saturación p_{δ} , v' y v'' . Lo mismo podría decirse de las ecuaciones (4.7) y (4.8), siempre que se conozca la ecuación térmica de estado $p=p(T, v)$, lo cual difícilmente ocurre.

Todas las propiedades de la zona de dos fases se pueden calcular mediante la energía libre o sus derivadas, por ejemplo la entalpía de evaporación.

$$h_{fg} = T(s_g - s_f) = T(f_t(T, v') - f_t(T, v'')) \quad (4.9)$$

Finalmente, si se aceptan las teorías clásicas o del campo medio, pueden mencionarse que el estado crítico, caracterizado por un punto de inflexión en la isoterma crítica, con tangente horizontal (ver sección 3.1), queda descrito por las ecuaciones:

$$f_{vv}(T, v) = 0, \quad f_{vvv}(T, v) = 0 \quad (4.10)$$

La solución del sistema (4.10) conduce a la obtención de las propiedades de estado T_{ch} y v_{ch} . La presión crítica p_{cr} surge a la vez de la relación

$$P_{cr} = -f_v(T_{cr}, v_{cr}) \quad (4.11)$$

Lamentablemente, la termodinámica macroscópica sólo produce una afirmación de existencia, para la ecuación fundamental $\zeta = \zeta(T, v)$ y no da ninguna indicación respecto a su forma explícita u operativa, lo que obliga a intentar obtener una expresión empírica a partir de valores directos de medición.

De las reflexiones anteriores, puede concluirse que debe desarrollarse un proceso que permita la aplicación directa de valores de medición de propiedades termodinámicas cualesquiera, que de acuerdo con la ecuación (4.3) permitan establecer una -- función modelo, dependiente de una serie de parámetros resumidos en el vector "a" de dicha expresión. La adaptación de estos parámetros a la función modelo conduce a menudo a relaciones no-lineales y a la aplicación de una suma de errores al cuadrado que debe hacerse mínima para la solución óptima.

El método de mínimos cuadrados es una parte de la teoría estadística de la estimación y fué desarrollado desde 1809 por K.F. Gauss. En [44] se hace mención a los trabajos originales de Gauss y un desarrollo simplificado de esta teoría se presenta en el apéndice, donde a la vez se hacen ver algunas dificultades que surgen en el manejo de información experimental, sobre todo cuando no se cuenta con ecuaciones explícitas de estado.

4.4 Ecuaciones modelo

En el apéndice se exhibe con claridad la dificultad de contar con pre-correlaciones para cada propiedad de estado " z_i " en forma explícita, que a la vez permitan establecer una relación con la ecuación modelo (4.3). Inspeccionando la tabla 4.1, sólo se encuentran correlaciones lineales de "p", "u" y " C_v " :

$$p = p(T, v) = -\Psi_v(T, v, a) \quad (4.12)$$

$$u = u(T, v) = \Psi(T, v, a) - T\Psi_T(T, v, a) \quad (4.13)$$

$$c_v = c_v(T, v) = -T\Psi_{TT}(T, v, a) \quad (4.14)$$

Con excepción de (4.12), que es en realidad la ecuación térmica de estado, (ley cero {7}), "u" y "c_v" raramente se miden, sobre todo "u" que no es susceptible de medición directa.

La versatilidad de (4.12) debido a su dependencia lineal de la ecuación modelo y a la facilidad relativa de medición de "p", la hacen sumamente atractiva para que se apoyen en ella la mayoría de trabajos publicados hasta la fecha sobre correlaciones de propiedades termodinámicas basadas en mediciones de "p", "T" y "v".

Si por el contrario se desea emplear mediciones de "c_p" como función de (T, p), las ecuaciones modelo no sólo pierden su carácter lineal, sino que además no es posible su uso en forma explícita, ya que en lugar de la dependencia buscada de c_p = ζ(T, P, a), la tabla 4.1, en combinación con la ecuación (4.3), produce las ecuaciones:

$$c_p = -T \left[\Psi_{TT}(T, v, a) - \frac{\Psi_{Tv}(T, v, a)}{\Psi_{vv}(T, v, a)} \right] \quad (4.15)$$

$$p = -\Psi_v(T, v, a) \quad (4.16)$$

Estas ecuaciones son una representación paramétrica de C_p con v como variable principal. La solución de (4.16) en función

de v , por lo general no es posible, de tal manera que (4.15) y (4.16) no pueden reducirse a una expresión única para $c_p = \zeta(T, p, \underline{a})$

El carácter implícito de las ecuaciones modelo se encuentra también en las propiedades de saturación. De la tabla 4.1 y haciendo uso de las ecuaciones (4.5) y (4.6), se tienen las siguientes expresiones para la presión de saturación p_δ y los volúmenes de líquido en ebullición y vapor saturado v_δ y v_g respectivamente:

$$p_\delta = \left[\Psi(T, v_f, \underline{a}) - \Psi(T, v_g, \underline{a}) \right] \div (v_g - v_f) \quad (4.17)$$

$$p_\delta = -\Psi_v(T, v_f, \underline{a}) \quad (4.18)$$

$$p_\delta = -\Psi_v(T, v_g, \underline{a}) \quad (4.19)$$

Las ecuaciones (4.17 al 19) no permiten un desacoplamiento matemático a pesar de que una solución numérica produce valores consistentes para cada temperatura de saturación T , de las propiedades de saturación, p_δ , v_δ , v_g . Lo que procede es tratar (4.17) como independiente y sustituir los valores de v_δ , v_g y p_δ , con lo cual se obtiene una ecuación que no está necesariamente acoplada con (4.18) y (4.19), esto se ha hecho en otros trabajos para generar información de estado, por ejemplo [45].

De la misma manera se tratan las ecuaciones (4.18) y (4.19), de tal manera que pierden así su carácter original y se vuelven sólo casos especiales de la ecuación (4.12).

Se puede continuar el desarrollo de la tabla 4.1, para todas las propiedades listadas en ella, lo que no se hace en obvio de espacio, baste el caso como ejemplo de la entalpía específica h , para el campo homogéneo. No se prevén mayores dificultades, usando la expresión de la tabla:

$$h = \Gamma - T f_T - v f_v$$

La ecuación modelo correspondiente, (véase el apéndice) $z = z(x_i, y_i, a)$, sería para la entalpía :

$$h = h(T, p, a) \implies (\partial z_i / \partial a_i)_{x_i, y_i, a_j} = (\partial h / \partial a_i)_{T, p, a_j}$$

Que al introducir la función modelo $f = \psi(T, v, a)$, conduce a:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial a_i} \right)_{T, p, a_j} = \psi_{a_i} - T(\psi_{T a_i} - \psi_{T v} \psi_{v a_i} \psi_{v v}^{-1}) \quad (4.20)$$

En el desarrollo anterior, nótese que $h = h(T, p)$ no es función de (T, v) , como presupone la función modelo, esto puede resolverse mediante una transformación de variables, del cálculo de varias variables {46} :

$$(\partial z_i / \partial a_i)_{T, p, a_j} = (\partial z_i / \partial a_i)_{T, v, a_j} - (\partial z_i / \partial v)_{T, a_i} \frac{(\partial p / \partial a_i)_{T, v}}{(\partial p / \partial v)_{T, a_i}} \quad (4.21)$$

(4.21) ha sido empleada para obtener el resultado de la expresión (4.20). Mediante este procedimiento pueden obtenerse ecuaciones para el campo de dos fases, por ejemplo, para la entalpía de evaporación, el desarrollo no se muestra, pero partiendo de la ecuación (4.9), desarrollando, introduciendo (4.3) y haciendo las transformaciones de (4.21), se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{\partial h_{fg}}{\partial a_i} \right)_{T, a_j} = T \left[\psi_{T, a_i}(T, v_g, a) - \psi_{T a_i}(T, v_g, a) + \psi_{T v}(T, v_g, a) \left(\frac{\partial v_g}{\partial a_i} \right)_{T, a_j} - \psi_{T v}(T, v_g, a) \left(\frac{\partial v_g}{\partial a_i} \right)_{T, a_j} \right] \quad (4.22)$$

Con este resultado se concluye que, tanto en la región homogénea

como en la de dos fases, puede representarse siempre una ecuación de la forma $z_i = \zeta(x_i, y_i, a)$, tal como se desarrolla en el apéndice.

Puesto que no se cuenta con un número lo suficientemente grande de datos experimentales que permitan probar esta teoría, que por otra parte representaría un enfoque diferente al de este trabajo, no se procede a intentar su verificación. La discusión teórica se presenta en el apéndice y puede tomarse como punto de partida para abordar este problema. La posible utilidad del mismo sería de importancia capital, pues se lograría reducir los costos elevados asociados a toda experimentación.

5. Mediciones Experimentales

5.1 Introducción.

La descripción fenomenológica de los cambios de fase del capítulo 2, así como la breve introducción a algunas ecuaciones de estado utilizables para la descripción de los fenómenos físicos que ocurren en la vecindad del punto crítico en el capítulo 3, han dejado al menos clara la dificultad que existe para obtener expresiones que reproduzcan con cierta exactitud el comportamiento de las sustancias reales. No obstante que en el capítulo 3 no se han discutido algunos conceptos modernos, tales como fluctuaciones y correlación, ecuaciones de escala, representaciones paramétricas, grupo de renormalización, etc., puede afirmarse que recurren, al final de cuentas a subsanar limitaciones mediante información obtenida experimentalmente.

Lo anterior no significa, bajo ningún punto de vista, que deba prescindirse de los modelos teóricos. Por el contrario, la investigación teórica debe continuar y apoyarse en datos experimentales, toda vez que al obtener un modelo con exactitud razonable, puede ahorrarse los excesivos costos de experimenta -

ción directa, con sus serias dificultades inherentes, que impiden a menudo llegar a resultados satisfactorios.

La parte experimental de este trabajo consistente en medición experimental de la densidad con un método óptico descrito más adelante y observación de fenómenos de relajación hacia equilibrio de algunas propiedades, se llevó a cabo con dióxido de carbono, debido fundamentalmente a sus características críticas :

$$T_{c\lambda} = 31.060 \pm 0.05^\circ\text{C}, \quad P = (73.8 \pm 0.021) \times 10^5 P_a$$

que lo hacen sumamente atractivo para ensayos sin un gasto elevado en equipos y aislamiento, lo que no ocurre en ensayos a bajas temperaturas, donde se requieren equipos sofisticados de refrigeración de alta inversión y elevados costos de mantenimiento, o bien en ensayos a altas temperaturas, donde el consumo de potencia, se vuelve también considerable. Para ambos extremos del espectro, sólo el aislamiento representa dificultades técnicas considerables. Por ejemplo si se desea experimentar con el punto crítico del agua

($T_{c\lambda} = 374.14^\circ\text{C}$, $P_{c\lambda} = 220.9 \times 10^5 P_a$), simplemente las ventanas de cristal de la cámara de pruebas tendrían que tener un espesor mayor y construirse de zafiro para poder soportar las condiciones de la zona crítica, además de las dificultades para encontrar líquidos con temperaturas de ebullición alta. Los baños a $T = cte.$, producidos por los termostatos líquidos, tendrían que hacerse con varios pasos, utilizando en el último de ellos como fluido de trabajo muy probablemente un metal líquido, por ejemplo el cesio, que tiene un punto de fusión conveniente 28.4°C en tanto que su punto de ebullición está muy por encima de la temperatura crítica del H_2O (678.4°C) {47}. Esto da una idea de las dificultades que implica la experimentación con altas temperaturas. A bajas temperaturas las dificultades no son menores, entre otras, encontrar fluidos

con bajo punto de fusión para evitar el congestionamiento de las líneas de alimentación del fluido de trabajo, al solidificarse debido a bajas temperaturas, transferencia de calor del medio ambiente a la muestra, aislamiento, etc.

No es entonces de extrañar que el CO_2 sea una de las sustancias más investigadas desde 1869, cuando Andrews [4], descubrió el punto crítico.

Este trabajo no es obviamente la excepción, sobre todo porque se llevó a cabo en un laboratorio facilitado gentilmente por la Universidad Técnica de Munich, que además absorbió los gastos de la experimentación.

Dentro de las innumerables dificultades experimentales que se encuentran al estudiar los fenómenos críticos, cuatro efectos de singular importancia debido a las dificultades que introducen, a saber:

- a) Efecto de compresibilidad y la fuerza de gravedad terrestre
- b) Perturbaciones del equilibrio termodinámico
- c) Tiempos muy largos de relajación hacia equilibrio termodinámico
- d) Influencia de impurezas en las muestras de ensayos.

5.1.1 La compresibilidad isotérmica y la densidad.

La divergencia que la compresibilidad isotérmica κ_T , presenta en el punto crítico:

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \cdot (\partial v / \partial p)_T = - \frac{1}{p} \cdot (\partial p / \partial p)_T \quad (5.1)$$

provoca gradientes de densidad en las cámaras de experimentación que dificultan en gran medida alcanzar el equilibrio, pues se presentan fluctuaciones severas que no ha sido posible explicar y cuantificar cabalmente, lo que ha llevado a algunos autores a

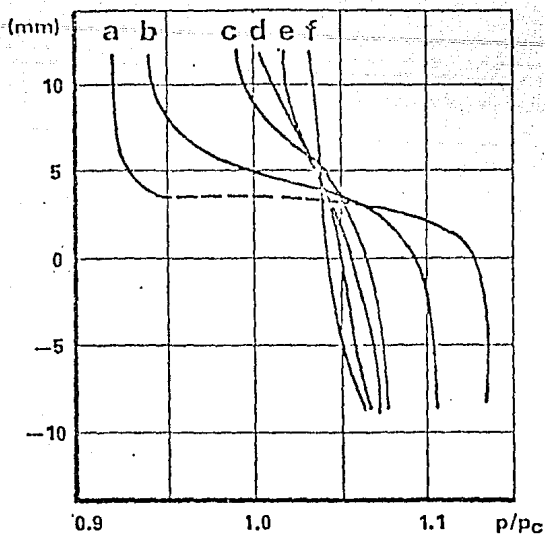


Fig. 5.1 Relajación del perfil de densidad de N_2O , con 1.1% de H_2O , a raíz de una perturbación mecánica (compresión) (49), para $T - T_c = 25 \text{ mK}$

- a: 3 min
- b: 1.75 h
- c: 13 h
- d: 17 h
- e: 25 h
- f: 38 h (equilibrio)

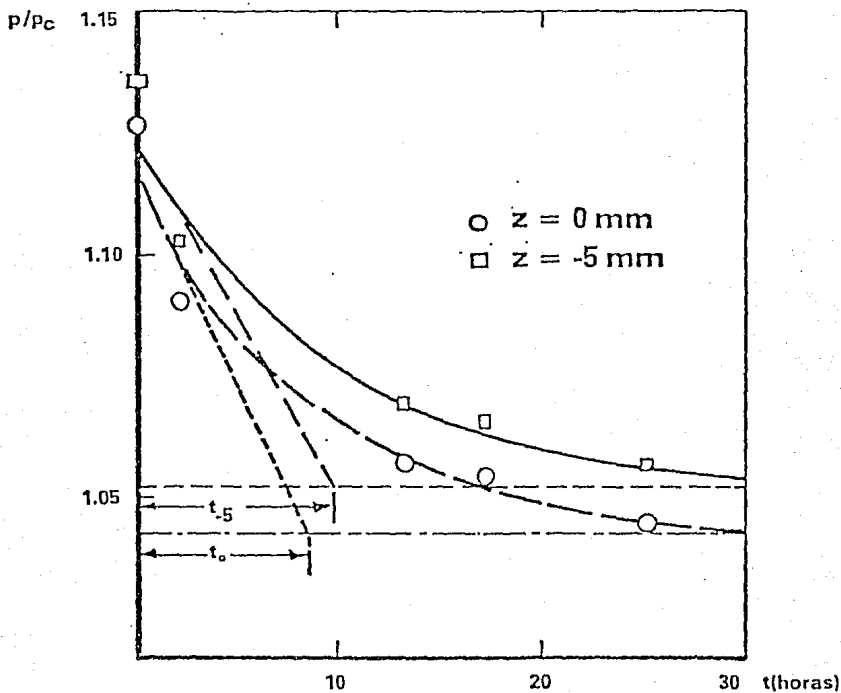


Fig. 5.2 Relajación de densidad de CO_2 , según modelo exponencial.

sugerir experimentos en el espacio exterior, bajo la ausencia del campo gravitacional terrestre, o al menos, con efectos gravitacionales mínimos [48], en un laboratorio orbital.

Straub ha reportado en [49], observaciones de relajación hacia equilibrio de perfiles de densidad para diferentes sustancias; una de ellas llevada a cabo con H_2O mezclado con 1.1% de H_2 , se reproduce en la figura 5.1.

La relajación de la densidad puede observarse mediante variaciones mecánicas (compresión o expansión), o bien mediante cambios en la temperatura. El efecto cualitativo es esencialmente el mismo para ambos casos, como se reporta en la referencia [50].

La figura 5.2 muestra las constantes de tiempo de relajación de densidad para CO_2 , considerando un comportamiento exponencial, para dos diferentes cargas hidrostáticas: $z = 0$ y $z = -5 \times 10^{-3}$ m, ya que en el punto crítico el fluido sufre el "colapso" ocasionado por su propio peso.

$$\text{para } z = 0: \quad (\rho/\rho_c) - (\rho/\rho_c)_{eq} = 0.073 \exp(-t/8.3 \text{ h}) \quad (5.2)$$

$$\text{Para } z = -5 \times 10^{-3} \text{ m: } (\rho/\rho_c) - (\rho/\rho_c)_{eq} = 0.07 \exp(-t/9.7 \text{ h}) \quad (5.3)$$

A manera de comparación, considerando una cámara cilíndrica de 28×10^{-3} m de diámetro, con una diferencia de temperatura $T - T_c = 25$ mK para CO_2 daría un tiempo de relajación aproximado de $\theta = 80$ h.

5.1.2 Perturbaciones pequeñas.

En general un sistema termodinámico es estable si $(\partial p/\partial v)_T < 0$, o bien $(\partial p/\partial \rho)_T > 0$ y es inestable si $(\partial p/\partial v)_T > 0$ ó $(\partial p/\partial \rho)_T < 0$.

es decir, el punto crítico constituye en sí el límite entre el estado estable homogéneo de una fase, el inestable en la zona de dos fases y el metaestable entre ambos, como se muestra en la figura 5.3

El punto crítico representa entonces una zona entre la parte estable y la inestable. En cambios de estado hacia la zona de una fase, aumenta la estabilidad, en tanto que si el cambio es hacia la zona de dos fases, el estado se vuelve de inmediato inestable y aparece la separación de fases. Esto trae como consecuencia que perturbaciones mínimas en la temperatura o la presión, muestren efectos considerables, se presenta inclusive el fenómeno de ebullición espontánea sin la diferencia necesaria de temperatura, debido a que en el punto crítico desaparece la zona metaestable. También pequeñas variaciones de presión conducen de inmediato a la desaparición del perfil de densidad, con tiempos de espera de varias horas hasta que se establece de nuevo el equilibrio. En cuanto al tiempo de relajación, se hace una breve descripción en la sección 5.1.3 de este trabajo.

5.1.3 El tiempo de relajación hacia equilibrio.

5.1.3.1 Concepto de relajación.

Es la aproximación en el tiempo de una propiedad física (o campo) hacia un valor de equilibrio, a partir de un valor de desequilibrio en un cierto tiempo inicial.

5.1.3.2 Descripción cuantitativa.

Al hacer una descripción cuantitativa del fenómeno, generalmente se recurre a métodos gráficos, experimentales o analíticos.

Para definir el tiempo de relajación θ , conviene recurrir a la Fig. 5.4, donde el tiempo de relajación está definido en función de la intersección de la pendiente al origen con el eje

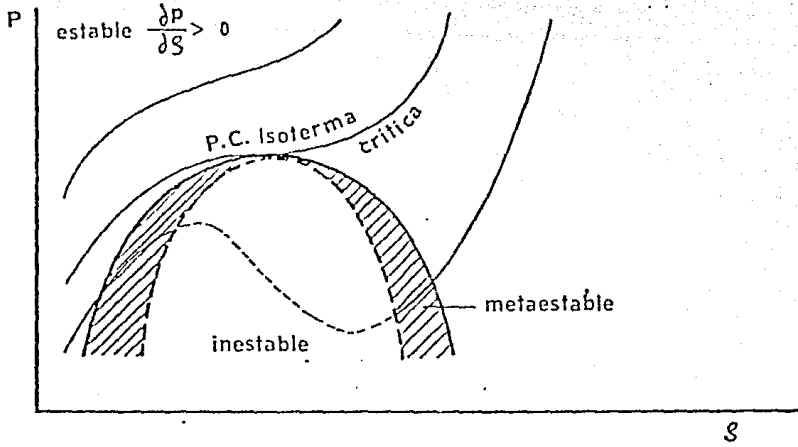


FIG. 5.3 CAMPO ESTABLE, METAESTABLE E INESTABLE ALREDEDOR DEL PUNTO CRITICO (50)

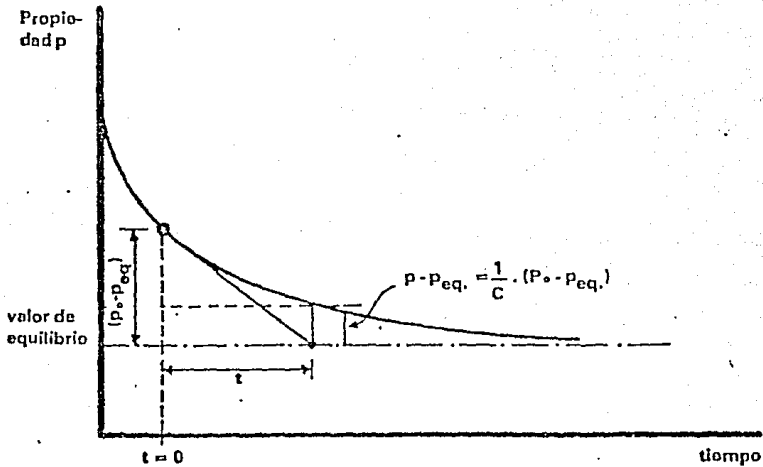


Fig. 5.4 Definición del tiempo de relajación (constante de tiempo).

del tiempo. Otras definiciones pueden referirse a una "separación" mayor o menor del valor de equilibrio, para el caso general:

$$\theta = \theta(t) \tag{5.4}$$

Para el caso particular de un comportamiento exponencial θ se vuelve la constante de tiempo del sistema:

$$p = (p_0 - p_{eq}) \exp(-t/\theta) + p_{eq} \tag{5.5}$$

$$(p - p_{eq}) / (p_0 - p_{eq}) = 1/e = 0.37 \text{ ----> } t = \theta$$

5.1.3.3 Relajación de la temperatura, difusividad térmica.

A fin de analizar como se comporta la temperatura conviene revisar el comportamiento de la difusividad térmica.

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \tag{5.6}$$

λ y c_p divergen en el punto crítico siguiendo aproximadamente: $c_p \sim \kappa \nu \tau^{-\gamma}$ según Anisimov [3], de acuerdo a las expresiones siguientes, a lo largo de la isocora crítica ($\rho = \rho_c$):

$$\lambda \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\nu} \tag{5.7}$$

λ diverge ligeramente con $\nu = 0.6$ en cuanto a c_p aún no se ha demostrado plenamente que diverge con γ sin embargo presenta una divergencia mucho mas fuerte que λ :

$$c_p \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\xi} \tag{5.8}$$

Aquí ξ es un exponente cuyo valor no se sabe con exactitud, para fines de esta comparación, se toma ξ aproximadamente igual

a γ :

Para $p = p_c = \text{cte}$ se tiene:

$$a \sim \frac{\lambda}{c_p} \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{\xi - \nu} = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\psi \quad (5.9)$$

Los valores de los exponentes críticos anteriores se resumen a continuación {37}

- ν (experimental) ≈ 0.6 (inseguro)
- ν (teórico) $\approx 2/3$
- γ (experimental) ≈ 1.2
- γ (teórico, por ejemplo del modelo de Ising para un ferromagneto) ≈ 1.25

De lo anterior se tiene que el exponente ψ tiene un valor aproximado de 0.6:

$$\psi = \gamma - \nu \approx 0.6 \quad (5.10)$$

De mediciones directas realizadas con técnicas de dispersión luminosa, (laser) {51}, se tienen los siguientes valores de ψ :

- a) Para temperaturas supercríticas a lo largo de la isocora crítica.

$$p = p_c : \quad \psi = 0.73 \quad (T > T_c)$$

- b) Para temperaturas subcríticas a lo largo de la curva de coexistencia.

$(T < T_c)$:

$$\psi = 0.66 \text{ Para vapor saturado}$$

$$\psi = 0.72 \text{ para líquido saturado}$$

- $\psi = 0.66$ para vapor saturado
- $\psi = 0.72$ para líquido saturado

Cuando $T \rightarrow T_c$ se tiene entonces que α (difusividad térmica), tiende a cero y el tiempo de relajación es proporcional al recíproco de la difusividad térmica, es decir :

$$\Theta \sim \alpha^{-1} \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\psi} \quad (5.11)$$

Θ diverge :

$$\Theta \rightarrow \infty$$

En la tabla 4.1 se resumen algunos valores del exponente ψ obtenidos a partir de mediciones directas de Θ

Tabla 5.1 Mediciones directas de Θ

Autor (es)	Sustancia	Exponente ψ		¿Explicable mediante conducción de calor?
		$T < T_c$	$T > T_c$	
Brown, Meyer [52]	H _e 3	0.67		sí
Dahl, Moldover [53]	H _e	0.97		no
Lipa, Edwards Buckingham [54]	CO ₂	0.66		sí
Straub [49]	CO ₂	0.36	0.54	no

En general Θ (homogéneo) < Θ (heterogéneo), donde homogéneo se refiere a una sola fase y heterogéneo a la zona de dos fases.

Además en la zona de una fase, el tiempo de relajación debi-

do a conducción es mucho mayor que el tiempo directamente medido; $\theta_{\text{cond}} \gg \theta_{\text{med}}$, en tanto que en la zona subcrítica, los autores defieren considerablemente.

$$\theta_{\text{cond}} \left\{ \begin{array}{l} < \\ = \\ > \end{array} \theta_{\text{med}} \right\} \begin{array}{l} \text{Dahl, Moldover \{ 53\}} \\ \text{Lipa et al, Brown, Meyer} \\ \text{\{52\} \{54\}} \\ \text{Straub \{49\}} \end{array}$$

Como ejemplo de comparación gráfica consultar las figuras 5.5 y 5.6

5.1.3.4 Efectos debidos a convección.

El fenómeno de transferencia de calor, se presenta también en la cercanía del punto crítico, a pesar que se trate de evitar el fenómeno de la convección.

Una inspección sencilla del número de Grashof, principal parámetro que interviene en el cálculo de coeficientes de transferencia de calor debidos a convección, revela otra de las posibles causas de los tiempos extremadamente prolongados que toman los fenómenos de relajación hacia equilibrio alrededor del punto crítico:

$$h \sim Gr = \frac{g \alpha_p \ell^3}{\nu^2} \cdot \Delta T \quad (5.12)$$

donde α_p es el coeficiente de expansión isobárica:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} (\partial V / \partial T)_p = - \frac{1}{\rho} \cdot (\partial \rho / \partial T)_p \quad (5.13)$$

Aun cuando se tengan longitudes características " ℓ ", muy pe

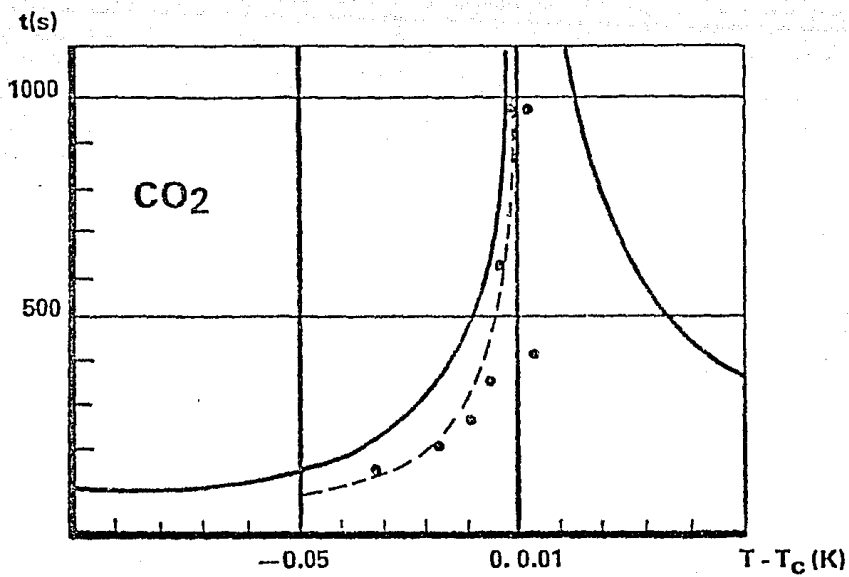


Fig. 5.5 Tiempo de relajación para CO₂, según Lipa et al. [54].

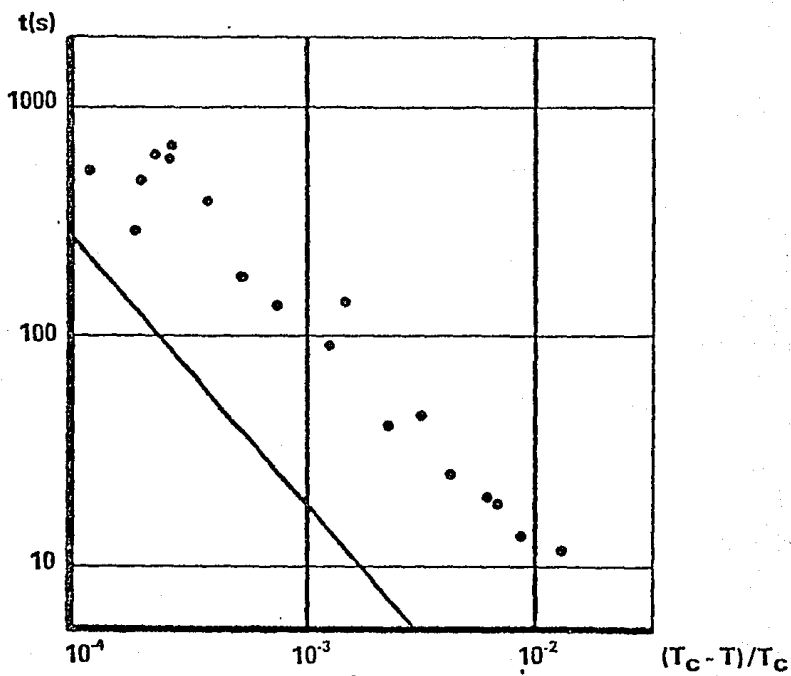


Fig. 5.6 Tiempo de relajación para He³ según Dahl y Moldover [53].

peñas o diferencias (ΔT), despreciables de temperatura, el coeficiente de expansión isobárica $\alpha_p \rightarrow \infty$, es decir, diverge cuando el sistema se aproxima a su punto crítico, lo que a su vez ocasiona que el número de Grashof, también se incremente sin límite, esto naturalmente provoca la presencia de fuertes corrientes convectivas, que activan de manera considerable la transferencia de calor en las muestras de ensayo, acarreando como consecuencia principal una seria obstaculización en el establecimiento del equilibrio de temperatura. Este efecto es sin embargo cuantitativamente menor que el debido a conducción, o en todo caso a la difusividad térmica (ver Sección 5.1.3.3 anterior), o sea $\theta < \theta_{cond}$.

5.1.4 Impurezas.

A menudo no es posible determinar con exactitud los datos críticos, ni aún cuando se cuenta con equipo experimental sofisticado. En la mayoría de los casos estos datos se obtienen sólo mediante extrapolación con ayuda de una ecuación de estado, bien sea ésta de tipo clásico o no analítica y si los datos críticos no pueden determinarse consistentemente, serán de poca utilidad, incluso para proceder con investigaciones exhaustivas del comportamiento crítico.

Independientemente de la inexactitud en las mediciones, las impurezas pueden influir considerablemente en los datos críticos.

Aun las sustancias que se consiguen con "pureza de investigación", no pueden garantizarse 100 % puras.

En la literatura no se encuentra información cuantitativa de los efectos reales que ocasionan las impurezas en las sustancias cerca de su zona crítica, el comportamiento general no se altera, pues a final de cuentas se trata de una mezcla con cantidades muy pequeñas de los otros componentes, sin embargo, algunos valores pueden tener una influencia considerable.

Solo Straub [49] ha reportado mediciones con H_2O , "contaminando" con 1.1% de H_2O en una serie de ensayos y en la otra con 0.39% de Aire, con variaciones en presión y en temperatura de $+0.255 \times 10^5 P_a$ y $+0.242^\circ C$, para la primer serie y $+0.410 \times 10^5 P_a$ y $-0.225^\circ C$ para la segunda serie, de donde se aprecia el efecto ocasionado por las impurezas.

5.2 Arreglo experimental para CO_2

5.2.1 Pureza de la muestra

En el laboratorio de termodinámica de la Universidad Técnica de Munich, República Federal Alemana donde se llevaron a cabo los ensayos correspondientes, se utilizó dióxido de carbono con grado de "pureza de investigación". (Forschungsreinheit) obtenido de la empresa Buse Sohn, Rudolf, GmbH, con el certificado de garantía siguiente :

CO_2 99.99%

Gases residuales 40ppm

Análisis de gases residuales:

N_2 97% aprox.

O_2 3% aprox.

Ar trazas

Contenido máximo de agua 11 mg/ Nm^3 de CO_2

La pureza anterior puede considerarse satisfactoria para fines de investigación. La eliminación de las impurezas asociadas es prácticamente imposible, además que la cámara de ensayos puede ser un factor adicional de contaminación, no obstante que normalmente se somete a un baño de limpieza mediante ondas ultrasónicas durante 24 horas y posteriormente a un secado térmico al vacío a $120^\circ C$ durante 48 horas antes de pro-

ceder a su montaje.

Los empaques, las ventanas de vidrio y los termopares bañados por la muestra de gas fueron sometidos al mismo tratamiento que la cámara de ensayos y durante el inevitable contacto manual con las partes se utilizaron guantes esterilizados al vacío procurando un manejo mínimo de las mismas, a fin de evitar que residuos de grasa manual contaminaran las partes de la cámara a presión en contacto con la muestra.

5.2.2 Calibración de termopares

Dos juegos de termoelementos consistentes uno de ellos de unión Magnanin Konstantan 0.1ϕ y el otro de NiCr-Konstantan de 0.2×10^{-3} m. fueron cuidadosamente calibrados, usando como temperatura de referencia, la de fusión de agua bidestilada (273.15 K) y empleando para ello el arreglo mostrado en la fig. 5.7, que consiste fundamentalmente en dos termostatos líquidos, que mantienen constante la temperatura, sin embargo, dentro de límites normales de incertidumbre. El primer termostato tiene como función proporcionar agua de enfriamiento a temperatura constante para el segundo termostato o de calibración, que consta esencialmente de un depósito de agua bidestilada serpentín de enfriamiento, resistencia eléctrica, bomba de circulación y termómetro de control (Kontaktthermometer).

La función del termostato líquido, es mantener constante la temperatura y esto se logra mediante la adición (con la resistencia) o la eliminación (con el serpentín de enfriamiento) de energía calorífica.

Con el fin de atenuar errores de medición, la calibración se llevó a cabo en los límites útiles para experimentos con CO_2 ($T_{\text{cr}} \approx 31.1^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$), por lo que las curvas de calibración sólo cubren el intervalo $28^\circ\text{C} < T < 33^\circ\text{C}$, (ver fig. 5.8), además en obvio de tiempo dado que la calibración consume mucho

- 1 Termostato pre-atemperador.
- 2 Termostato de calibración.
- 3 Recipiente de vidrio con doble pared.
- 4 Termómetro calibrado por PTB (Physikalische Technische Bundesanstalt).
- 5 Termómetro de contacto para variar temperatura.
- 6 Calentador de resistencia eléctrica.
- 7 Termopares
- 8 Bomba de circulación para el recipiente de doble pared.
- 9 Agitador mecánico.
- 10 Masa de cobre.
- 11 Aislamiento.

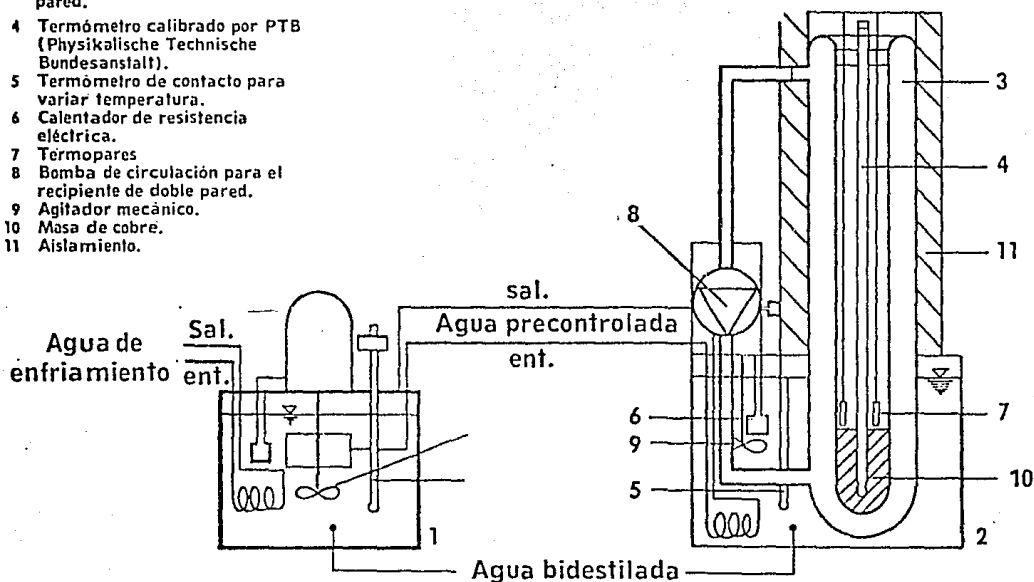


FIG.5.7 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA CALIBRACION DE TERMOPARES

tiempo y esfuerzo. Los incrementos de temperatura se hicieron cada 0.5°C y entre 30°C y 32°C , de tal forma que por lo menos veinte puntos se midieron para este fin, con objeto de disminuir problemas de histéresis se hizo una serie de mediciones con temperatura ascendente y otra con temperatura de creciente.

Los termómetros de calibración, garantizados por la "Physikalische Technische Bundesanstalt" (Oficina Federal Físico Técnica), entidad equivalente a la "National Bureau of Standards" de los Estados Unidos, tenían graduaciones con escala de hasta 0.01°C , que permitían una estimación de aproximadamente 0.002°C , en la lectura, sin embargo, su exactitud absoluta era de solo $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. Los valores de medición se reproducen con un polinomio de 2o. grado, con lo que se obtiene una curva fija con una dispersión máxima de $\pm 0.004^{\circ}\text{C}$. Puesto que el circuito de compensación, consistente de un puente de Wheatstone equipado con un elemento Weston normal, permitía hacer mediciones del orden de 10^{-7} V (10^{-4} mV), correspondiente a aproximadamente 0.001°C , podría considerarse una exactitud relativa en las mediciones de temperatura, considerando todas las fuentes de error de $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$, sobre todo para detectar diferencias de temperatura. No debe olvidarse, sin embargo, que la exactitud absoluta se limita a $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. Para disminuir errores de apreciación visual se utilizaba un telescopio de lectura.

Durante el proceso de calibración los termopares se introducen en la masa de cobre (ver fig. 5.7) que garantiza una rápida transmisión del calor, en agujeros perforados en la misma, lo que limita los fenómenos de convección, puesto que la masa de Cu y los termopares se encuentran todos sumergidos en un baño de aceite de parafina ($\rho_{\text{ac}} = 877 \text{ kg/m}^3$), para garantizar una alta capacidad térmica y limitar las fluctuaciones de temperatura una vez que se alcanza el equilibrio térmico del

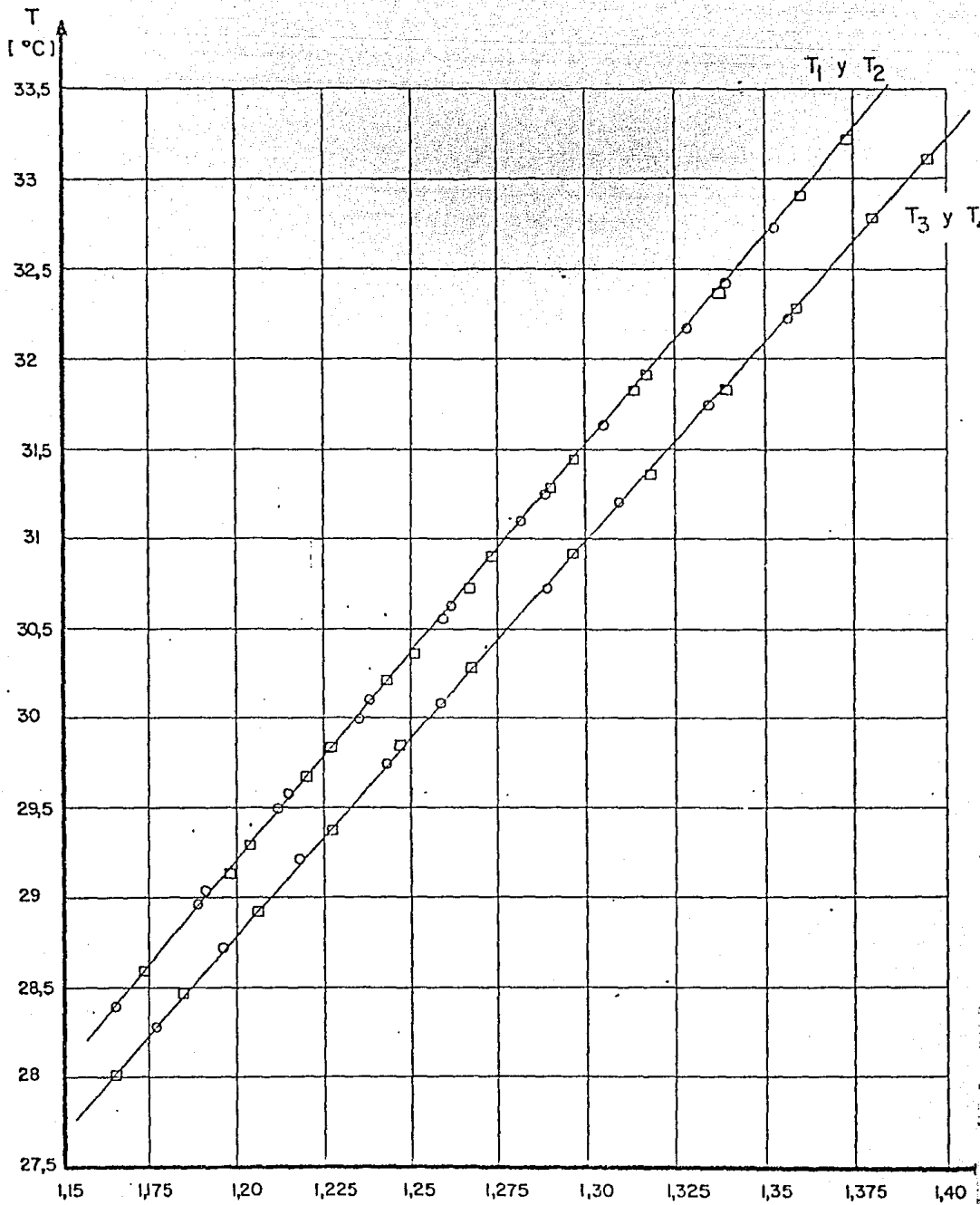


FIG. 5.8 CURVAS DE CALIBRACION DE LOS TERMOPARES 1,2,3 y 4

- Mediciones con temperatura creciente
- Mediciones con temperatura descendente

U [mV]

sistema. El tiempo de espera entre cada ajuste de temperatura oscilaba entre 3 y 5 horas y para observar el equilibrio se cortaba con un registrador voltaje-tiempo (V,t), que permitía saber el momento en que podían efectuarse las mediciones.

Las ecuaciones empíricas de calibración para los dos pares de termoelementos resultaron ser :

$$T_{1,2} = 1.29948 + 23.269 U$$

$$T_{3,4} = 2.2098 + 22.1666 U$$

(5.14)

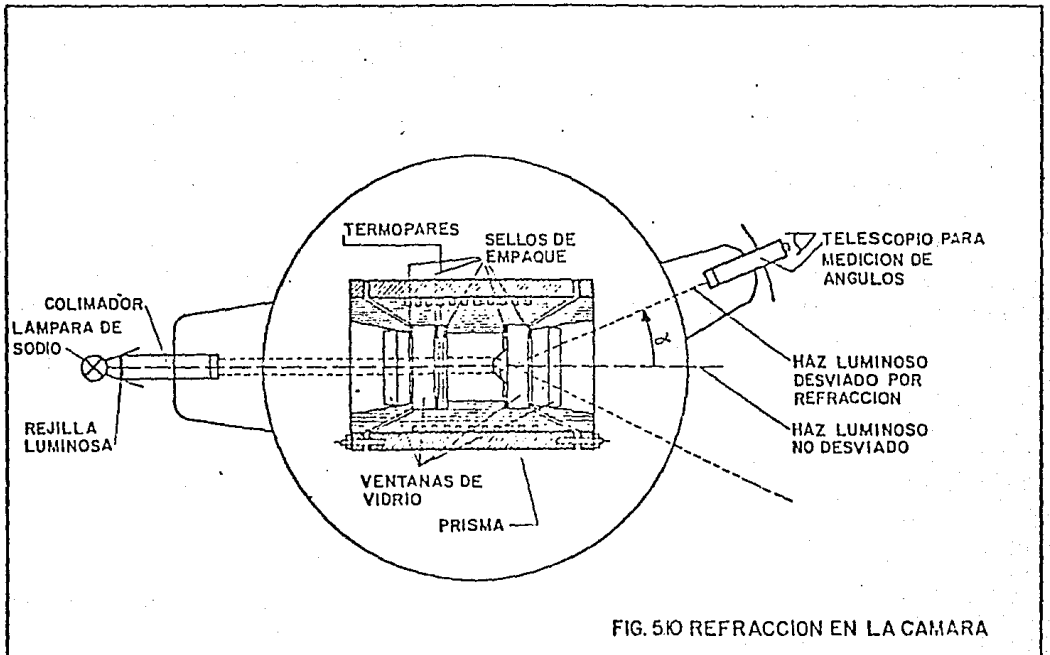
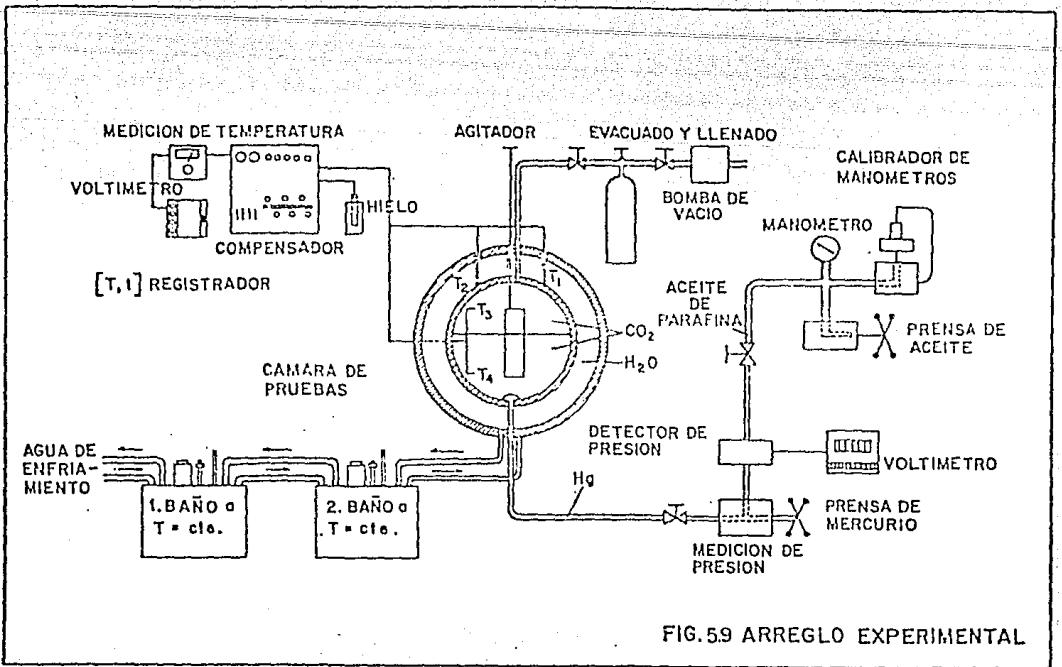
donde: $T_{i,j}$ = Temperatura en °C

U = Potencial eléctrico generado
en la unión del termopar, mV

5.2.3 Arreglo Experimental

La cámara de pruebas consiste de un cilindro de acero inoxidable (norma D I N X 10 CrNiTi 189) - con dos ventanas paralelas de vidrio (Norma DIN BK SI/639 Kron-Glass) y un prisma del mismo material, cuyo índice de refracción es $n=1.51661\{55\}$, ver figuras 5.9 y 5.10. A través de las ventanas de vidrio, del medio fluido (CO_2 liq + gas) se hace pasar una luz monocromática producida por una lámpara de sodio. El haz luminoso de la luz amarilla del sodio se dirige de tal forma que se logra la perpendicularidad a las superficies de las ventanas de vidrio y a la vez paralelo a la superficie terrestre.

El cilindro de acero inoxidable es la parte interna de un cilindro más grande de Cu, que permite una transferencia rápida de calor debido a su alta conductividad térmica y a la vez cuenta con ranuras a través de las cuales se hace circular agua bidestilada con temperatura controlada por el 2o. termostato o baño a $T=cte$.



La cámara cuenta con dos conexiones de tubo capilar, una para llenar y evacuar y la otra conectada a una prensa de mercurio para pequeños cambios de volumen en la cámara. Cuenta además con un agitador localizado en el centro de la misma que tiene por objeto producir pequeñas perturbaciones mecánicas alrededor de los estados de equilibrio en la cámara. Un anillo de acero inoxidable formado por dos placas paralelas se utiliza para introducir en la muestra de gas, los termopares de medición, en tanto que otros dos termoelementos se utilizan para medir la temperatura exterior de la cámara de ensayos y de esta manera asegurar el equilibrio térmico.

Con el fin de contar con un buen sello hermético, se tienen dos cubiertas adicionales cada una con su ventana de vidrio y además con conexiones para entrada y salida de agua proveniente del 2º termostato líquido, lo que limita aun más las pérdidas por efectos de convección.

5.2.4 Sellado de la cámara.

Para asegurarse que la cámara era lo suficientemente hermética se condujeron pruebas durante un período de más de 72 horas, primero en vacío con $P = 1 \text{ Pa} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ y posteriormente a una presión de $60 \times 10^5 \text{ Pa}$ sin pérdidas detectables de vacío o presión respectivamente.

El sello entre el circuito de aceite y el de mercurio (ambos fluidos no miscibles) se lleva a cabo mediante una válvula de aguja, con objeto de asegurar que la línea de separación entre ellos se encontraba siempre en un punto fijo. Esto es de suma importancia para las correcciones de presión, debido a las diferencias de nivel entre el aceite, el mercurio y la cámara, sobre todo el segundo, pues 1mm. de error en la detección de la columna significa ya una diferencia de presión de $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ equivalente a 1 Torr aproximadamente.

Se escogió el mercurio debido a sus excelentes características físicas: prácticamente incompresible a las temperaturas de experimentación ($26 < T < 33^{\circ}\text{C}$), neutral químicamente e inmiscible con CO_2 .

5.2.5 Aislamiento y control de temperatura.

Los experimentos eran fuertemente dependientes de la exactitud de la temperatura, puesto que esta era la propiedad de esta do más fácil de variar.

El control de temperatura se logró mediante dos termostatos líquidos (baños de $T=\text{cte}$), el primero de ellos se usaba para - eliminar fluctuaciones en la temperatura del agua de la red municipal de suministro, que se usaba como medio de enfriamiento y producir así el flujo a temperatura constante para el serpentín de enfriamiento del 2º termostato. Tanto el 1º como el 2º termostato (principal) usaban agua bidestilada para producir el baño a $T=\text{cte}$ de tal manera que la temperatura del agua de enfriamiento para el termostato principal se mantenía entre 2°C y 3°C por debajo de la temperatura deseada de la muestra de CO_2 .

El propósito del termostato principal era por tanto mantener una temperatura constante a un valor prefijado de antemano con la ayuda de un termómetro de contacto (1 vuelta = 0.05°C).

Finalmente, el agua bidestilada se alimentaba a la cámara mediante mangueras de hule. Ambos termostatos, así como las mangueras de interconexión, alimentación y la cámara misma se aislaron con espuma de poliuretano, fibra de vidrio y hule-espuma.

El aislamiento en sí no era un problema serio debido a que la temperatura crítica del CO_2 sólo es ligeramente mayor que la temperatura ambiental del laboratorio.

5.2.6 Llenado y evacuado.

A fin de por lo menos alcanzar la pureza de la sustancia garantizada por el proveedor (ver sección 5.2.1), la cámara se evacuó cuatro veces, la primera para eliminar aire.

Posteriormente se llenó con CO_2 puro y se evacuó tres veces más, cada período de evacuación se llevaba a cabo durante 24 horas, después de los cuales se efectuaron varias mediciones del índice de refracción del vacío, en los cuales se obtuvo el valor esperado de $n_v = 1.0$. Después de esto la cámara se llenó por cuarta vez con CO_2 puro.

Después de una serie de ensayos preliminares se encontró que enfriando la cámara hasta aproximadamente 15°C y llenarla con CO_2 se lograba un equilibrio de fases con un poco más de la mitad del volumen de la cámara lleno con CO_2 líquido y un poco menos de la mitad del volumen con CO_2 gaseoso.

Bajo estas condiciones el punto crítico podía alcanzarse casi sin variaciones de volumen.

5.2.7 Medición de temperatura.

Se utilizaron cuatro termoelementos cuya calibración y características fueron ampliamente descritas en la sección 5.2.2, los termopares 3 y 4 se usaron para las mediciones en el interior de la cámara en tanto que los Nos. 1 y 2, en la superficie exterior de la cámara, sólo se utilizaban como medio de verificar que todo el sistema se encontraba un equilibrio.

Las mediciones de potencial eléctrico se hicieron con el auxilio de un circuito de compensación de alta precisión, que permitía la detección de diferencias de potencial del orden de 10^{-7}V .

5.2.8 Medición de presión.

El equipo para medición de presión consiste de una prensa de Hg conectada a la cámara a través de un tubo capilar de acero inoxidable. Para poder determinar con buena exactitud, la diferencia de niveles, la superficie de mercurio debía mantenerse siempre a un nivel visible en la cámara. El detector de presión consistente de galgas extensométricas con resistencia variable producía una variación en un potencial alimentado por un aparato de alta constante de tensión eléctrica. Esto implica finalmente la conversión de una señal mecánica a una eléctrica, que se alimenta a un milivóltmetro de alta precisión. La determinación final de la presión se obtiene mediante la reproducción de la señal eléctrica por medio de una prensa hidráulica de calibración de manómetros una vez que se aislaba el circuito de la cámara [56].

El procedimiento en el calibrador de manómetros permite la reproducción de señales de presión con una exactitud de ± 150 Pa [57].

5.2.9 Medición de densidad.

La base fundamental de la experimentación es utilizar un método óptico para hacer mediciones directas de la densidad aprovechando la fórmula desarrollada por Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R(\rho, T) \quad (5.15)$$

- M : masa molecular de la sustancia
- ρ : densidad
- R : refracción
- n : índice de refracción

En (5.14) puede introducirse el concepto de refracción específica:

$$r = \frac{R}{M} \quad (5.16)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = r(\rho, T) \quad (5.17)$$

La refracción específica μ muestra realmente una dependencia débil de (T, ρ) . Michels y Hammers [58], midieron R para CO_2 a distintas temperaturas, desde 25°C hasta 100°C y encontraron una variación despreciable en R de apenas $6.68 \cdot 10^{-3}$ a $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Por esta razón, la variación de μ puede considerarse despreciable en el estrecho margen que implica la experimentación alrededor del punto crítico. Es decir, sin error apreciable y considerando la incertidumbre experimental, μ puede considerarse [49], con el siguiente valor:

$$r = (0.149 \pm 0.0007) \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (5.18)$$

La razón de seleccionar el método de medición del índice de refracción se debe a que, en opinión de algunos autores como Vukalovich y Altunin [59], este método es el más adecuado para determinar la temperatura crítica, que es un poco menor que aquella en la cual el menisco aparece o desaparece. Cerca del punto crítico el establecimiento del equilibrio térmico, depende fuertemente de la distribución de densidad, que a su vez depende de la temperatura y la altura de la cámara, es decir $\rho = \rho(T, z)$, debido a la compresibilidad isotérmica que diverge cuando la sustancia se aproxima al punto crítico.

Dentro de la cámara y adherido a una de las ventanas de vi

drio se colocó un prisma trapezoidal con 2 ángulos de 45° según información proporcionada por el fabricante. Con objeto de verificar estos datos se procedió a llevar a cabo una serie de mediciones con un espectro-goniómetro, habiendo determinado con todo cuidado ^{los} ~~per~~ valores de los ángulos del prisma que resultaron ser {60}:

$$\alpha_1 = 45^\circ 03' \quad 37.3766''$$

$$\alpha_2 = 44^\circ 58' \quad 5.1383''$$

La luz de una lámpara de sodio se hace pasar a través de un colimador-condensador que tiene la característica de producir un haz de rayos paralelos (en lugar de dispersos).

El haz paralelo pasa entonces por una ranura vertical de 0.1×10^{-3} m de ancho, lo que produce una línea vertical de 0.1 mm de espesor. La razón de usar una fuente de luz monocromática es evidentemente el evitar la descomposición de la luz en sus colores espectrales, de tal manera que la refracción luminosa sólo desvía una línea vertical, que puede usarse para medir primero ángulos de refracción y posteriormente el índice de refracción para uso en la ecuación (5.15)

No se reproduce la geometría del paso del haz luminoso a través de la cámara de pruebas, que puede sin embargo, visualizarse en la Fig. 5.10. La fórmula para determinar el índice de refracción es un poco complicada y se encuentra en el trabajo de Do Uvong-Hamp1 [61], que puede simplificarse mediante un ajuste cuidadoso del haz de auto-colimación del telescopio de lectura a la siguiente expresión:

$$n_{CO_2} = \frac{n_p \text{ sen } (w - \text{sen}^{-1} \frac{n_a}{n_p} \text{ sen } \gamma)}{\text{sen } w} \quad (5.19)$$

Donde:

n_p = índice de refracción del prisma

w = ángulo del prisma

γ = ángulo medido entre el ajuste de cero y el haz desviado

n_a = índice de refracción del aire, calculado para cada medición de acuerdo a la fórmula siguiente

$$n_a = 1.0 + 2.724 \times 10^{-4} (p_\infty \cdot T_0) / (T_\infty \cdot P_0) \quad (5.20)$$

Donde:

$$P_0 = 101325 \text{ Pa (760 mm Hg)}$$

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$

P_∞ y T_∞ se determinaban cada vez que se llevaba a cabo una medición por un termómetro del cuarto de pruebas y un barómetro de alta precisión con registrador de 24 horas.

5.3 Los experimentos

Las mediciones se hicieron entre 22.7°C., y el punto crítico. La cámara se llenó en un principio con CO₂ a una temperatura de 14°C, y después del primer período de calentamiento, se observaron 15 relajaciones a equilibrio después de cada nuevo ajuste de temperatura.

La estabilidad de la temperatura, se vigilaba con un registrador temperatura - tiempo (T,t), con el cual se podrían detectar con facilidad diferencias del orden de 0.003°C, mediante el uso de la escala de 3 μ V (microvolts). La presión se verificaba con ayuda de un transductor de presión y un milivóltmetro conectado a un registrador Voltaje-tiempo \sim (p,t).

El acercamiento al punto crítico se hizo mediante incrementos muy pequeños de temperatura, desde 0.2°C, en la zona "alejada", hasta 0.05°C en la zona "cercana", puesto que el proceso debe observarse cuidadosamente para evitar la salida del campo de dos fases, lo que puede ocurrir fácilmente en un calentamiento a $V = cte$, pasando a la zona homogénea sin pasar por la crítica. La cámara disponía de un dispositivo para variar a voluntad el volumen de ensayo, de tal forma que siempre era posible mantenerse a "distancia" razonable de la isocora crítica.

Las mediciones se hacían hasta que se alcanzaba el equilibrio, lo que normalmente requería de 2 a 4 horas de tiempo de espera, después de cada nuevo ajuste de temperatura. Sin embargo, estos intervalos crecían considerablemente a medida que se aproximaban las condiciones críticas. A partir de 28°C, el vástago de la válvula para el agitador mecánico funcionaba como una superficie extendida para transferencia de calor, con el medio ambiente de 21°C, lo que hacía sumamente difícil el alcanzar el equilibrio. Para vencer esta dificultad, se recurrió a una solución muy simple y por demás rudimentaria, la válvula se calentó por la parte superior con ayuda de una lámpara incandescente de 60 W ensayando diversos alejamientos, hasta que se encontró un distanciamiento adecuado que permitía el restablecimiento de equilibrio.

A fin de determinar las dos ramas de la curva de coexistencia, se hicieron mediciones con los dos ángulos del prisma, así que las indicaciones en las figuras 5.11, 5.13 y 5.14 que mencionan "ángulo izquierdo" o "ángulo derecho", se refieren respectivamente a los ángulos.

$\alpha = 45^{\circ}03' \quad 37.2766''$ "izquierdo"
 $\alpha = 44^{\circ}58' \quad 5.1383''$ "derecho"

La denominación "izquierda" o "derecha", se refiere a la posición relativa del telescopio de lectura con respecto a la cámara experimental.

5.4 Presentación de resultados

Las figuras 5.11 a 5.14, inclusive muestran los resultados de esta experimentación y su comparación con otros estudios llevados a cabo en el mismo campo por otros autores {49, 62, 63}.

La fig. 5.11 es una gráfica de temperatura vs. índice de refracción, que de acuerdo con la expresión (5.16), debe ser cualitativamente similar a una curva (T, p) ó (T, v) , salvo por un factor de escala, como lo demuestran las figuras 5.13 y 5.14, que presentan la curva de coexistencia en el plano (T, ρ) y (p, ρ) , respectivamente, en tanto que la figura 5.12, muestra la curva de presión de vapor. Los valores críticos obtenidos de este estudio son:

$$T_{cr} = 31.109^{\circ}\text{C} \pm 0.0045^{\circ}\text{C}$$

$$P_{cr} = (74.2 \pm 0.0215) \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\rho_{cr} = (0.469 \pm 0.003) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$n_{cr} = 1.109 \pm 0.0003$$

Los valores anteriores son ligeramente mayores que los que aparecen en la literatura, sobre todo la presión crítica, puesto que el valor de la densidad es relativamente correcto, dentro de la exactitud que permite la experimentación. La discrepancia es posible que se deba a cualquiera de los siguientes factores o al conjunto de los mismos.

a) Impureza en la muestra de CO_2

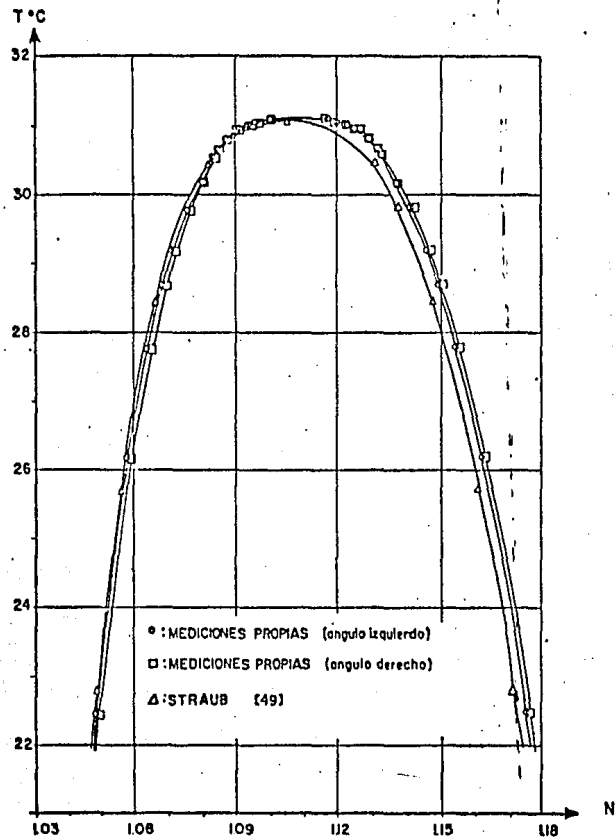


FIG.5.11 Índice de refracción para CO₂ en estados de saturación.

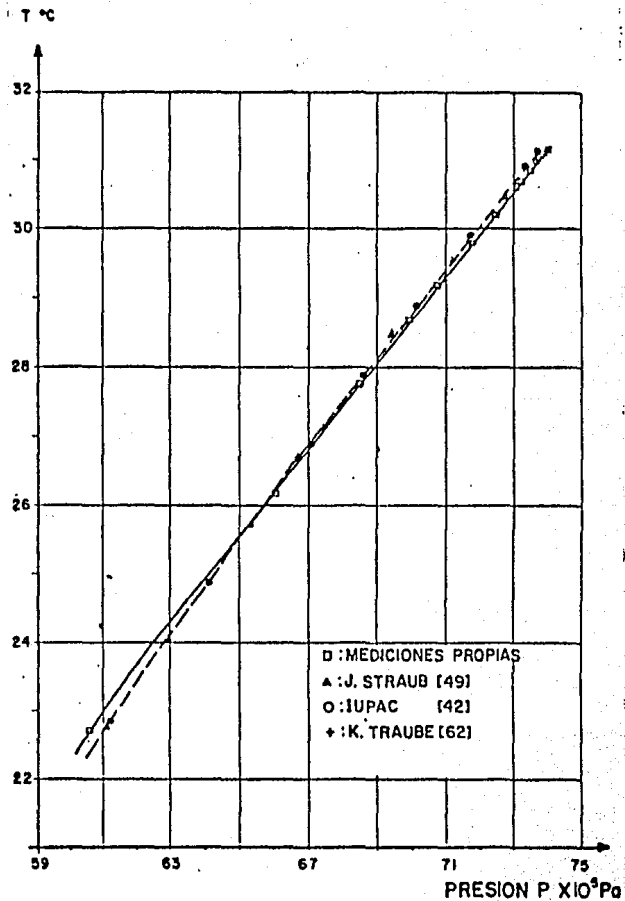


FIG.5.12 Curva de presión de vapor del CO₂

- b) Falta de limpieza absoluta en la cámara
- c) Influencia de la sustancia adhesiva del prisma a la ventana de vidrio.
- d) Errores normales de medición
- e) Inexactitud del equipo auxiliar.

Como ya se mencionó en la sección 5.1.4, no se encuentran en la literatura mediciones concretas del efecto de impurezas en las muestras de ensayo.

Una impureza provocada artificialmente por Straub {49} en una muestra de N_2O (óxido nitroso), consistente en la "contaminación" por 1.1% en Vol. de H_2O produjo un incremento en la presión crítica de 2 bars en tanto que la temperatura crítica sufrió un incremento de $0.2^\circ C$, esto tal vez explique parcialmente la ligera inconsistencia con los valores de la literatura, toda vez que distintos experimentos muestran siempre distintos resultados.

La teoría probabilística del error elimina virtualmente la posibilidad de obtener resultados iguales para experimentos distintos {63}.

5.5 Perturbaciones Mecánicas

El agitador manual acoplado a un vástago de válvula de agua, tenía como propósito el introducir pequeñas perturbaciones mecánicas alrededor de estados de equilibrio en la muestra.

Sin embargo, la energía introducida al sistema de esta forma no era presumiblemente suficiente para causar un desequilibrio. El único efecto detectable fue la desaparición de la línea producida por el haz paralelo de la luz monocromática del sodio, por el tiempo mínimo de 3 a 5 segundos, seguido de su reaparición exactamente en el mismo punto después de la agitación. Una posible explicación de este hecho se debe a una

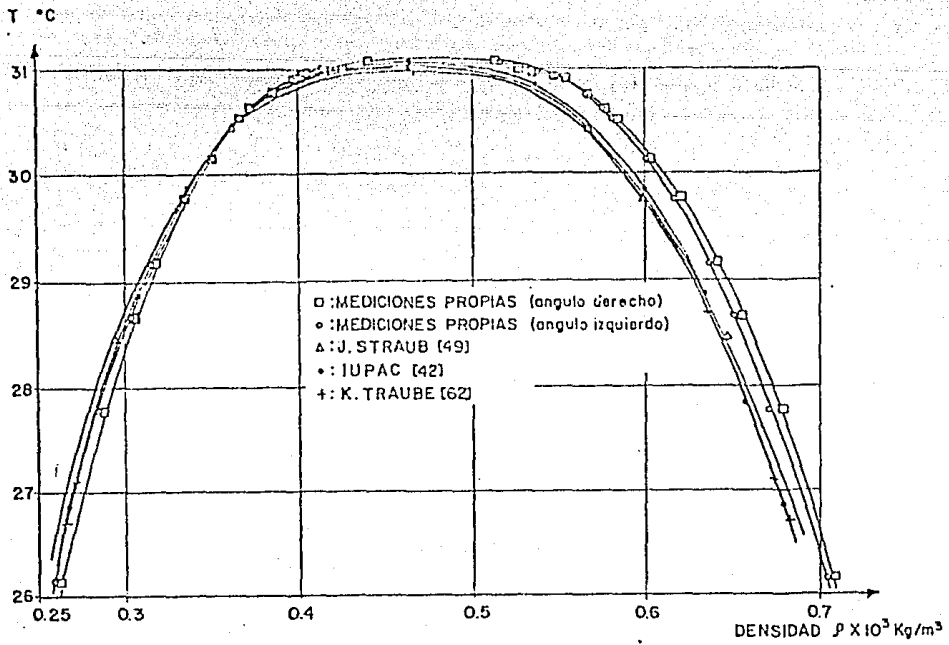


FIG. 513 CURVA DE COEXISTENCIA [T, ρ] del CO₂

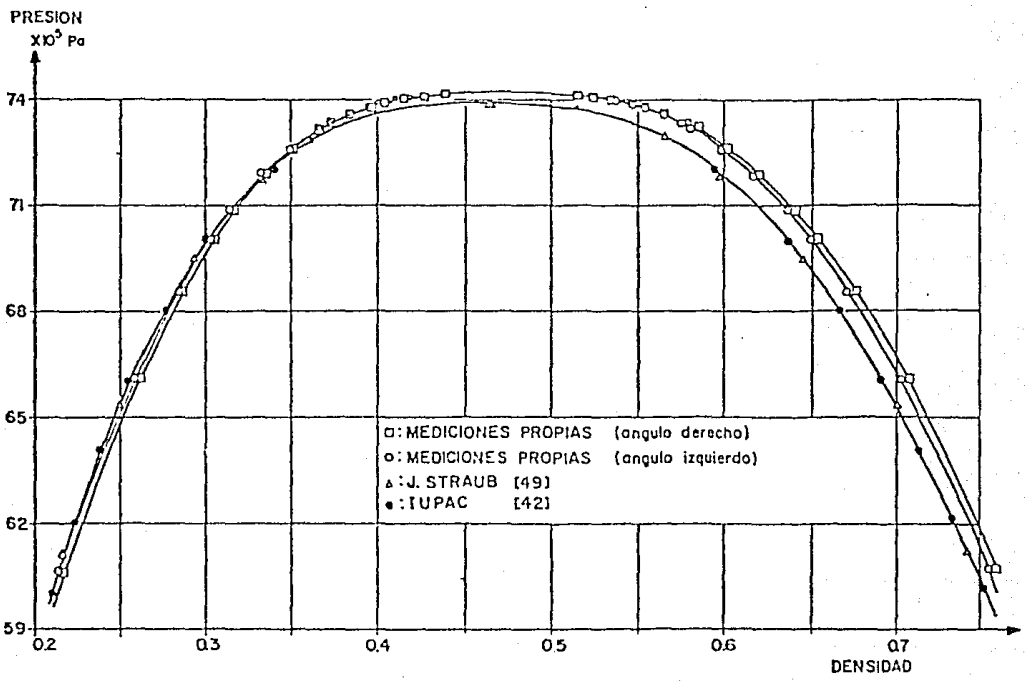


FIG. 514 CURVA DE COEXISTENCIA [P, ρ] DEL CO₂ 10³ Kg/m³

"anomalía débil" de la viscosidad, que predicen las teorías de escala [64], lo que limitaría la adición de energía mecánica, más aún tratándose de un agitador manual. Debido a esto, no fue posible obtener ninguna medición útil, por lo que aquí cabe hacer notar que sería conveniente llevar a cabo experimentos adicionales con un agitador accionado por un motor eléctrico o cualquier otra fuente de energía mecánica, en la cual el suministro de potencia pueda medirse con precisión, ya que la potencia manual no es fácilmente medible.

5.6 Observación de la relajación hacia equilibrio de la densidad en la transición a la región supercrítica

Partiendo de la vecindad inmediata del punto crítico, se ajustaron 2 diferentes temperaturas en dos experimentos distintos. Las figuras 5.15 y 5.16, muestran el comportamiento obtenido para dos disequilibrios preseleccionados, en el primer caso de $T - T_c = 0.14^\circ\text{C}$ y en el 2º caso $T - T_c = 0.2^\circ\text{C}$, donde se aprecia un comportamiento que podría catalogarse de hiperbólico si se considera como eje de simetría el valor de densidad hacia el cual tienden en el tiempo ambas ramas de las mediciones de densidad (es decir, densidades de la fase líquida y la fase gaseosa).

El tiempo hasta alcanzar una separación de la densidad común, fue en el primer caso el doble del segundo, de donde se infiere que el tiempo para el establecimiento del equilibrio, al aproximarse al punto crítico aumenta exponencialmente.

Las mediciones, según la diferencia de temperatura seleccionada tomaron un tiempo de 5 y 2.5 horas respectivamente, en tanto que los registradores de temperatura y presión, mostraban que tan solo a 10 minutos estas variables habían alcanzado su equilibrio.

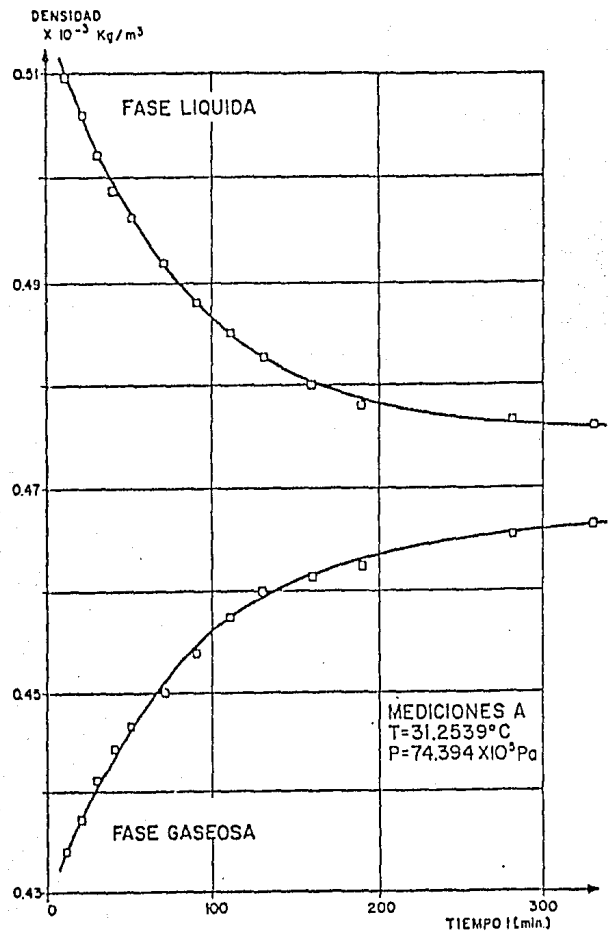


FIG. 5.15 RELAJACION HACIA EQUILIBRIO DE LA DENSIDAD DEL CO_2 ($T-T_c=0.14\text{K}$)

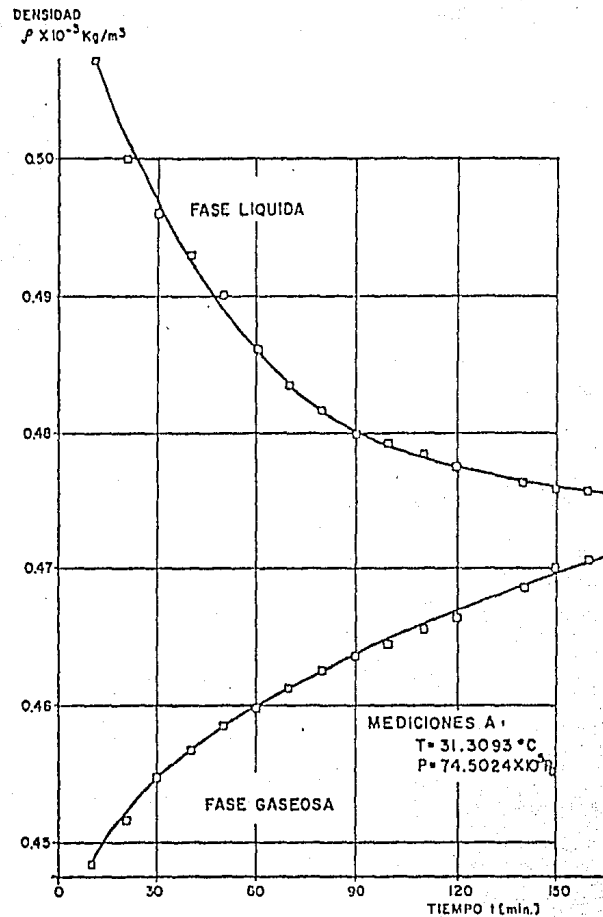


FIG. 5.16 RELAJACION HACIA EQUILIBRIO DE LA DENSIDAD DEL CO_2 ($T-T_c=0.2\text{K}$)

5.7 Consideración de errores

Los errores en las mediciones se determinaron como sigue:

- a) La exactitud en el circuito compensador para mediciones de temperatura era de $\pm 0.2 \mu\text{V}$, que corresponde a una diferencia de temperatura de $\pm 0.0045^\circ\text{C}$.
- b) La apreciación en el microscopio de lectura del espectrogoniómetro era de $\pm 12''$ para los ángulos de refracción, que aunado al error en la refracción específica --- $r = (0.149 \pm 0.0007) \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ implica una incertidumbre en la medición de densidad de $\pm 0.003 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
- c) En la presión se tiene una variación de $\pm 1 \mu\text{V}$ en la reproducción de la señal por el calibrador de manómetros. Errores en la corrección de la presión no surgen debido a que las diferencias de nivel no varían.
El circuito Hg-aceite se separaba, se limpiaba y se drenaba antes de cada medición. De cualquier forma debe contarse con una diferencia de presiones en el intervalo de trabajo de $\pm 2100 \text{ Pa}$
- d) Errores debidos a impurezas no se pudieron determinar con el equipo disponible, probablemente sean la causa del desplazamiento del punto crítico en comparación con valores dados en la literatura.

5.8 Conclusiones de las mediciones experimentales

No obstante las dificultades inherentes a los ensayos experimentales que ya han sido mencionadas a lo largo de este capítulo, fué posible lograr resultados satisfactorios. Las mediciones coinciden razonablemente con los valores que se observan en la literatura (ver figuras 5.11 a 14), sobre todo en la fase gaseosa. La leve discrepancia que se observa en la fase líquida con respecto a diversos valores reportados en la lite-

ratura (42, 49, 62, etc.), puede aún considerarse como parte de la incertidumbre subyacente a toda experimentación. Las conclusiones generales pueden resumirse a continuación:

- 1.- El intento de observar y describir fenómenos de relajación hacia equilibrio en la cercanía de la región crítica tuvo éxito en el aspecto cuantitativo de las propiedades más comunmente medidas, es decir (p, ρ, T) . El desplazamiento casi exponencial y con tendencia asintótica hacia valores de equilibrio se observa en las gráficas correspondientes.
- 2.- El tiempo que el sistema requiere para alcanzar equilibrio aumenta exponencialmente a medida que se aproxima la región de comportamiento crítico de la sustancia.
- 3.- La densidad es una propiedad decisiva en la relajación de sustancias puras hacia equilibrio en la vecindad de la región crítica. Esto se concluye de la observación de los experimentos de relajación en que tanto la presión como la temperatura alcanzan rápidamente sus valores de equilibrio, mientras que la densidad tarda horas y aún días en alcanzar su valor de equilibrio, dependiendo este tiempo inversamente de su cercanía relativa al punto crítico.
- 4.- El método óptico consistente en medir la refracción de la luz es el más adecuado para mediciones en la región crítica, pues la perturbación ocasionada en la medición de densidad es tan pequeña que puede despreciarse sin error. Estrictamente, la perturbación se limitaría a fenómenos cuánticos de interacción de fotones, totalmente despreciable para mediciones de propiedades macroscópicas como en el presente trabajo.
- 5.- Tanto la experimentación correspondiente a este trabajo, como la teoría actual disponible en la literatura,

coinciden en el hecho que la ecuación de estado de un fluido en la cercanía del punto crítico no es de naturaleza analítica. Esto implica que la energía libre y sus propiedades derivadas no sean susceptibles de desarrollarse en serie de Taylor, en contraposición a la teoría clásica.

- 6.- El uso directo de valores de medición para la elaboración de ecuaciones de estado adolece generalmente del defecto de considerar la ecuación analítica en el punto crítico. La reproducción de valores con aproximación suficiente en la región crítica se ve así limitada, pues se parte de una suposición en principio falsa. Es de esperarse entonces que en tanto no existan métodos de cálculo adecuados, deberá seguirse recurriendo a mediciones experimentales.
- 7.- En el uso del potencial de Helmholtz descrito en el presente trabajo, también puede considerarse un comportamiento basado en la teoría del campo medio (clásica) para el punto crítico, que de acuerdo con la conclusión 6., se adaptaría incorrectamente a mediciones experimentales. Sin embargo, para el uso de la técnica, daría una aproximación adecuada en todo el espectro de estados fluidos, eliminando desde luego la región crítica.
- 8.- Las dificultades esbozadas en las conclusiones 6. y 7., pueden subsanarse mediante una solución "híbrida", es decir, una ecuación de estado compuesta de dos partes, una con comportamiento clásico para regiones "alejadas" del punto crítico y la otra de comportamiento no analítico con ecuaciones "de escala". El cambio de una a otra, puede hacerse con una "función switch" como se describe en la sección 4.2. Cabe hacer notar, sin embargo, que esto es sólo una reflexión de este trabajo, que no se lleva a la práctica, pero que eventualmente

puede conducir a una investigación teórica, según los lineamientos de la teoría estadística de la estimación que se describen en el apéndice.

- 9.- El método de determinación de parámetros descrito en el apéndice, es en realidad ajeno a la termodinámica y las derivadas parciales $\partial \zeta_i / \partial \alpha_i$ no corresponden a ninguna fundamentación básica. Su carácter es más bien numérico, con aplicaciones en la técnica para reproducción de características y propiedades de estado.
- 10.- La solución propuesta no es excluyente ni definitiva, el paso siguiente es encontrar un desarrollo completo de la ecuación de estado, para aplicaciones o usos futuros de los datos experimentales.

A. Apéndice

A.1 Introducción

El método propuesto en el capítulo 4 de este trabajo requiere, como ya se mencionó al final del mismo, el auxilio de la teoría de los mínimos cuadrados, que a final de cuentas representa un método que forma parte de la teoría estadística de la estimación, originalmente desarrollada por Gauss en 1809 cuyos trabajos originales no fueron consultados, pero sí una reproducción de los mismos que se encuentran en la referencia {44}.

Puesto que en obvio de tiempo se renuncia a desarrollar el método completo y a probar la benevolencia del mismo, se considera pertinente hacer hincapié en que la teoría estadística de la estimación, forma parte de la técnica del análisis multiva riado{65} y como tal, no se preven dificultades extraordinarias en el desarrollo de una ecuación modelo tal como la (4.3) que se describe en el capítulo correspondiente.

Si bien tanto en el capítulo 4 como en esta introducción, las conjeturas marcan la posibilidad de un desarrollo formal de una ecuación modelo en forma paramétrica, en este apéndice

de 206020

la posibilidad de una formulación rigurosa del método de Gauss, que puede utilizarse para eventualmente alcanzar el objetivo de establecer una ecuación empírica satisfactoria de la energía libre o función de Helmholtz.

A.2 Mediciones

Las reflexiones siguientes son válidas para cualquier modelo, incluso no-lineal, cuyos errores de aproximación se consideran a *priori*, tan pequeños, que pueden despreciarse [66].

Para la estimación óptima de los parámetros a_i puede disponerse de valores de medición de distintas propiedades termodinámicas de un fluido. En la región de estado homogénea, cada medición debe producir una terna de valores de propiedades de estado inter-relacionadas, es decir (c_p, T, v) , (c_p, T, ρ) , (c_v, T, v) , etc.

Si se trata de propiedades de saturación, entonces las mediciones representan pares de valores, por ejemplo (p_s, T) , (v, T) , (h_{fg}, T) , etc.

Finalmente, las mediciones de los datos críticos no tienen ningún "grado de libertad", pues son en realidad valores constantes en el comportamiento de la materia. Sin embargo, siguiendo este criterio, se tendría un valor único, por lo general el de la temperatura crítica. No obstante, siempre se tienen tres valores por lo menos en toda medición experimental de sustancias compresibles. Es decir, al menos (p, v, T) , lo que se hace a manera de comprobación, puesto que no puede presuponerse en la realidad una correlación determinada de las propiedades termodinámicas. La discusión anterior se refiere en realidad al número de variables independientes de cada región de las mencionadas anteriormente.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Para la región homogénea, una de las tres propiedades puede catalogarse como dependiente z_i , en tanto que a las otras dos puede asignárseles el carácter de independientes, obediendo así el principio de la ley cero (7), es decir se consideraran x_i, y_i , con este carácter.

De acuerdo con la expresión (4.3), debe intentarse que las variables independientes siempre sean (T, v) o en su caso (T, ρ) . En el caso de propiedades de saturación sólo se tiene una variable independiente x_i y en el punto crítico no hay ninguna propiedad independiente.

Los errores que inevitablemente se encuentran asociados a las mediciones, se distinguen a continuación de los valores verdaderos x_i, y_i, z_i , mediante el uso de mayúsculas (X_i, Y_i, Z_i) .

El resultado de la j -ésima medición correspondiente a las propiedades de estado (x_i, y_i, z_i) se designa con (X_{ij}, Y_{ij}, Z_{ij}) , de tal forma que a cada medición se le asocia el error :

$$\underline{\varepsilon}_{ij} = (X_{ij} - x_{ij}, Y_{ij} - y_{ij}, Z_{ij} - z_{ij})^T \quad (A.1)$$

donde $\underline{\varepsilon}$ es un vector de errores para cada medición j .

De acuerdo con la suposición inicial de esta sección, en el sentido que los errores de aproximación de la función modelo son despreciablemente pequeños, el vector de errores $\underline{\varepsilon}$ puede entonces interpretarse como desviación entre las mediciones y los valores de la función modelo. Esta suposición fundamental permite acoplar las mediciones a las propiedades del modelo, es decir el vector buscado de parámetros \underline{a} . La función modelo ψ debe por tanto establecer correlaciones entre x_{ij}, y_{ij}, z_{ij} y \underline{a} de la forma :

$$\psi_i(x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}, \underline{a}) = 0 \quad (A.2)$$

A.3 La teoría estadística de la estimación

Para la estimación de parámetros se propone usar el método de máxima similitud o de semejanza máxima, ya conocido por Gauss y desarrollado e investigado intensamente por R.A. Fisher a principios de siglo, como se reconoce en la literatura relacionada con la estadística, por ejemplo [44]. La probabilidad que las propiedades x_1, \dots, x_n , tomen un valor determinado t_1, \dots, t_n , se define como :

$$g(t|\theta) = g(t_1, \dots, t_n | \theta_1, \dots, \theta_n) \quad (A.3)$$

(A.3) está definida para el caso de variables discretas, si estas son continuas (A.3) representa entonces la densidad de probabilidad para que el sistema de propiedades (x_1, \dots, x_n) , tome el conjunto de valores (t_1, \dots, t_n) . En la teoría de los mínimos cuadrados, $g(t|\theta)$ representa un producto de la función del error de Gauss :

$$g(t|\theta) = (\sigma(2\pi)^{1/2})^{-n} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum \frac{(t - \xi)^2}{\sigma^2}\right\} \quad (A.4)$$

donde los "valores verdaderos" ξ_i , son funciones dadas de θ . Fisher substituyó en (A.4), los valores observados x_i , en lugar de los t_i y la denominó *función de similitud*. Aquellos valores de los parámetros θ que hacen máxima la función de similitud, se denominan *valores más plausibles*. El método de máxima similitud consiste por tanto en utilizar el valor más plausible θ . La similitud no se debe confundir con la probabilidad. Si bien es cierto que se define como probabilidad o densidad de probabilidad, no se refieren éstas a los parámetros desconocidos, sino a las propiedades observadas. A los parámetros no puede en absoluto asignárseles una densidad de probabilidad, puesto que no son de naturaleza aleatoria.

Con esta introducción simplificada puede procederse a delinear una estrategia para determinar el vector de parámetros

\underline{a} , de tal manera que la probabilidad de obtener el conjunto de datos de medición con su vector de errores \underline{g} sea máxima. La estimación de máxima similitud de \underline{a} , exige que la función de similitud :

$$L = \tilde{p}(\underline{g} | \underline{x}, \underline{y}, \underline{z}) \quad (\text{A.5})$$

sea máxima con las condiciones asociadas de la ecuación (A.2) $\Phi(\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}, \underline{a}) = 0$. En (A.5) \tilde{p} es la densidad de probabilidad que aparezca el vector de errores \underline{g} . Para definir esta densidad se recurre a las hipótesis de simplificación siguientes, que en muchos casos son lo suficientemente aproximadas :

- a) Los componentes de \underline{g} son independientes estadísticamente.
- b) Los componentes de \underline{g} tienen una distribución normal con valor medio nulo y varianzas conocidas σ_{λ}^2 .

Bajo estas hipótesis, la función de similitud es :

$$L = C \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \underline{g}^T \underline{V}^{-1} \underline{g}\right) \quad (\text{A.6})$$

En (A.6), C es una constante que no interesa y \underline{V} es la matriz de varianza-covarianza, que debido a la independencia estadística de los errores, es una matriz cuyos únicos miembros distintos de cero se alojan en la diagonal principal y son las varianzas $V_{nn} = \sigma_{nn}^2$, que se suponen conocidas. Para que L sea máxima se requiere que :

$$S = \underline{g}^T \underline{V}^{-1} \underline{g} \quad (\text{A.7})$$

sea mínima, donde (A.7) es una forma cuadrática positiva definida, que aparece como argumento de la función exponencial (A.6). Puesto que no aparecen productos mezclados de errores de medición, S es una suma ponderada de errores al cuadrado, que también puede expresarse como :

$$S = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\left((X_{i,j} - x_{i,j}) / \sigma_{x_{i,j}} \right)^2 + \left((Y_{i,j} - y_{i,j}) / \sigma_{y_{i,j}} \right)^2 + \left((Z_{i,j} - z_{i,j}) / \sigma_{z_{i,j}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.8})$$

En (A.8) el subíndice i marca las mediciones hechas sobre el punto j del total n de puntos disponibles.

Los valores verdaderos de (A.8), $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, $z_{i,j}$, de las propiedades termodinámicas de estado no son independientes entre sí. Cada punto de medición produce al menos una condición asociada de la forma (A.2). El uso de multiplicadores de Lagrange para minimizar S conduce a un sistema muy grande de ecuaciones difícil de manejar. Puede optarse por no seguir ese camino, sino postular que existe una ecuación modelo para cada propiedad de estado $z_{i,j}$, tal que reproduce la relación entre las variables independientes y el vector de parámetros a en forma explícita :

$$z_{i,j} = \zeta(x_{i,j}, y_{i,j}, a) \quad (\text{A.9})$$

Con (A.9) puede eliminarse en (A.8) el verdadero valor desconocido de $z_{i,j}$, de tal manera que la minimación de la suma S , puede hacerse sólo con respecto a dos variables independientes. La contribución de un punto, según (A.8) sería entonces:

$$(X - x)^2 / \sigma_x^2 + (Y - y)^2 / \sigma_y^2 + (Z - \zeta(x, y, a))^2 / \sigma_z^2 \quad (\text{A.10})$$

Los subíndices i, j se han eliminado en (A.10), por simplicidad. Para que la contribución sea mínima, las derivadas con respecto a x e y deben ser nulas, lo que conduce a :

$$(1/\sigma_x^2)(X - x) + (1/\sigma_z^2)(Z - \zeta(x, y, a))(\partial\zeta/\partial x) = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$(1/\sigma_y^2)(Y - y) + (1/\sigma_z^2)(Z - \zeta(x, y, a))(\partial\zeta/\partial y) = 0 \quad (\text{A.12})$$

Además, desarrollando (5.20) en serie de Taylor :

$$\zeta(X, Y, a) = \zeta(x, y, a) + \frac{\partial \zeta}{\partial x} (X - x) + \frac{\partial \zeta}{\partial y} (Y - y) + \dots \quad (\text{A.13})$$

Con las ecuaciones (A.11) al A. 13), pueden eliminarse en (A.10) los valores verdaderos desconocidos de las variables independientes. En (A.13) se interrumpe el desarrollo de Taylor después de los términos lineales bajo la suposición que los errores de medición $(X-x)$ y $(Y-y)$ son lo suficiente - mente pequeños para poder despreciar términos de orden superior. El resultado de la sustitución conduce entonces a la - contribución de un punto de medición como :

$$\frac{[Z - \zeta(X, Y, a)]^2}{\sigma_z^2 + (\partial \zeta / \partial x)^2 \sigma_x^2 + (\partial \zeta / \partial y)^2 \sigma_y^2}$$

Por tanto la suma de errores al cuadrado S , en su primer paso de minimación se reduce a :

$$S = \sum_i \sum_j \frac{1}{\sigma_{ij}^2} \cdot [Z_{ij} - \zeta(X_{ij}, Y_{ij}, a)]^2 \quad (\text{A.14})$$

donde :

$$\sigma_{ij}^2 = (\sigma_{zi}^2 + (\partial \zeta / \partial x_i)^2 \sigma_{xi}^2 + (\partial \zeta / \partial y_i)^2 \sigma_{yi}^2) \quad (\text{A.15})$$

Por medio de este proceso siempre resulta un error aparente de medición, al comparar el valor que produce el modelo en función de los valores medios X, Y y no con los valores verdaderos desconocidos x, y . De aquí que en el denominador de - (A.14) aparezcan las tres varianzas de los errores de medición de acuerdo con la ley de propagación del error de Gauss [44]. En (A.14) se observa aún una dependencia de parámetros que exige la minimación de la misma con respecto a a_i , mediante un segundo paso de la estimación de máxima similitud.

A.4 La suma de errores al cuadrado.

La minimación de S , se facilita considerablemente, si en el cálculo de las varianzas σ_{ij} de la ecuación (A.15), se consideran las derivadas $(\partial \zeta_{ij} / \partial x_{ij})$ $(\partial \zeta_{ij} / \partial y_{ij})$ independientes del vector \underline{a} . Las varianzas se manejan entonces como constantes en el proceso. Esta simplificación se justifica, debido a la incertidumbre con la cual se conocen las varianzas σ_{xi}^2 , σ_{yi}^2 , y σ_{zi}^2 . Aquí surge sin embargo la dificultad de necesitar pre-correlaciones $Z_{ij} = \zeta_{ij}(x_{ij}, y_{ij})$, que permitan determinar las derivadas que requiere la ecuación (A.15). Esto puede subsanarse haciendo uso de toda la información disponible en la termodinámica, ecuaciones empíricas, de escala, de presión de vapor $p_s = \zeta_s(T)$, etc., lo que puede conducir a obtener una función modelo ψ (ec.(4.3), aún no definitiva que pueda a su vez usarse de nuevo en procesos iterativos para mejorar el valor de los factores de ponderación (recíprocos de las varianzas).

La suma puede representarse matricialmente :

$$S(\underline{a}) = [\underline{Z} - \underline{\zeta}(\underline{a})]^T \cdot \underline{V}^{-1} \cdot [\underline{Z} - \underline{\zeta}(\underline{a})] \quad (\text{A.16})$$

El gradiente de S con respecto a \underline{a} , debe anularse para el valor mínimo de la suma :

$$\text{grad } S(\underline{a}) = -2[\underline{J}(\underline{a})]^T \cdot \underline{V}^{-1} \cdot [\underline{Z} - \underline{J}(\underline{a})] = 0 \quad (\text{A.17})$$

Donde $\underline{J}(\underline{a})$ es la matriz jacobiana de las funciones modelo ζ_{ij} con respecto a los parámetros a_{ij} cuyos elementos son :

$$J_{li} = \frac{\partial}{\partial a_{ij}} \cdot \zeta_{ij}(x_{ij}, y_{ij}, \underline{a}) \quad (\text{A.18})$$

La dependencia del lado derecho de \underline{J} , resulta de la ordenación de los pares ij al índice l .

La ecuación (A.17) contiene tantos términos como el número que se tenga de parámetros a_i , y se conocen como ecuaciones normales, que pueden ser lineales o no lineales, según la dependencia que exista en las funciones modelo ζ_i de los parámetros a_i .

Como solución puede emplearse el método de Newton [67], que consiste en partir de una solución inicial aproximada a_Y , las ecuaciones no lineales se sustituyen entonces por un polinomio de Taylor de primer grado :

$$\text{grad } S(a_Y) + H(a_Y)\Delta a_Y = 0 \quad (\text{A.19})$$

Donde H es la matriz Hessiana de la suma de errores al cuadrado que surge de la diferenciación del gradiente de S , con respecto al vector a , con los elementos :

$$H_{\alpha\beta} = \partial^2 S / \partial a_\alpha \partial a_\beta \quad (\text{A.20})$$

En cada paso se obtiene un vector mejorado $a_{Y+1} = a_Y + \Delta a_Y$ y se establece así un proceso iterativo.

Si se hace la derivación (A.14) según (A.20), se obtienen los elementos de la matriz Hessiana :

$$H_{\alpha\beta} = 2 \sum_i \sum_j \frac{1}{a_i a_j} \cdot \frac{\partial \zeta_i}{\partial a_\alpha} \cdot \frac{\partial \zeta_j}{\partial a_\beta} - 2 \sum_i \sum_j (Z_{ij} - \zeta_i) \frac{\partial^2 \zeta_i}{\partial a_\alpha \partial a_\beta} \quad (\text{A.21})$$

Para una aproximación lo suficientemente buena del vector de parámetros a , es de esperarse que el primer término de (A.21), sea mucho mayor que el 2o., lo que permite eliminarlo de la ecuación. Esta simplificación se debe a K.F. Gauss y entonces (A.19) toma la forma de :

$$\frac{1}{2} \text{grad } S(a_Y) + [J(a_Y)^T \cdot V^{-1} \cdot J(a_Y)] \cdot \Delta a_Y = 0 \quad (\text{A.22})$$

No se continúa con las peculiaridades de la solución de ecuaciones no lineales, por salir de los objetivos de este trabajo, la referencia {39} dá una excelente descripción del proceso. En el capítulo 4 se discute brevemente, la función de la tabla 4.1 y de la ecuación modelo (4.3), la forma de proceder a la obtención de expresiones para las principales variables termodinámicas de estado.

Referencias :

- {1} Proceedings of the International Conference on Phenomena near Critical Points, Washington, National Bureau of Standards, Misc. Publication No. 273. (1965)
- {2} Levelt Sengers, J.M.H. "Thermodynamic Properties near the Critical State", chapter 14 in Experimental Thermodynamics vol II, Intl. Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London (1975).
- {3} Anisimov, M.A., "Investigations of Critical Phenomena in liquids", Sov. Phys.- Usp. 17 (5), (1975) 722
- {4} Andrews, T., "On the continuity of the gaseous and liquid states of matter" Phil. Trns. Royal Society, London 159 (1869) 575. Se tiene una reimpresión de este trabajo en la referencia {6}
- {5} Onsager, L., Phys. Rev. 65 (1944) 117
- {6} Stanley, H.E., editor, Cooperative Phenomena near Phase Transitions M.I.T. Press, Cambridge, Mass., (1973)
- {7} García-Colín Scherer, Leopoldo, "Introducción a la Termodinámica Clásica", Ed. Trillas, México, (1972) 30
- {8} Kamenetski, D.A.F., "El Plasma, cuarto estado de la materia", Ed. Mir, Moscú (1970)
- {9} Straub, J., "Kritische Phänomene in Fluiden", Habilitationsschrift, Technische Universität München (1977) 8.
- {10} Ehrenfest, P. "Collected Scientific Papers", North Holland Publishing Co., Amsterdam (1959) 623.
- {11} Grigull, U., J. Bach und M. Reimann, Warme-und-Stoffübertragung 1 (1968) 202
- {12} Pippard, A.B. "The elements of classical Thermodynamics" Cambridge University Press, 7th edition, (1979) 116

- {13} Levelt Sengers, J.M.H. Chapter 14 in "Experimental Thermodynamics" Vol. II, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., (1975). 693
- {14} Landau, L.D., "Collected Papers of C.D. Landau", Pergamon Press, Oxford (1965) and "Statistical Physics", Pergamon Press. London (1958), Chapter 14.
- {15} Kadanoff, L.P. et al., "Static phenomena near critical points: Theory and Experiment", Rev. Mod. Phys. 39 (2) (1967) 395.
- {16} Sengers, J.V., Chapter 4 in "Progress in liquid Physics" ed. by C.A. Croxton, Wiley Chichester, U.K. (1978) pp.103-174
- {17} Vicentini-Missoni, M., Levelt-Senger J.M.H. and Green, M.S. "Scaling analysis of thermodynamic properties in the critical region of fluids", Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 73A No. 6, (1969) 563-583.
- {18} Zemansky, M.W., "Heat and thermodynamics", Mc Graw Hill, (1957)
- {19} Vicentini-Missoni, M., Levelt-Sengers, J.M.H. and Green M.S., Phys Rev B1 (1970) 2310
- {20} Wims, A.M., Sengers, J.V., McIntyre D. and Shereskesky, J., J.Chem. Phys. 52 (1970) 3042
- {21} Schurmann, H.K. and Perks, R.D., Phys. Rev.Let. 26 (1971) 367
- {22} Fisher, M.E., "The Theory of Equilibrium Critical Phenomena" Report 694, the Materials Science Center, Cornell University Ithaca, New York, (1967)
- {23} Binder, K., "Phasenumwandlungen in idealen und ungeordneten Systemen", Physikalische Blätter, 26(1979) 693

- {24} Van der Waals, J.D., "Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" Dissertation der Universität Leiden, veröffentlicht in Leipzig (1899)
- {25} Sengers, J.V. and Levelt-Sengers, J.M.H., "Critical Phenomena in Classical Fluids", Chapter 4 in Croxton, C.A. ed. "Progress in Liquid Physics", John Wiley & Sons, Chichester U.K., (1978) 103-174.
- {26} Romero, A.F., "Descripción Clásica del comportamiento crítico de sustancias simples, por medio de leyes de potencias" Revista de la Academia Nacional de Ingeniería, México 1 (1981) 1-10
- {27} Landau, L.D. and Lifshitz, E.M. "Statistical Physics", Pergamon Press, 2nd. Impression, London (1959) 259-262, 506-510
- {28} Baer, H.D., "Das Verhalten der spezifischen Wärmekapazität c_v und der Entropie am Kritischen Punkt des Wassers", Brennst-Wärme-Kraft, 15 (1963) 514.
- {29} Stein, W.A. "Die Zustandsgleichung für reine fluide stoffe" Chem.Eng. Sci., 27 (1972) 1371-1382
- {30} Levelt-Sengers, J.M.H., "Critical exponents at the turn of the century", Physica 82A(1976) 319-351.
- {31} Green, M. S. and Sengers, J.V., editors, "Critical Phenomena Proceedings of a Conference" National Bureau of Standards, Miscellaneous Publication 273, Washington, D.C. (1965)
- {32} Domb, C., "Thermodynamics of critical points", Physics Today 21 (23) (1968)
- {33} Plank, R., "Betrachtungen über den Kritischen Zustand an Hand einer neuen Allgemeinen Zustandsgleichung". Forsch. Ing. wes. 7 (1936) Nr. 5, 5.161/73
- {34} Rushbrooke, G.S., J. Chem. Phys. 39 (1963) 842

- {35} Griffiths, R.B., Phys. Rev. Letters 14 (1965) 623
- {36} Incropera, F.P., "Introduction to Molecular Structure and Thermodynamics" John Wiley & Sons, New York, N.Y., Ch. 14 (1974) 282-300
- {37} García-Colín Scherer, L., "Ideas Modernas sobre la transición líquido-gas", Memoria del Colegio Nacional, Tomo VIII No. 4, (1977), 211-240
- {38} Swinney, H.L., "Critical Phenomena in Fluids", in "Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy", Plenum Press, New York, N.Y., (1974) 331-383
- {39} Ahrendts, J.A. und Baehr, H.D., "Die Anwendung nichtlinearer Regressionsverfahren bei der Aufstellung Thermodynamischer Zustandsgleichungen", Forsch. im Ingenieurwesen, Vol. 45 Nr. 2, (1979) 51
- {40} Ahrendts, J.A. und Baehr, H.D., "Die direkte Verwendung von Meßwerten beliebiger thermodynamischer Zustandsgrößen zur Bestimmung kanonischer Zustandsgleichungen", Forschung im Ingenieurwesen, Vol. 45, Nr. 1, S.1, (1979)
- {41} Romero, A.F., und Siegmantel, V., "Berechnungen der freien Energie für CO₂ im 2-Phasen-Gebiet", theoretische Semesterarbeit, Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München, SS (1980)
- {42} Angus, S., Editor, International Union on Pure and Applied Chemistry (IUPAC), "Carbon Dioxide/International Thermodynamic Tables, 3", Pergamon Press, London (1976).
- {43} Chapela, G.A. and Rowlinson, J.S., "Accurate Representation of Thermodynamic Properties near the Critical Point" J.Chem. Society 70 (1974) 584
- {44} Van der Waerden, "Mathematische Statistik", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, (1957) 124-179

- {45} Keenan, J. H., Keyes, F.G., Hill, P.G. and Moore, J.G.
"Steam Tables, Thermodynamic Properties of Water, including Vapor, Liquid and Solid Phases", John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y. (1969)
- {46} Apostol, T.M., "Calculus" Vol. II, 2nd. Ed., Blaisdell Publishing Co., Waltham, Mass., (1969) 283-321.
- {47} Weast, R.C., Editor "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th Ed. CRC Press, Inc., West Palm Beach, Fla. (1978)
- {48} Sengers, J.V., and Moldover, M.R. "Critical phenomena experiments in space?", Z. Flugwiss. Weltraumforsch 2 (1978) Heft 6, 371.
- {49} Straub, J., "Dichtemessungen am Kritischen Punkt mit einer optischen Methode bei reinen Stoffen und Gemischen" Dissertation, Technische Universität München, (1965)
- {50} Gerum, E., "Metastabile Zustände von Flüssigkeiten" Dissertation, Technische Universität München, 1977
- {51} Reile, E., "Temperatuleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung in der Weiterer Umgebung des Kritischen Punktes", Dissertation, Technische Universität München (1981)
- {52} Brown, G.R., and M. Meyer, Phys Rev. A, Vol. 6(1), (1972) 364.
- {53} Dahl, D. and R. Moldover, "Thermal Relaxation near the Critical Point", Phys. Rev.A, Vol. 6(5), (1972) 1915
- {54} Lipa, J.A., C. Edwards, M.H. Buckingham, Phys Rev. A. Vol. 15 (2) (1977) 778
- {55} Mende-Simon, "Physik-Gleichungen und Tabellen". VEB Fachbuchverlag, Leipzig, DDR, (1971)

- {56} Romero, A.F. and Stamatogianis, K. "Experimental Determination of Relaxation Data for CO₂ in the Neighbourhood of the Critical Region", paper AIAA-81-1176, American Institute of Aeronautics and Astronautics Proceedings, 16th. Thermodynamics Conference, (1981)
- {57} Romero, A.F. und A. Weigel, "Messungen in Kritischen Gebiet von CO₂" 1. Teil, exp. Semesterarbeit WS 1979/80, Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München, (1980)
- {58} Michels, A. and J. Hammers, Physica Vol. 4(1937)(995)
- {59} Vukalovich, M.P. and V.V. Altunin, Thermophysical Properties of Carbon Dioxide English Translation of the United Kingdom Atomic Energy Authority, Collet's (Publishers) Ltd. London (1968).
- {60} Romero, A.F. und K. Stamatogianis, "Messungen im Kritischen Gebiet von CO₂", 2. Teil, exp. Semesterarbeit, Lehrstuhl A für Thermodynamik Technische Universität München SS. 1980.
- {61} Do Voung-Hampl, "Untersuchung des metastabilen Bereichs im Flüssigkeiten", Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München (1974)
- {62} Traube, K. "Messungen von Dichteschichtungen in der Umgebung des Kristischen Zustandes", Forschungs-Heft 487, Ausgabe B, Band 27, VDI Verlag, Düsseldorf (1961)
- {63} Sauer, R. und Szabó I., Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970) 180-184
- {64} Senger, J.V., "Transport Properties of Fluids near Critical Points" in Critical Phenomena, Academic Press, Inc. New York, N.Y. (1971) 445-507
- {65} Giri, N.C., Multivariate statistical inference, Academic Press, New York, N.Y. (1977), 72-102

- 66 Liebelt, P.B., "An Introduction to Optical Estimation"
Addison Wesley Publising, Co. Reading, Mass. (1967) 209-212
- 67 Dahlquist, G., Björck, A, and Anderson, N., "Numerical
Methods"
Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., (1974)
249-251.