

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

COMPARACION DE DOS ECUACIONES DE ESTADO

PARA NaCl A ALTAS PRESIONES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O
P R E S E N T A:**

CARLOS BRAULIO MANUEL RODRIGUEZ CASTAÑEDA

MEXICO, D. F.

1982



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 esta 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.

INTRODUCCION

El propósito de esta tesis es la obtención de una ecuación de estado para el NaCl a altas presiones haciendo uso del formalismo de variables reducidas y comparar los resultados predichos por esta ecuación con los obtenidos para el mismo material de la integración numérica de una ecuación diferencial. Unos y otros datos teóricos se comparan con datos experimentales con los cuales se realiza un análisis estadístico.

En el primer capítulo se obtienen las ecuaciones de conservación de la masa, del ímpetu y de la energía en un fluido, en presencia de discontinuidades que se presentan en el medio cuando este se encuentra sometido a altas presiones.

En el capítulo II se lleva a cabo una transformación de semejanza en las variables que aparecen en la ecuación que describe termodinámicamente al sistema sometido a una onda de choque. Para llevar a cabo este se siguen las ideas desarrolladas por Prieto^(a).

En el capítulo III se muestra que el formalismo de variables reducidas puede ser extendido a la relación de las variables presión, volumen, temperatura con el objeto de obtener una ecuación de estado que describa termodinámicamente al sistema sometido a una onda de choque. Esta ecuación de estado fue primeramente obtenida por Prieto y Renero.^(b)

El capítulo IV se dedica a la obtención de una expresión diferencial para la temperatura a lo largo de la curva conocida como Hugoniot.

El capítulo V se dedica a la comparación de resultados. Por un lado se tienen resultados teóricos considerando una relación cuadrática entre las velocidades de choque y de partícula y por otro lado se tienen los predichos por la ecuación de estado de Prieto-Renero. En este mismo capítulo se comparan con los resultados mencionados anteriormente datos experimentales obtenidos por Bridgman y Pérez-Albuern.^(c)

EQUACIONES DE RANKINE-HUGONOT

CAPITULO I

Se puede demostrar que cuando perturbaciones de amplitud finita se propagan en un fluido pueden ocurrir discontinuidades en la velocidad, presión y en otras propiedades del medio. Estas discontinuidades son llamadas ondas de choque o choques y definen una región de transición entre dos estados del medio con propiedades mecánicas y termodinámicas uniformes pero diferentes entre sí. Estas ondas de choque son descritas por súbitas discontinuidades las cuales ocurren a través de ciertas superficies claramente definidas en el fluido, tal que algunas de las cantidades mencionadas anteriormente tienen gradientes infinitos en la superficie. Se requiere que las leyes - para la conservación de la masa, el impetu y la energía sean válidas para estos procesos y en este capítulo se obtendrán las ecuaciones de conservación en presencia de las discontinuidades mencionadas. Para esto es importante suponer que el material bajo observación se comporta de manera hidrodinámica. Las ecuaciones de conservación para materiales sometidos a choque se conocen como las ecuaciones de Rankine-Hugoniot.⁽¹⁾

Se supone una onda de choque que se mueve a una velocidad U_s , separando un estado inicial no perturbado, definido por una presión P_0 y una densidad ρ_0 del estado final definido por una presión P y una densidad ρ , así como por la velocidad U_p del material directamente detrás del frente de onda.

Considérese una muestra de material de sección transversal unitaria en el cual se propaga una onda plana con velocidad U_s (fig. 1).

En la fig. 1, E y E' representan las posiciones del frente de onda en los instantes t y $t + \delta t$. El plano A está por detrás del frente de choque EF pero infinitamente cercano a él y B está por delante del plano E'F' pero también infinitamente cercano a él.

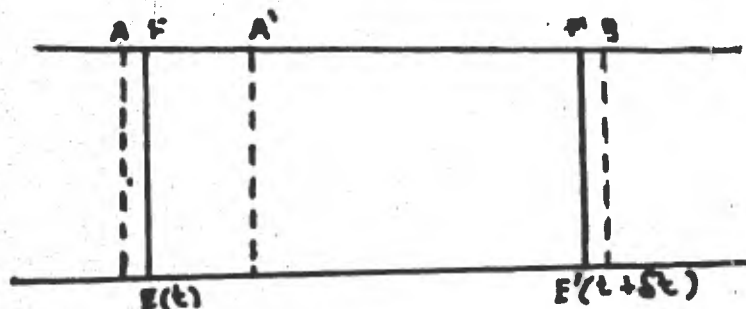


Fig 1

La distancia EE' está entonces dada por

$$EE' = U_s \delta t \text{ --- (1)}$$

En el instante t el frente de onda acaba de pasar por A y por tanto el elemento de masa contenido en el segmento $\overline{AB}$ tiene prácticamente la densidad P_0 y por tanto la masa comprendida en el segmento $\overline{AB}$ es tal que:

$$P_0 \overline{AB} \cdot l = P_0 U_s \delta t \text{ --- (2)}$$

Debido a la diferencia de presión la materia adquiere una velocidad U_p . En el instante $t + \delta t$ el plano A se encuentra en A' (ver fig.1) de suerte que el segmento $\overline{AA'}$ será igual a

$$\overline{AA'} = U_p \delta t \text{ --- (3)}$$

La materia contenida inicialmente en el segmento $\overline{AB}$ se encuentra comprimada entre A' y B. Por lo tanto por la conservación de la masa tendremos:

$$P_0 \overline{AB} = P \overline{A'B} \text{ --- (4)}$$

Pero el segmento $\overline{A'B}$ es igual a:

$$\overline{A'B} = \overline{AB} - \overline{AA'} \text{ -----(5)}$$

Sustituyendo las ec. (2), (3) y (5) en (4) se tiene

$$\rho_0 u_s \delta t = \rho (\overline{AB} - \overline{AA'}) \text{ -----(6)}$$

$$\rho_0 u_s \delta t = \rho (u_s \delta t - u_p \delta t) \text{ -----(7)}$$

$$\rho_0 u_s = \rho (u_s - u_p) \text{ -----(8)}$$

que expresa la ley de conservación de la masa y es la primera ecuación de Rankie-Hugoniot.

Ahora se verá la conservación del impetu. La segunda ley de Newton

es:

$$\vec{F} = m \vec{a} = \frac{d\vec{p}}{dt} \text{ -----(9)}$$

Dado que $\vec{F}$ es impulsiva, y recordando que el problema es unidimensional

$$(P - P_0) \delta t = m \delta v \text{ -----(10)}$$

por otra parte la masa está expresada por

$$m = \rho_0 (\overline{AB}) \times 1 = \rho_0 u_s \delta t \text{ -----(11)}$$

sustituyendo esta última ecuación en (10)

$$P - P_0 = \rho_0 u_s \delta t \frac{\delta v}{\delta t} \text{ -----(12)}$$

Pero δv es el incremento de la velocidad u_p . Entonces la ecuación

(12) se puede escribir

$$P - P_0 = \rho_0 u_s u_p \text{ -----(13)}$$

Esta última expresión es la segunda ecuación de Rankine-Hugoniot.

Ahora se verá la deducción de la ecuación para la conservación de la energía. Se hará para ello tres consideraciones:

1°.- Existe un cambio en la energía interna del sistema, el cual

es expresado por:

$$E - E_0 = \Delta E \text{ -----(14)}$$

2°.- La energía cinética por unidad de masa está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{2} U_P^2 \text{ ---- (15)}$$

3°.- El trabajo efectuado por la presión será el siguiente:

$$P \bar{A} \Delta = P U_P \delta t \text{ --- (16)}$$

De el principio de la conservación de la energía se tiene:

$$([E - E_0] + \frac{1}{2} U_P^2) m = P U_P \delta t \text{ --- (17)}$$

Recordando ahora que:

$$m = \rho_0 U_s \delta t \text{ ---- (18)}$$

Se obtiene la siguiente expresión

$$[E - E_0 + \frac{1}{2} U_P^2] \rho_0 U_s \delta t = P U_P \delta t \text{ ---- (19)}$$

Así la tercera ecuación de Rankine-Hugoniot está dada por

$$P U_P = \frac{1}{2} \rho_0 U_P^2 U_s + \rho_0 U_s (E - E_0) \text{ ---- (20)}$$

La obtención de estas ecuaciones de conservación se ha hecho en una dimensión, lo cual es un caso particular del más general que es en tres dimensiones.

LA HUGONIOT

CAPITULO II

El propósito de este capítulo es discutir algunas consecuencias de llevar a cabo una transformación de semejanza en las variables que aparecen en la ecuación que describe termodinámicamente al sistema sometido a la onda de choque. En lo general se siguen las ideas desarrolladas por F.E. Prieto (4). Como ecuaciones básicas tomaremos las obtenidas para la conservación de la masa y el ímpetu en el capítulo I, suponiendo además que la velocidad de choque U_s puede ser expresada como una función lineal de la velocidad de partícula U_p .

Un conjunto adecuado de transformaciones o parámetros de reducción debe ser escogido. Estos parámetros deben ser utilizados para definir un conjunto de variables reducidas adimensionales. Expresaremos la ecuación básica para la Hugoniot o lugar geométrico de los puntos (p, v) a los cuales puede pasar un material sometido a una onda de choque, en una forma que únicamente aparecen números puros y variables reducidas. Esto nos hace pensar en la posible existencia de una ley de estados correspondientes para materiales sometidos a ondas de choque. (4)

Si se toma ρ_0 para la densidad a la presión de Hugoniot con valor cero y ρ para la densidad a una presión P , la compresión relativa Z estará definida por la siguiente expresión:

$$Z = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \text{ ---- (1)}$$

Se tomará $P_0=0$ en la ecuación (13) del capítulo I, ya que generalmente la presión inicial P_0 es igual a la presión atmosférica, -- despreciable con respecto a la presión P . Así la ecuación (13) del capítulo I queda:

$$P = P_0 U_s U_p \text{ ---- (2)}$$

y de la ecuación (8) de ese mismo capítulo I, Z se puede escribir:

$$Z = \frac{U_p}{U_s} \text{ ---- (3)}$$

Si como ya mencionamos al principio de este capítulo, el material se comporta en forma lineal, U_s se puede expresar como

$$U_s = A + B U_p \text{ ---- (4)}$$

Se puede eliminar las velocidades de las tres últimas ecuaciones llegando a la siguiente expresión

$$P = P_0 A^2 E (1 - BZ)^{-2} \text{ ---- (5)}$$

La cual puede ser llamada la ecuación básica para la Hugoniot de Choque⁽⁴⁾. Se puede ahora comparar las Hugoniot básicas para dos materiales diferentes, las que quedarían expresadas por las siguientes ecuaciones

$$P_1 = P_0 A_1^2 Z_1 (1 - B_1 Z_1)^{-2} \text{ ---- (6)}$$

$$P_2 = P_0 A_2^2 Z_2 (1 - B_2 Z_2)^{-2} \text{ ---- (7)}$$

Ahora se definen unos factores de escala representados por la literal K_Q , tales que se pueda expresar a todas las variables y -- parámetros de la siguiente manera

$$Q_i = K_Q Q, \quad Q = P, Z, A, B \text{ ---- (8)}$$

Lo cual debe ser válido para cada una de las cantidades que aparecen en la Hugoniot básica. El problema se reduce ahora a encontrar las condiciones para la existencia de tales factores de escala. Por -- sustitución de las ecuaciones (8) en (7) y en (6) se encuentra que

si dos materiales tienen Hugoniots de choque similares, las condiciones siguientes se deben cumplir:

$$K_B K_2 = 1 \text{ ---- (9)}$$

$$K_P = K_P K_A K_B \text{ ---- (10)}$$

Estas condiciones pueden ser expresadas usando la ecuación (8) lo cual nos lleva a las siguientes ecuaciones:

$$B_2 Z_2 = B_1 Z_1 \text{ ---- (11)}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_1}{P_1} \text{ ---- (12)}$$

donde el parámetro P_c queda definido por

$$P_c = P_0 \frac{A^2}{B} \text{ ---- (13)}$$

este parámetro tiene dimensiones de presión y es llamado "presión característica" del material. Las ecuaciones (11) y (12) sugieren una correlación de estados correspondientes que F.E. PRIETO⁽⁴⁾ - enuncia de la siguiente manera:

"Dos estados de compresión por choque para diferentes materiales, se dice que son estados correspondientes, si sus compresiones relativas y sus presiones están respectivamente en las razones:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{B_1}{B_2} ; \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{c2}}{P_{c1}} \text{ ---- (14)}$$

Cabe aquí mencionar que el parámetro B es el coeficiente de la velocidad U_p en la ecuación (4) y es adimensional.

De las ecuaciones (14) se sugiere la introducción de las siguientes variables adimensionales o variables reducidas

$$x = BZ \quad p = \frac{P}{P_c} \text{ ---- (15)}$$

que representan la compresión y la presión reducidas respectivamente. Cuando se expresa la Hugoniot en términos de estas varia-

bles reducidas, se obtiene la siguiente expresión

$$p = x(1-x)^{-\gamma} \text{----- (16)}$$

En donde solo figuran números puros y variables reducidas. Una consecuencia inmediata de las ecuaciones (11), (12) y (15) es que los estados correspondientes de compresión para diferentes materiales están representados por un mismo punto en el plano (p, x) . Esto implica que en este plano las Hugoniots reducidas de todos los materiales que se comportan en forma lineal coinciden en una sola curva.

ECUACION PRIETO-RENERO

CAPITULO III

Se puede ahora mostrar que el formalismo de variables reducidas puede ser extendido a la relación de las variables presión-volumen-temperatura para puntos cercanos a la curva Hugoniot. En particular se pueden obtener, como lo han demostrado Prieto y Renero, expresiones tanto para la temperatura a lo largo de la Hugoniot como para la ecuación de estado del material. Delineamos a continuación el procedimiento seguido por Prieto y Renero.

Se va a definir una serie de parámetros siendo el primero de ellos el parámetro "n" el cual se define como sigue (5) :

$$n = \frac{1}{C_{vr}} \quad \text{--- (1)}$$

donde C_{vr} es el calor específico reducido a volumen constante, el cual está expresado por:

$$C_{vr} = \frac{B}{\alpha A^2} C_v \quad \text{--- (2)}$$

donde B y A son los parámetros que aparecen en la relación lineal entre las velocidades U_s y U_p . Así mismo, α es el coeficiente de expansión volumétrica definido por:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{--- (3)}$$

También se define el parámetro "r" mediante:

$$r = \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_x \quad \text{--- (4)}$$

Se define la temperatura reducida "t" por:

$$t = \alpha B T \quad \text{--- (5)}$$

donde α y B ya han sido definidos y " T " es la temperatura absoluta. Se va ahora a definir un nuevo parámetro, " m " el cual queda definido como el producto de " n " y " r " (5):

$$m = nr \quad \text{--- (6)}$$

donde solamente dos de los tres parámetros mencionados son independientes.

Ahora se hará uso de la primera ecuación TdS de la termodinámica

$$T ds = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad \text{--- (7)}$$

que se transforma, después de reducida en:

$$t ds = \frac{1}{n} dt - r t dx \quad \text{--- (8)}$$

En la ecuación (8) " s " representa la entropía específica reducida por energía y temperatura. Se combinará esta ecuación con la expresión para la conservación de la energía de Rankine-Hugoniot, la cual se puede expresar:

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (p + p_0)(V_0 - V) \quad \text{--- (9)}$$

en forma reducida queda

$$e - e_0 = \frac{1}{2} (p + p_0)x \quad \text{--- (10)}$$

si se toma $p_0 = 0$ se obtiene:

$$e - e_0 = \frac{1}{2} p x \quad \text{--- (11)}$$

Ahora escribiendo la Segunda Ley de la Termodinámica:

$$dE = T ds - p dv \quad \text{--- (12)}$$

que en variables reducidas es:

$$d(e - e_0) = t ds + p dx \quad \text{--- (13)}$$

Despejando tds de la ecuación (13) e igualando con la ecuación (8)

se obtiene:

$$\frac{1}{n} dt - r t dx = d(a - a_0) - p dx \text{ ----- (14)}$$

Sustituyendo en (14) la ecuación (11):

$$\frac{1}{n} dt - r t dx = d(\frac{1}{2} p dx) - p dx \text{ ----- (15)}$$

quedando después de simplificar:

$$\frac{1}{n} \frac{dt}{dx} - r t = \frac{1}{2} p_h - x \frac{1}{2} \frac{dp_h}{dx} \text{ ----- (16)}$$

En esta última ecuación p_h es la presión de Hugoniot.

La ecuación (16) válida a lo largo de la Hugoniot puede ser escrita

en otra forma muy útil, sustituyendo en ella la p_h de la ec. (16)

del capítulo II y la "m" de la ec. (6) del presente capítulo:

$$p_h = x(1-x)^{-2} \text{ ---- (17)}$$

$$m = (B K_r C_r)^{-1} \text{ ---- (18)}$$

donde K_r es la compresibilidad isotérmica reducida $K_r = \frac{\kappa p_e A^2}{B}$

Ahora la ecuación (16) toma la forma:

$$\frac{dt}{dx} - m t = \frac{n x^2}{(1-x)^3} \text{ ----- (19)}$$

Esta es una ecuación diferencial que puede ser integrada a lo largo de la Hugoniot desde un estado inicial ($x=0$, $p=0$, $t=t_0$) a un estado arbitrario (x , p_h , t_h), cuya solución completa sometida a estas condiciones es: (5)

$$t_h = t_0 e^{mz} + n e^{mn} \int_0^x \frac{y^2}{(1-y)^3} e^{-my} dy \text{ ---- (20)}$$

La ecuación (20) representa a la temperatura t como una función de la compresión reducida "x".

Esta última expresión puede ser integrada analíticamente⁽⁵⁾ usando métodos de integración conocidos, de manera que podemos obtener la temperatura como una función explícita de la compresión reducida "x", y en consecuencia podemos obtener una ecuación de estado en

forma reducida. La integración puede ser llevada a cabo haciendo ⁽⁵⁾ un cambio de variable $y=mx$ y haciendo uso de la siguiente identidad:

$$\frac{y^2}{(m-y)^3} = \frac{m^2}{(m-y)^3} - \frac{2m}{(m-y)^2} + \frac{1}{(m-y)} \text{ -----(21)}$$

Las integrales provenientes del primero y segundo términos de esta identidad pueden ser integradas por partes y transformadas en integrales del tipo resultante del tercer término, las cuales pueden ser evaluadas en términos de funciones conocidas. Este procedimiento nos lleva a los siguientes resultados obtenidos por -

F.E. Prieto, C. Renero: ⁽⁵⁾

$$\frac{2}{m} (t_h - t_0 e^{mx}) = f(m, x) - (4m - m^2 - 2) e^{-m(1-x)} E_1(mx) e^m$$

donde $f(m, x)$ tiene la forma:

$$f(m, x) = (3-m) e^{mx} + (1-x)^{-2} + (m-4) (1-x)^{-1} \text{ -----(22)}$$

y $E_1(m, x)$:

$$E_1(m, x) = E_1(m) - E_1[m(1-x)] \text{ -----(23)}$$

La función $E_1(y)$ es la integral exponencial de argumento negativo definida por ⁽⁵⁾:

$$E_1(y) = - \int_{-y}^{\infty} \frac{e^{-z}}{z} dz \text{ -----(24)}$$

El interés principal de la ecuación (22) proviene del hecho de que nos lleva a una forma explícita para la ecuación de estado ⁽⁵⁾,

usando la siguiente relación termodinámica:

$$(\Delta p)_x = r (\Delta t)_x \text{ -----(25)}$$

la cual nos indica para un valor dado de "x" la diferencia de presión en algún punto a lo largo de la Hugoniot y en algún otro punto en su vecindad. Esta diferencia de presión puede ser expresada como una función de la diferencia de temperaturas entre los mismos puntos

$$p_h(x) - p(x) = r [t_h(x) - t(x)] \text{---} (27)$$

en la cual el parámetro "r" está definido por la expresión (4) y se supone que es constante.

Sustituyendo las expresiones (17) y (22) en (27) se obtiene la ecuación de estado de Prieto y Renero⁽⁵⁾:

$$p(x,t) = F(m,x) + G(m,x) + r t - r t_0 e^{mx} \text{---} (28)$$

donde

$$2F(m,x) = \frac{2-m}{(1-x)^2} - \frac{2+m(m-4)}{1-x} - m(3-m) e^{mx} \text{---} (29)$$

$$2G(m,x) = m(4m - m^2 x) e^{-m(1-x)} E_i(m,x) \text{---} (30)$$

la ecuación (28) es una expresión explícita en términos de las variables p, x, t que puede considerarse como una ecuación de estado expresada en variables reducidas.

Ahora bien, de la ecuación (28) se puede obtener una isotérmica a 293°K para valores fijos de "m" y "r". Cabe aquí hacer un paréntesis para justificar los valores de los parámetros "m" y "r".

Para expresar cualquier cantidad termodinámica en forma reducida (dentro del contexto del presente formalismo), se necesitan cuatro parámetros, los llamados parámetros de choque (P_0, A, B) y el coeficiente de expansión volumétrica (α). Al calcular las temperaturas de Hugoniot o al usar la ecuación de estado se necesitan dos de los tres parámetros (m,n,r). Estos seis parámetros en principio son suficientes para hacer una descripción termodinámica completa de los materiales lineales.

La ecuación (28) es válida en general para cualquier material. Ahora bien, al considerar los valores numéricos de los parámetros m, r , para muchos materiales en estado sólido se encuentra que -
 tienden a acumularse alrededor de las medias aritméticas siguientes:
 $\bar{m}=1.402 \quad \bar{r}=0.977$

Estas medias aritméticas son bastante representativas ya que las desviaciones estandar calculada respecto a ellas no son grandes. Se propone trabajar⁽⁵⁾ con $m=4/3$ y $r=1$ ya que estos valores reproducen bien el comportamiento termodinámico de muchos materiales. Esto reduce el número de parámetros independientes, necesitándose solo cuatro parámetros de cada material para describir su comportamiento termodinámico.

Entonces la ecuación (28) toma la forma:

$$P(x, t) = F\left(\frac{4}{3}, x\right) + G\left(\frac{4}{3}, x\right) + t - t_0 Q^{\frac{4}{3}x} \quad (31)$$

donde "x" es la compresión reducida. La "t" que aparece en la ecuación (31) está definida a través de la ecuación (5). La expresión para "t₀" será

$$t_0 = \alpha B T_0 \quad (32)$$

donde T₀ es la temperatura absoluta en el estado inicial de compresión por choque.

**EXPRESION DIFERENCIAL
PARA LA TEMPERATURA**

CAPITULO IV

La ecuación de Prieto-Renero⁽⁵⁾, que es la ecuación (28) del -- capítulo III ha sido obtenida suponiendo una relación lineal entre las velocidades U_s y U_p (ec.4 cap.II). Sin embargo algunos investigadores en el campo han preferido usar una relación del tipo⁽³⁾:

$$U_s = A + BU_p - CU_p^2 \text{ ----- (1)}$$

para reproducir los datos experimentales de las velocidades. Se propone entonces comparar ahora tanto entre sí como con datos experimentales los resultados predichos utilizando una y otra relación. Se escogió para llevar a cabo dicha comparación la isotérmica a 293°K del NaCl de la ecuación de Prieto-Renero la cual se compara con datos experimentales así como con datos obtenidos por Fritz, Marsh, et al⁽³⁾ en base a una relación cuadrática -- entre las velocidades.

Recordamos que con el formalismo desarrollado por Prieto-Renero⁽⁵⁾ se obtiene una expresión cerrada para la temperatura a lo largo de la Hugoniot, (ec.22 cap.III) permitiendo así por un lado la obtención de una ecuación de estado completa (ec.28 cap. III) y por otro lado evitando la necesidad de una integración numérica para obtener la temperatura. Fritz, et al⁽³⁾, por el contrario obtienen sus resultados de la integración numérica de la ecuación:

$$dT_H = -T_H \frac{\gamma dv}{v} + \frac{(V_0 - V) dR_H + P_H dv}{2C_V} \text{ --- (2)}$$

donde el subíndice H se refiere a cantidades a lo largo de la -- Hugoniot. El resto del capítulo muestra detalladamente el desarrollo matemático que permite establecer la ecuación (2).

Partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$TdS = du + PdV \text{ --- (3)}$$

donde si consideramos a T y a V como variables independientes,

tendremos

$$U = U(T, V) \text{ --- (4)}$$

$$S = S(T, V) \text{ --- (5)}$$

diferenciando tendremos $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV \text{ --- (6)}$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T dV \text{ --- (7)}$$

sustituyendo (6) y (7) en la ecuación (3)

$$T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T dV \right] = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV + PdV \text{ --- (8)}$$

$$\left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \right] dT = \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + P \right] dV \text{ --- (9)}$$

cambiando de signo

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \right] dT = - \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + P \right] dV \text{ --- (10)}$$

ahora para $V = \text{cte}$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = C_V \text{ --- (11)}$$

de donde tenemos

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \text{ --- (12)}$$

Ahora para un proceso donde $T = \text{cte}$, tenemos de la ecuación (10)

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T = \left(P + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \right) \text{ --- (13)}$$

como "S" es una función de punto nos queda

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 s}{\partial V \partial T} \text{ --- (14)}$$

de (12) y (13) tenemos

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial V}\right) \text{ --- (15)}$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial V \partial T} = - \frac{1}{T^2} \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) \right] \text{ --- (16)}$$

igualando (15) y (16), obtendremos

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = - \frac{1}{T^2} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \right] \quad (17)$$

y simplificando obtendremos la siguiente expresión

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (18)$$

de la ecuación (13) por comparación de términos con la ecuación (18)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

pero considerando el coeficiente de expansión volumétrica $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

y la compresibilidad isotérmica $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ tenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\beta}{\kappa} \quad (20)$$

sustituyendo (12) y (19) en (7) obtendremos

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (21)$$

por otra parte el coeficiente de Gruneisen se puede escribir

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right) = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma C_V}{V} \quad (22)$$

sustituyendo en la ecuación (21) nos queda

$$TdS = C_V dT + \frac{T \gamma C_V}{V} dV \quad (23)$$

por otra parte considerando la ecuación de la conservación de

la energía de Rankine-Hugoniot

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (P + P_0) (V_0 - V) \quad (24)$$

diferenciando y multiplicando por dos, tendremos

$$2dE_H = (V_0 - V)dH - (P_0 + P)dV \quad (25)$$

ahora de la ecuación fundamental de la termodinámica, también

multiplicada por dos, se obtiene

$$2TdS = 2dE + 2PdV \quad (26)$$

Ahora sustituyendo (25) en (26) llegamos

$$2 T_H dS_H = 2 P_H dv - P_0 dv - P_H dv + (V_0 - V) dP_H \quad \text{--- (27)}$$

simplificando obtenemos

$$2 T_H dS_H = (V_0 - V) dP_H + (P_H - P_0) dv \quad \text{--- (28)}$$

ahora de la ecuación (23) nos queda

$$2 T dS = 2 C_V dT + \frac{2 T \gamma C_V}{V} dv \quad \text{--- (29)}$$

utilizando esta última expresión conjuntamente con la ecuación (28)

podremos escribir

$$2 C_V dT_H + \frac{2 T_H \gamma C_V}{V} dv = (V_0 - V) dP_H + (P_H - P_0) dv \quad \text{--- (30)}$$

Y a partir de esta última expresión podremos llegar a la siguiente ecuación

$$dT_H = - \frac{T_H \gamma}{V} dv + \frac{(V_0 - V) dP_H + (P_H - P_0) dv}{2 C_V}$$

y si ahora en esta última ecuación tomamos $P_0 = 0$, llegamos a la expresión diferencial para la temperatura a lo largo de la --

Hugoniot

$$dT_H = - \frac{T_H \gamma}{V} dv + \frac{(V_0 - V) dP_H + P_H dv}{2 C_V}$$

esta ecuación puede ser integrada numéricamente si conocemos

$P_H(V)$, el calor específico C_V y la gama de Gruneisen la cual

está definida por la relación $\gamma = \frac{\alpha V}{K C_V}$

ANALISIS ESTADISTICO

CAPITULO V

En este capítulo se va a hacer un análisis estadístico. Para este análisis disponemos de cuatro conjuntos de datos: dos experimentales y dos teóricos. Los datos experimentales, son datos para NaCl y se deben a Pérez-Albuérne⁽⁶⁾ y a Bridgman⁽⁷⁾. Los datos teóricos provienen de la isotérmica a 293°K obtenida de la ecuación de estado de Prieto-Renero (Ec.28 cap.III), en la que se consideró una relación lineal entre las velocidades U_s y U_p . Los otros datos teóricos fueron calculados por Fritz, Marsh et al⁽³⁾ para los cuales se considera una relación cuadrática entre las velocidades U_s y U_p y los datos se obtienen de la integración numérica de una ecuación diferencial (Ec.2 cap. IV).

El primer análisis se realiza sobre el ajuste de la isotérmica obtenida de la ecuación de Prieto-Renero contra los datos experimentales. Primero se comparan los datos de Prieto-Renero contra los de Pérez Albuérne, luego los de Prieto-Renero contra los de Bridgman y por último los de Prieto-Renero contra los de Bridgman y Pérez Albuérne conjuntamente.

En el segundo análisis se comparan los datos teóricos de Fritz et al⁽³⁾ con los experimentales. Así primero comparamos los de Fritz et al con los de Bridgman y por último los de Fritz et al⁽³⁾ con los de Bridgman y Pérez Albuérne simultáneamente.

Suponemos que los datos se distribuyen normalmente alrededor de los valores teóricos esperados. Nos proponemos obtener un valor para la desviación típica $\sigma(v)$ correspondiente. Es decir que si $p(v)$ es la curva teórica, deseamos que $p(v) \pm J\sigma$ sea una banda de confianza que incluya:

a) 68.27% si $J=1$

b) 95.45% si $J=2$ ----- (1)

c) 99.73% si $J=3$

del total de los resultados experimentales.

Suponiendo que la dispersión es proporcional al valor de la misma presión tenemos

$$\sigma(v) = \alpha P(v) \text{ ----- (2)}$$

A continuación obtendremos un intervalo de confianza para α por el método de la distribución de la chi cuadrada. Consideremos la suma

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(P(v_i) - p_i)^2}{p_i} = \frac{1}{\alpha^2} \sum_{i=1}^n \frac{(P(v_i) - p_i)^2}{P^2(v_i)} \text{ --- (3)}$$

con distribución chi cuadrada. El valor de la suma para los datos de Pérez-Albuerno considerando como esperados los de Prieto-Renero es

sea χ^2 tal que $P\{\chi^2 > \chi^2_{0.00701}\} = \alpha^2$ tal que $P\{\chi^2 > \chi^2_{0.02}\} = 0.02$ consultando las tablas de chi cuadrada, tenemos

$$\chi^2 = 1.564$$

$$\chi^2 = 16.622$$

así llegamos a la expresión

$$P\left\{1.564 < \frac{0.00701}{\alpha^2} < 16.622\right\} = 0.96$$

sacando raíz cuadrada

$$0.020 < \alpha < 0.0669$$

la desviación estandar se encuentra entre 2% y 6.6% con una probabilidad de 0.96

Tenemos ahora el cálculo de la chi cuadrada tomando como datos esperados los de Prieto-Renero y como observados los de Bridgman. El valor de la suma es 0.05269.

Sea χ_1^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_1^2\} = 0.98$ y χ_2^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_2^2\} = 0.02$ consultando las tablas de chi cuadrada, tenemos

$$\chi_1^2 = 3.059 \quad \chi_2^2 = 21.161$$

se tiene ahora que

$$IP\left\{3.059 < \frac{0.05269}{\alpha^2} < 21.161\right\}$$

es decir que α se encuentra entre $0.048 < \alpha < 0.130$

con una probabilidad de 0.96. Así la desviación estándar se encuentra entre 4.8% y 13% con una probabilidad de 0.96.

tenemos ahora el cálculo de la chi cuadrada, teniendo como datos esperados los de Prieto-Renero y como observados los de Pérez-Abuerne y Bridgman simultáneamente. En este caso el valor de la suma es 0.05970.

Sea χ_1^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_1^2\} = 0.98$ y χ_2^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_2^2\} = 0.02$ consultando las tablas de chi cuadrada tenemos

$$\chi_1^2 = 7.255 \quad \chi_2^2 = 30.995$$

y así se establece $IP\left\{7.255 < \frac{0.05970}{\alpha^2} < 30.995\right\} = 0.96$ quedando α entre

$$0.043 < \alpha < 0.090$$

con una probabilidad de 0.96

La desviación estándar se encuentra entre 4.3% y 9% con una probabilidad de 0.96

Ahora se va a realizar el cálculo de la Chi cuadrada, teniendo como datos esperados los de Fritz et al⁽³⁾ y como observados los de Pérez-Abuerne.

El valor de la suma es 0.0095

Sea χ_1^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_1^2\} = 0.98$ y χ_2^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_2^2\} = 0.02$ consultando las tablas de chi cuadrada se tiene

$$\chi_1^2 = 1.134 \quad \chi_2^2 = 15.033$$

de donde tenemos

$$IP\left\{1.134 < \frac{0.0095}{\alpha^2} < 15.033\right\} = 0.96$$

de donde α se encuentra entre

$$0.025 < \alpha < 0.091$$

Luego la desviación estandar se encuentra entre 2.5% y 9.1% con una probabilidad de 0.96

Tenemos ahora el cálculo de la chi cuadrada teniendo como datos esperados los de Fritz et al⁽²⁾ y como datos observados los de Bridgman.

El valor de la suma es 0.0363

Sea χ_1^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_1^2\} = 0.02$ y χ_2^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_2^2\} = 0.02$

consultando las tablas de chi cuadrada se tiene

ahora de la suma $\chi_1^2 = 3.059$ $\chi_2^2 = 21.165$

$$IP\{3.059 < \frac{0.0363}{\alpha^2} < 21.165\} = 0.96$$

de donde α se encuentra entre

$$0.041 < \alpha < 0.108$$

Así la desviación estandar se encuentra entre 4.1% y 10.8% con una probabilidad de 0.96

Tenemos ahora el cálculo de chi cuadrada teniendo como datos esperados los de Fritz et al y como datos observados los de Pérez-Auerne y los de Bridgman simultaneamente.

El valor de la suma es 0.0458

Sea χ_1^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_1^2\} = 0.02$ y χ_2^2 tal que $IP\{\chi^2 > \chi_2^2\} = 0.02$

consultando las tablas de chi cuadrada se tiene

$\chi_1^2 = 6.614$ $\chi_2^2 = 29.623$

de donde

$$IP\{6.614 < \frac{0.0458}{\alpha^2} < 29.623\} = 0.96$$

así α se encuentra entre $0.039 < \alpha < 0.083$

con una probabilidad de 0.96

Entonces la desviación estandar se encuentra entre 3.9% y 8.3% con una probabilidad de 0.96

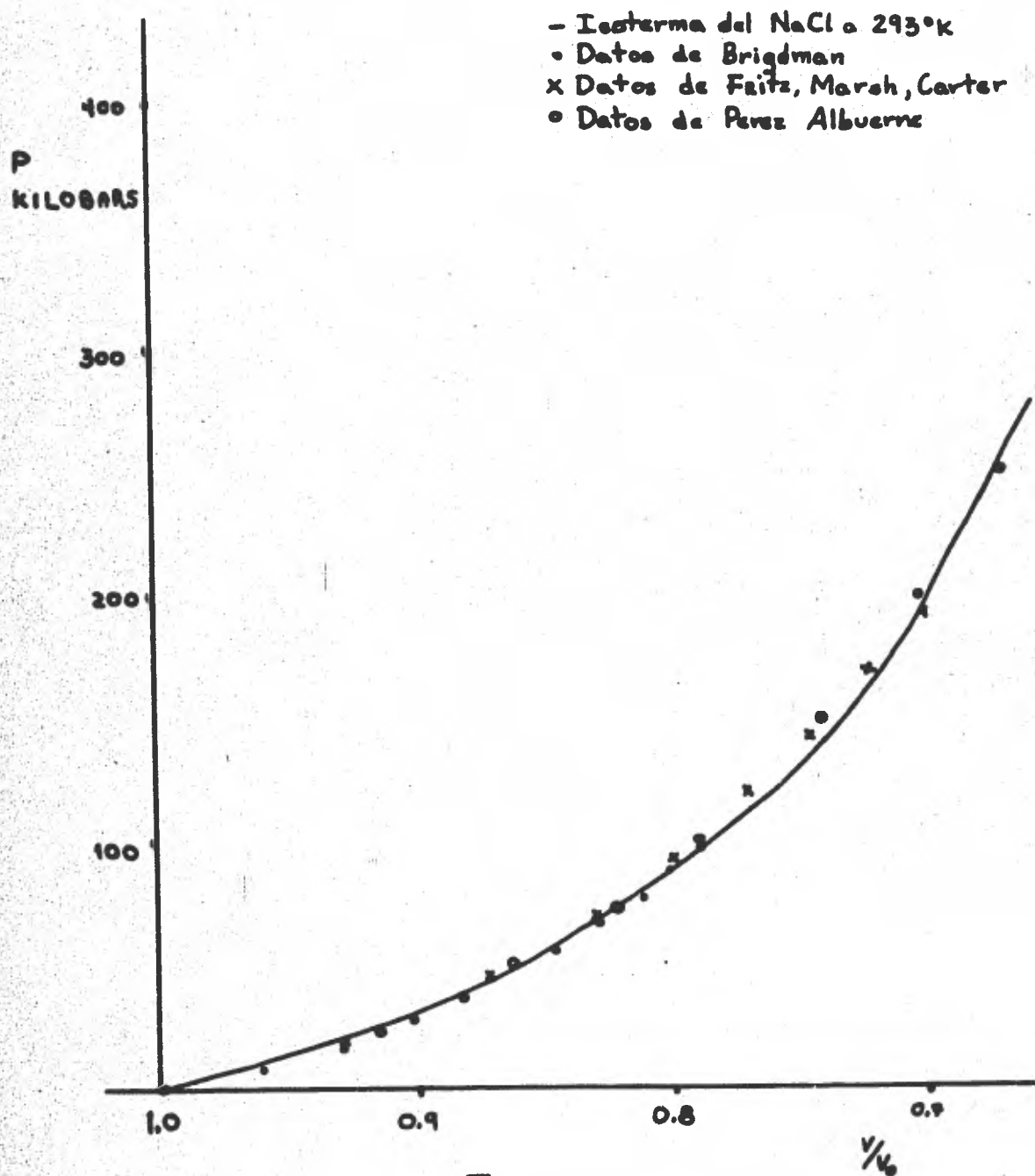


Fig. 1

— Isotherma a 293°K de Fritz, Marks
Carter

o Perez Albuérne

x Bridgman

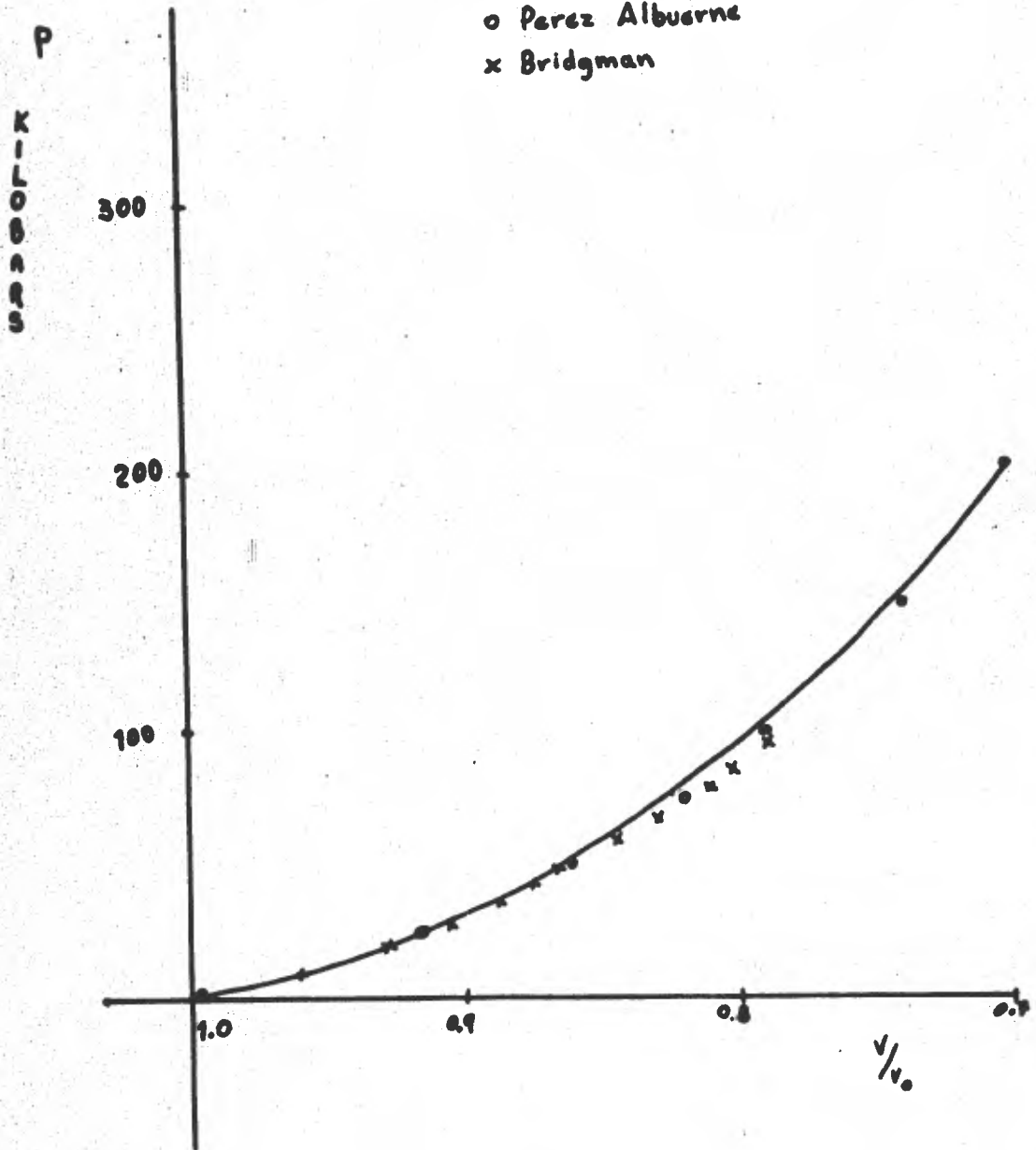


Fig. 2

V/V ₀	P (KILOBARS)
0.9326	20
0.8756	45
0.8326	70
0.7967	95
0.7706	120
0.7461	145
0.7249	170
0.7057	195
0.6885	220

Tabla 1

ISOTERMA NaCl (FRITZ MARSHCARTER)

V/V_0	P (KILOBARS)
1.000	0
0.918	25
0.864	50
0.823	75
0.792	100
0.742	150
0.702	200
0.670	250

DATOS EXPERIMENTALES DE PEREZ ALBUERNE (NaCl)

Tabla 2

V/V_0	P (KILOBARS)
0.962	9.808
0.932	12.612
0.907	20.418
0.885	29.224
0.865	40.030
0.848	52.836
0.832	68.642
0.817	78.448
0.803	88.254
0.790	92.060

DATOS EXPERIMENTALES BRIDGMAN (NaCl)

Tabla 3

V/V ₀	P(Kilobars)
0.9254	23.436
0.8880	39.174
0.8507	58.863
0.8133	83.086
0.7760	112.871
0.7387	144.530
0.7013	197.408
0.6640	257.341
0.6266	335.409
0.5893	438.306

ISOTERMA DEL NaCl a 293° K con la ecuación de Prieto-Renaro

Tabla 4

Valores Esperados (kilobars)	Bridgman	Valores Observados (Kilobars)
12		9.8
22		19.62
32		29.41
40		39.22
50		49.03
59		58.83
68		68.64
80		78.44
88		88.25
98		98.06
Fritz, Marsh, Carter		
22		20
45		45
68		70
90		95
114		120
136		145
164		170
Pérez-Albuérne		
26		25
50		50
75		75
96		100
142		150
198		200
256		250

Tabla 5
 Datos que se utilizaron para el cálculo de la χ cuadrada

Tabla de datos que se utilizaron para el cálculo de chi cuadrada considerando como esperados los de Fritz,Marhs,Carter.

Esperados	Bridgman	Observados
10		9.5
19		19
28		26
38		36
48		46
62		60
75		68
86		80
94		88
104		96
	Pérez-Albuerno	
25		25
54		50
80		76
104		100
150		148
198		200

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido expresiones para la conservación de la masa, impetu y energía para materiales sometidos a una onda de choque. Estas ecuaciones de conservación nos han permitido establecer una ecuación, la Hugoniot para materiales sometidos a una onda de choque y haciendo uso de esta ecuación se ha llegado a una ecuación de estado (ec. de Prieto Renero) para esos materiales. Esta ecuación de estado se obtuvo considerando una relación lineal entre las velocidades U_g y U_p y los resultados predichos por esta ecuación de estado para el NaCl han sido comparados con los calculados por Fritz Marsh, Carter quienes consideraron una relación cuadrática entre las velocidades mencionadas. Así mismo se hizo comparación de unos y otros datos con datos experimentales para el NaCl. De los intervalos obtenidos en el análisis estadístico se puede ver que los datos de Pérez Albuerne se ajustan mejor que los de Bridgman a los valores esperados (fig.1 y fig.2 cap.V). Así mismo del análisis estadístico podemos ver que los intervalos resultantes de la comparación de los datos de Pérez Albuerne y Bridgman contra los esperados de Prieto-Renero y Fritz et al⁽³⁾ resultan muy parecidos en magnitud, lo cual nos permite establecer la ventaja de la relación lineal sobre la relación cuadrática, ya que esta relación lineal nos permite el uso de una expresión analítica (ec.28 cap.III), en la que los parámetros que aparecen en ella pueden tomar el mismo valor para diferentes materiales, mientras que los valores provenien

tes de la consideración cuadrática son obtenidos a partir de la integración numérica de una ecuación diferencial (ec.2 cap.IV).

La coincidencia en los valores de los intervalos mencionados ante riormente es una buena indicación de la universalidad de la ecuación de Prieto-Penero.

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS

- 1.-W.J.M. Rankine.Trans Royal Society (London)160,277 (1870)
- 2.-H.Hugoniot.Journal de L'ecole Polytechnique 58,1 (1884)
- 3.-J.N.Fritz,S.P. Marsh,W.J.Carter,R.G.McQueen.-The Hugoniot Equation of State of Sodium Chloride in the Sodium Chloride Structure.-University of California.Los Alamos Scientific Laboratory.
- 4.-F.E. Prieto.-A Law of Corresponding States For Materials at Shock Pressures.-J.Phys.Chem.Solids.1974 Vol35,pp279-286
- 5.-F.E. Prieto and C.Renero.-The Equation of State of Solids.-J.Phys. Chem.Solids,1976,Vol 37,pp.151-160 .
- 6.-E.A.Perez-Albuerne and H.G.Drickamer.-Effect of High Pressures on the Compressibilities of Seven Crystals Having the NaCl or CsCl Structure.-The Journal of Chemical Physics.Vol.43 Number 4 (1965).
- 7.-P.W.Bridgman.-The Compression of Twenty-One Halogen Compounds and Eleven Other Simple Substance to 100,000Kg/cm.Proceeding American Academy of Arts and Science.76,1 (1945).
- 8.-Paul G. Höel.-Introducción a la Estadística Matemática.pp240-257.-1980.