



19
201
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"**

**SIMULACION DE LA POLIMERIZACION EN MASA
DE UNA PLACA ACRILICA UTILIZANDO EL
METODO DE DIFERENCIAS FINITAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

SAMUEL NOVA RETANA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

1991



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.

INDICE

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 1 PLANTEAMIENTO Y SOLUCION DEL PROBLEMA DEL SIMULADOR DE LA PLACA ACRILICA	
1.1 DESCRIPCION DEL PROCESO.....	9
1.2 DESCRIPCION DE LA FENOMENOLOGIA DE LA PLACA.....	11
1.3 ESQUEMA GENERAL DE LA SOLUCION DEL PROBLEMA.....	14
CAPITULO 2 GENERALIDADES	
2.1 METODOLOGIA PARA LA SOLUCION DE PROBLEMAS.....	19
2.1.1 Solución Numérica.....	19
2.1.2 Problemas Directos e Inversos.....	20
2.1.3 Metodología del Modelado.....	22
2.1.4 Clases de Modelos Matemáticos.....	26
2.2 DEDUCCION DE ECUACIONES CARACTERISTICAS.....	29
2.2.1 Tipos de Ecuaciones Diferenciales Resultantes.....	31
2.2.2 Ecuación de Transferencia de Energía en Sólidos... ..	36
2.3 POLIMERIZACION.....	39
2.3.1 Polimerización por Adición.....	43
2.3.2 Polimerización de Adición por Radicales Libres....	44
2.3.3 Condiciones de Polimerización.....	45
2.3.4 Pesos Moleculares.....	48
CAPITULO 3 INTEGRACION NUMERICA DE ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS	
3.1 METODOS NUMERICOS PARA LA INTEGRACION DE E.D.O.....	53
3.1.1 Integración Numérica por Series de Taylor.....	54
3.1.2 Métodos de Runge-Kutta.....	57
3.1.3 Ecuaciones Diferenciales Ordinarias Simultaneas... ..	64
CAPITULO 4 SOLUCION DE ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES POR EL METODO DE DIFERENCIAS FINITAS	
4.1 ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES.....	69
4.1.1 Problemas de Valor Inicial.....	71

4.2	APROXIMACION DE DERIVADAS POR DIFERENCIAS FINITAS.....	71
4.2.1	Forma explícita de la Ecuación de Diferencias.....	76
4.2.2	Forma implícita de la Ecuación de Diferencias.....	79
4.2.3	Otros Métodos de Diferencias Finitas.....	81
4.3	APROXIMACION DE DIFERENCIAS FINITAS EN UNA INTERFASE.....	87
4.4	APROXIMACION DE DIFERENCIAS FINITAS EN LA FRONTERA CON UN FLUIDO.....	92

CAPITULO 5 MODELO CINETICO DE CHIU CARRATT Y SOONG

5.1	CARACTERISTICAS DEL MODELO CINETICO.....	97
5.1.1	Mecanismos de Reacción y Ecuaciones Cinéticas.....	98
5.1.2	Ecuaciones Constitutivas del Efecto Gel.....	103
5.2	SOLUCION DEL MODELO A ESTADO CUASI-ESTACIONARIO.....	114

CAPITULO 6 GENERACION DEL MODELO MATEMATICO, SOLUCION Y DESARROLLO DEL PROGRAMA

6.1	GENERACION DEL MODELO MATEMATICO QUE DESCRIBE EL SISTEMA DE LA PLACA.....	123
6.2	SOLUCION NUMERICA DEL MODELO.....	129
6.3	DESARROLLO DEL PROGRAMA DE COMPUTO.....	137

CAPITULO 7 SIMULACION DE LA REACCION DE POLIMERIZACION DE UNA PLACA ACRILICA

7.1	SIMULACIONES DE LA POLIMERIZACION DE LA PLACA.....	143
7.2	ANALISIS DE RESULTADOS.....	173

	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	183
--	-------------------------------------	-----

APENDICE A PROGRAMA NEWTON-RAPHSON MULTIVARIABLE

APENDICE B PROGRAMA RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

En los últimos años, la tecnología de los polímeros, especialmente la de los polímeros plásticos, se ha venido desarrollando a grandes pasos. Este desarrollo responde a la necesidad de satisfacer los requerimientos que se les presentan a los consumidores de estos productos. Estos requerimientos comprenden propiedades físicas, químicas y/o mecánicas, las cuales dependen de la aplicación a la que se destinará el producto. La investigación en este campo, se ha dirigido a desarrollar nuevos productos que satisfagan estas necesidades, así como a mejorar los procesos de producción, con el objetivo de lanzar al mercado productos de alta calidad y a precios competitivos con los demás productos nacionales y extranjeros.

Para llevar a cabo el mejoramiento de estos productos, se cuenta con la experimentación en planta piloto y con el apoyo que proporciona la herramienta que representa un simulador. La experimentación en planta piloto se realiza en conjunción con corridas en simuladores, de manera que los experimentos realizados en planta piloto utilicen las condiciones que previamente fueron determinadas como adecuadas en el simulador, de manera que se obtengan los resultados que se requieren, o cercanos a ellos, en planta piloto.

Haciendo uso simultaneo de un simulador y de la experimentación que ofrece una planta piloto, se ahorran recursos, ya que generalmente, los simuladores simulan un proceso en menos tiempo que el que requiere el proceso real. Por otro lado, el costo de operación y materias primas en la experimentación generalmente son mayores al costo del tiempo de cálculo del simulador en la computadora, por lo que resulta más conveniente el uso del simulador del proceso, en mayor número, que los experimentos en planta piloto, para encontrar las condiciones que generan la calidad requerida del producto.

Un ejemplo de esto es la placa de acrílico, cuyas propiedades físicas y mecánicas, así como su resistencia al medio ambiente, dependen del peso molecular alcanzado y de la cantidad de monómero e iniciador residual. La placa se produce vaciando un

prepolimero entre dos placas de vidrio y sumergiendo este sistema en un baño de agua a temperatura constante. En el sistema se presentan dos fenómenos: transferencia de calor a través de la placa polimérica y del vidrio; y reacción química con generación de calor en la placa polimérica.

En el trabajo de tesis realizado, se tuvo como objetivo principal, generar el programa de cómputo que simule la polimerización de una placa acrílica de metilmetacrilato, de manera que sea utilizado como simulador del proceso, que ayude a comprender los diferentes fenómenos que ocurren durante la polimerización en la placa y de esta manera conocer que variables influyen y cómo lo hacen en las características finales de la misma.

Para alcanzar este objetivo, se siguió una metodología en la que, como primer paso, es conocer el problema a resolver. Es por ello que el Capítulo 1 establece la definición del problema y la solución, a grandes rasgos, del mismo.

En el Capítulo 2, se proporcionan los aspectos básicos, necesarios para poder desarrollar el trabajo de manera eficaz. Es decir, para cumplir con el objetivo propuesto, se debe seguir una metodología que ayude a facilitar el trabajo encaminado al cumplimiento de éste. Por eso es que en la primera parte de este capítulo, se establece la metodología que debe seguirse para la solución de problemas en donde se requiere el uso de una computadora. También se establece la metodología a seguir para plantear un modelo matemático y su clasificación de acuerdo a las suposiciones hechas al generarlo.

Debido a que existe cierta similitud estructural de los modelos matemáticos, se da, en la segunda parte de este capítulo, el procedimiento para deducir las ecuaciones características, que generalmente son ecuaciones diferenciales, así como una pequeña clasificación y ejemplos de los diferentes tipos de ecuaciones diferenciales que pueden ser generadas.

Por las características del problema a resolver, se

deduce la ecuación característica para la transferencia de calor en sólidos para el balance de energía en la placa polimérica y en el vidrio. En la última parte de este capítulo, debido a que la reacción química es una reacción de polimerización en masa por radicales libres, se exponen algunas generalidades de la polimerización.

El Capítulo 3 expone algunos métodos numéricos para integrar ecuaciones diferenciales ordinarias, pues el modelo cinético que describe la polimerización, es un sistema de ecuaciones de este tipo. Se da el Método de Runge-Kutta de Cuarto Orden para integrar sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias no rígidas, con el cual se generó un programa de cómputo en lenguaje Fortran 77 dado en el Apéndice B.

El Capítulo 4 expone el Método de Diferencias Finitas para la discretización de ecuaciones diferenciales parciales. Se dan los métodos más comunes de Diferencias Finitas, tanto el explícito como los implícitos, como el Crank-Nicolson. El método explícito es el usado para discretizar las ecuaciones diferenciales que surgen del balance de energía del sistema, y se usa este método en casos encaminados a plantear el modelo del sistema.

En el Capítulo 5, se da el Modelo Cinético de Chiu, Carratt y Soong, el cual fue utilizado para describir la polimerización en masa por radicales libres y con efecto gel, la cual se lleva a cabo en la placa. En este Capítulo, también se exponen las ecuaciones que resultan de suponer estado cuasi-estacionario para pasar el sistema de ecuaciones diferenciales rígidas a no rígidas y simplificar la solución del modelo.

Los Capítulos 2 al 5, solamente proporcionan los conocimientos básicos necesarios que fueron utilizados para realizar el trabajo principal de tesis, el cual está expuesto en los dos siguientes capítulos.

El Capítulo 6 expone la forma como fue resuelto el

problema planteado para esta tesis, es decir, el desarrollo del simulador. Para desarrollar este simulador, primero se generó el modelo matemático que describe el sistema de la placa, así como las suposiciones y simplificaciones hechas al mismo. Posteriormente se fijó una estrategia de solución numérica del modelo matemático y por último se desarrolló el programa de cómputo que lleva a cabo la solución de éste. El resultado final del trabajo expuesto en este capítulo es el simulador "PLACA 2000", escrito en lenguaje Fortran 77.

Para validar el programa, en el Capítulo 7, se expone la simulación de la reacción de polimerización de la placa acrílica bajo cinco condiciones diferentes de operación. Además de validar el programa, estas simulaciones tienen como objetivo conocer y entender el comportamiento de las principales variables que intervienen en la polimerización de la placa. Por último se dan las conclusiones del trabajo en general y algunas recomendaciones para mejorar el simulador.

CAPITULO 1

PLANTEAMIENTO Y SOLUCION

DEL PROBLEMA

DEL SIMULADOR DE LA

PLACA ACRILICA

El proceso de producción de la placa acrílica a partir de metilmetacrilato (MMA), comienza con una prepolimerización, la cual se lleva cabo en un reactor isotérmico de tanque agitado por lotes. El reactor de prepolimerización se alimenta con una cantidad de monómero, que en este caso es el MMA, y se le agrega un iniciador como el AIBN (2,2'-Azo-bis-isobutironitrilo $C_8H_{12}N_4$), en una cierta cantidad para dar concentraciones de iniciador del orden del 1.0×10^{-3} a 1.0×10^{-2} moles/l. La reacción de prepolimerización se lleva a cabo durante media hora aproximadamente, con agitación y a temperatura constante.

Posteriormente la mezcla de reacción es extraída del reactor al alcanzar una conversión del 15 al 20% aproximadamente, se le agrega una cantidad extra de iniciador y es vaciada en moldes. Los moldes están formados por dos placas de vidrio, las cuales están sujetas por dispositivos mecánicos que permiten un deslizamiento libre y uniforme de una placa de vidrio a la otra, con el fin de evitar deformamientos de la placa acrílica debido a la contracción de volumen que presenta la placa durante la polimerización. Los espesores del molde pueden variar desde 1.5 mm hasta 0.5 cm, y las placas de vidrio pueden tener diferentes espesores, desde los espesores comerciales hasta espesores de 1.2 cm.

Una vez llenos los moldes con el prepolímero, son sumergidos en una cuba de agua cuya temperatura puede encontrarse entre los 25 y 55 °C. Esta etapa es conocida como curado de la placa y su duración es de 5 a 7 hrs. Durante este tiempo la placa puede alcanzar una conversión de un 95 a un 98%.

El producto final es una placa acrílica transparente, cuyas propiedades físicas y mecánicas dependen de los valores que tomaron cada una de las variables que intervinieron en su producción, como son:

- 1.- Temperatura de reacción del reactor por lotes.
- 2.- Concentración inicial de iniciador.

- 3.- Tiempo de reacción de la prepolimerización.
- 4.- Conversión alcanzada durante la prepolimerización.
- 5.- Peso molecular de la mezcla de prepolímero.
- 6.- Concentración residual de iniciador del proceso de prepolimerización.
- 7.- Cantidad extra de iniciador adicionada para el curado.
- 8.- Espesor de las placas de vidrio.
- 9.- Espesor inicial de la placa polimérica.
- 10.- Dimensiones de la placa (largo y altura).
- 11.- Temperatura del agua de la cuba.
- 12.- Tiempo de curado.

Estas variables repercutirán directa o indirectamente en los valores finales de las propiedades de la placa como su peso molecular, o mejor dicho, distribución de pesos moleculares. La distribución de pesos moleculares en la placa determina sus propiedades mecánicas. Por otra parte, la cantidad de impurezas que contenga la placa al final del curado, determinará la resistencia química al medio ambiente y dependiendo de su concentración, algunas propiedades mecánicas. El monómero residual y el iniciador pueden considerarse impurezas una vez producida la placa, ya que estas especies reaccionarán de forma diferente a las condiciones del medio como radiación ultravioleta, humedad, temperatura, etc., lo que ocasionará que las propiedades mecánicas y la apariencia física de la placa se alteren con el tiempo.

Por lo anteriormente expuesto, es importante conocer como se ven alteradas las propiedades finales de la placa con cada uno de los valores que toman los diferentes parámetros. Para ello es necesario contar con un simulador, que obtenga los resultados de realizar diferentes cambios en los valores de las variables que intervienen en la producción de la placa. El simulador debe contar con la capacidad de describir los diferentes eventos que se llevan a cabo dentro del sistema durante el tiempo, como son los

valores alcanzados de las propiedades durante la etapa de prepolimerización y los gradientes de la conversión, de la temperatura, de la concentración de iniciador y de los pesos moleculares durante la etapa de curado.

Para poder construir el simulador es necesario plantear el problema de la placa en terminos matemáticos, para lo cual se debe proponer una fenomenología que describa de manera satisfactoria el sistema.

12 DESCRIPCIÓN DE LA FENOMENOLOGIA DE LA PLACA

El sistema de la placa está formado por un molde de dos placas de vidrio separadas paralelamente y conteniendo el prepolimero entre dichas placas de vidrio, las cuales están en contacto con agua a temperatura constante. Para entender mejor los fenómenos que ocurren, el sistema puede verse como un *medio A* con reacción química, formado por la placa polimérica, en contacto a través de una *interfase* con el *medio B*, formado por la placa de vidrio, el cual en su *frontera* está en contacto con el agua como se muestra en la Figura 1.1. En la parte central de la placa se encuentra un eje de simetría, cuya parte izquierda y derecha presentan gradientes simétricos, pues se está suponiendo que el sistema es homogéneo. Por lo tanto para analizar el sistema en su totalidad, basta con analizar alguna de éstas partes simétricas.

Originalmente, la parte central del molde esta llena con una mezcla homogénea de prepolimero y posteriormente es curada sumergiendola en agua. El curado se lleva a cabo, y por causa de la reacción de polimerización del MMA, la cual es altamente exotérmica, se libera una gran cantidad de calor, y en cierta etapa de la polimerización, esta liberación de calor se ve favorecida por la aparición del efecto gel, etapa donde se alcanzan altas conversiones en poco tiempo.

El calor puede transferirse tanto hacia adentro como hacia afuera del sistema reaccionante, dependiendo de la temperatura del agua de la cuba de curado y de la temperatura a la

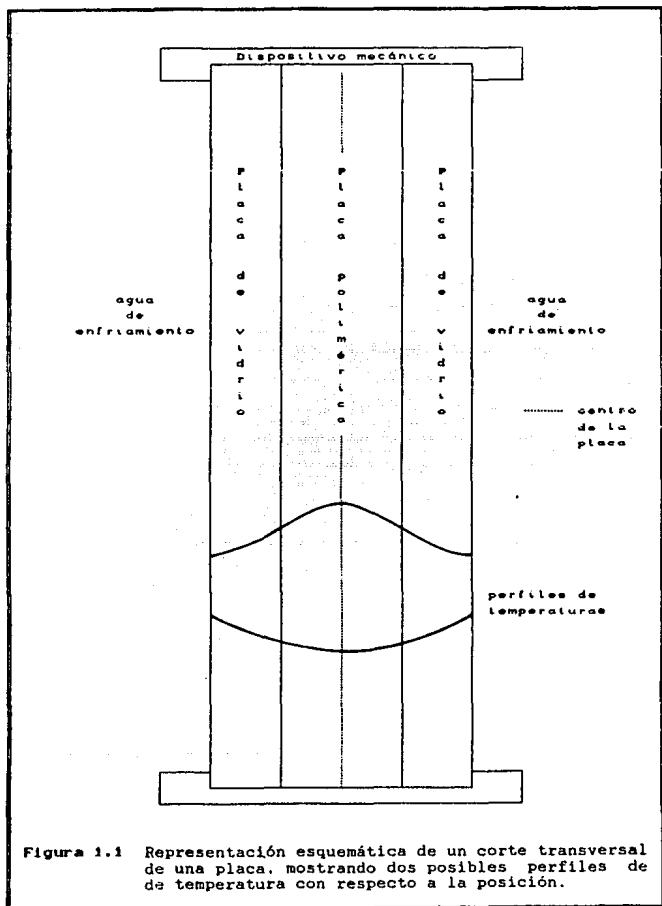


Figura 1.1 Representación esquemática de un corte transversal de una placa, mostrando dos posibles perfiles de temperatura con respecto a la posición.

que se encuentre en un momento dado la placa. Si la temperatura del agua es mayor que la temperatura en la placa, el calor se transferirá hacia la placa a través de las placas de vidrio, ayudando de esta manera a acelerar la reacción de polimerización. Si la temperatura del agua es menor que la temperatura de la placa, entonces el calor será disipado a través de las placas de vidrio hacia el agua, y de esta manera la reacción de polimerización será retardada.

Por la disposición física del sistema, es decir, como la placa polimérica se encuentra entre dos placas de vidrio, cuyas caras externas se encuentran en contacto con agua a una temperatura diferente a la de la placa, y debido también a la baja conductividad térmica de la mezcla polimérica, se formará un gradiente de temperaturas simétrico a ambos lados del eje de simetría de la placa. Por lo tanto, la temperatura máxima o la mínima regularmente se encontrarán en el centro de la placa polimérica por haber supuesto que el sistema es homogéneo al inicio del curado. La propiedad de simetría de los gradientes es una ventaja, ya que con ello es posible simplificar los cálculos.

El gradiente de temperaturas afecta, y al mismo tiempo se ve afectado por la reacción de polimerización, pues la velocidad de reacción de un punto localizado en la placa polimérica, depende de qué temperatura tiene dicho punto. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el consumo de monómero y por lo tanto la producción de calor también será mayor. Todo esto trae como consecuencia que de alguna manera se formen gradientes de las demás propiedades de la placa, es decir, también la conversión, la concentración de iniciador y los pesos moleculares presentarán un gradiente a un determinado tiempo.

Conforme la reacción de polimerización progresa, algunas otras propiedades físicas de la placa tales como la viscosidad y la densidad, también van cambiando con la posición y el tiempo. Tanto la viscosidad como la densidad dependen de la temperatura, pero la mayor contribución en estos cambios es debido a la conversión de monómero a polímero. Por otro lado, se presenta una contracción de volumen de la placa polimérica, debido

principalmente al aumento de la densidad con el progreso de la reacción. Además, debido a que en el curado de la placa se presenta el efecto gel por el cambio significativo del peso molecular, el mayor cambio de las propiedades físicas de la placa, también se presenta durante este fenómeno.

En las placas de vidrio no ocurre ningún cambio químico, por lo tanto, el comportamiento del gradiente de temperaturas dependerá de la temperatura que exista en la interfase placa polimérica-vidrio. En esta interfase, las propiedades físicas de un medio a otro medio, cambian significativamente; propiedades tales como densidad, conductividad térmica y calor específico. A un lado de la interfase se tiene una masa altamente viscosa de la mezcla polimérica, y del otro lado se tiene un vidrio. En la placa polimérica se presenta un cambio significativo en el volumen, debido principalmente a la reacción química; mientras en el vidrio el cambio de volumen es despreciable, pues es debido exclusivamente al cambio de temperatura.

Finalmente se tiene que el vidrio está en contacto con el agua a una cierta temperatura. El agua enfría o calienta la placa, principalmente por convección libre. La temperatura del agua del baño es constante. La función del baño de agua es mantener el sistema lo más isotérmico posible, sobre todo durante el surgimiento del efecto gel, pues casi al finalizar éste, es cuando se alcanza la temperatura más alta en la placa, por lo que el calor generado por la reacción de polimerización debe ser disipado para evitar que se llegue a burbujear el monómero que aún no ha reaccionado. Si en algún punto de la placa se presenta una temperatura mayor a la de ebullición del monómero, la placa quedará automáticamente inservible pues la placa tendrá burbujas debido a la vaporización del monómero.

1.3 ESQUEMA GENERAL DE LA SOLUCION DEL PROBLEMA

El objetivo del trabajo fue crear un simulador que prediga los resultados que se obtendrán en el curado de una placa acrílica bajo diferentes condiciones de proceso, así como realizar

las simulaciones necesarias para comprender mejor la fenomenología del proceso de producción de dicha placa. Para poder crear el simulador, se debió realizar un balance de masa y energía en la placa polimérica y otro balance de energía en la placa de vidrio.

Al realizar el balance de energía en la placa polimérica se obtuvo una ecuación diferencial parcial, la cual considera la contribución debido a la reacción química. Para el balance de masa, se empleó el Modelo Cinético de Chiu, Carratt y Soong, el cual está formado por ocho ecuaciones diferenciales ordinarias, de las cuales, en tres de ellas, se supuso estado cuasi-estacionario, reduciendo el sistema a cinco ecuaciones diferenciales ordinarias.

Para resolver el modelo matemático resultante, la ecuación diferencial parcial se discretizó con el Método de Diferencias Finitas en su forma explícita; y las cinco ecuaciones diferenciales ordinarias, se discretizaron numéricamente con el Método de Runge-Kutta de cuarto orden para sistemas de ecuaciones diferenciales. La discretización de todas las ecuaciones diferenciales, tanto la parcial como las ordinarias, generan una expresión algebraica cuya incognita es la temperatura en algún punto intermedio de la placa. Para resolver esta ecuación algebraica no lineal, se utiliza el Método de Newton-Raphson.

Para la interfase placa-vidrio, se empleó la condición de continuidad y se le aplicó el Método de Diferencias Finitas en su forma explícita para un medio con reacción química, que corresponde, en este caso, a la placa polimérica. La ecuación algebraica resultante se resolvió de manera similar para un punto intermedio de la placa.

Al realizar el balance de energía en el vidrio, se obtiene una ecuación diferencial parcial. En este caso no se tiene término de reacción y por lo tanto al aplicar el Método de Diferencias Finitas en su forma explícita para su discretización, se obtiene una expresión algebraica simple, de la cual se puede calcular el valor de la temperatura en un punto intermedio del vidrio de manera directa.

Para la frontera vidrio-agua de enfriamiento, se empleó la condición a la frontera, a la cual también se le aplicó el Método de Diferencias Finitas en su forma explícita, obteniéndose una expresión algebraica simple, con la que se calcula la temperatura en la frontera de manera directa.

Con las expresiones matemáticas y los métodos numéricos antes mencionados, se desarrolló un programa modular en Fortran 77, llamado "PLACA 2000", el cual simula el proceso completo, desde el reactor de prepolimerización, hasta la polimerización en el curado de la placa acrílica, etapa donde se utilizan los resultados obtenidos de la etapa de prepolimerización anterior.

El simulador "PLACA 2000", considera las condiciones de estabilidad de la solución de las ecuaciones diferenciales parciales por el Método de Diferencias Finitas, en su forma explícita. Los resultados que genera se presentan en forma de tablas y pueden ser fácilmente graficados, en algún paquete, contra tiempo y/o distancia. Los resultados que se obtienen son: la conversión, la concentración de iniciador y los pesos moleculares promedio, tanto numerado como ponderado¹, obtenidos de la simulación de la prepolimerización en el reactor por lotes; además de los gradientes de temperatura de la placa polimérica, conversión, concentración de iniciador, pesos moleculares promedio, contracción del espesor de la placa y temperatura del vidrio; como también los resultados medios de las propiedades de la placa y la temperatura media del vidrio. Para ello se usó la definición de valor medio, integrándose la propiedad con el método de Simpson a lo largo del espesor de la placa polimérica o del vidrio.

NOTA 1.

El peso molecular promedio numerado también se conoce como peso molecular número promedio y promedio numeral. El peso molecular promedio ponderado también se conoce como peso molecular promedio masa y peso promedio.

CAPITULO 2

GENERALIDADES

2.1 METODOLOGÍA PARA LA SOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Para resolver un problema, es necesario seguir una metodología que ayude a desarrollar todas las etapas del trabajo de manera eficaz, ésta depende del tipo de problema a resolver y las herramientas con las que se cuentan. La metodología que se seguirá aquí para resolver este problema, es la adecuada para generar un simulador que describa el sistema de la placa. No es la única, y por lo tanto puede ser modificada.

Como primer paso de cualquier metodología que se quiera seguir, es especificar el problema. Esto implica conocer, lo mejor posible, la fenomenología del sistema, con el fin de generar un modelo válido que describa de forma adecuada el comportamiento del sistema.

2.1.1 SOLUCIÓN NUMÉRICA

La solución de las ecuaciones diferenciales parciales que surgen de modelos matemáticos que describen algún fenómeno, son resueltas frecuentemente con métodos numéricos, debido a la dificultad de obtener una expresión analítica.

El objetivo principal del modelado, es encontrar algún parámetro o conjunto de parámetros que sirvan para resolver un problema dado, como encontrar el mejor control, predecir eventos en el tiempo y/o en la posición, etc.

Para resolver este tipo de problemas debe seguirse una metodología que además ayude a llegar a la solución de éste en la forma más efectiva en cuanto a tiempo y precisión. Algunos de los principales elementos de la metodología de solución de problemas son:

1. **Especificación del problema:** crear una especificación clara y concisa, no necesariamente cuantitativa, de qué es dado y qué es lo que se quiere encontrar.
2. **Modelo matemático:** trasladar el problema a términos

matemáticos formales, generalmente como un sistema de ecuaciones.

3. Transformaciones y aproximaciones matemáticas: simplificar el método de solución.
4. Generación de la solución: proporcionar salidas analíticas, numéricas o gráficas que constituyan un compromiso aceptable entre la exactitud y el precio del trabajo computacional.
5. Verificación: determinar que la herramienta computacional está correcta al resolver las ecuaciones que integran el modelo.
6. Validación: determinar que el modelo matemático, instalado adecuadamente, representa el modelo a resolver.
7. Simulación: una sucesión de corridas para obtener soluciones como respuesta al problema formulado.
8. Interpretación final y utilización.

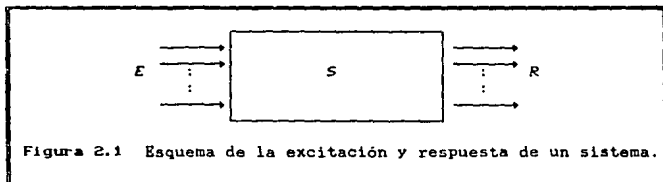
El uso efectivo de una computadora como herramienta para la solución de un problema, requiere que el analista tenga una comprensión de todas las etapas anteriores al proceso de solución.

Sólo de esta manera, puede existir un grado de confianza en que los resultados dados por la computadora, representan una solución significativa y servicial al problema específico.

2.1.2 PROBLEMAS DIRECTOS E INVERSOS

Un sistema físico está definido como una entidad con fronteras claras y definidas, capaz de ser estudiado por medio de mediciones, y el cual reacciona a estímulos externos en una manera conocida o predecible. El término sistema físico incluye circuitos eléctricos, conexiones de elementos mecánicos, conductores térmicos, etc. Fundamentalmente para toda teoría de sistemas físicos hay una relación causa y efecto entre la

excitación (entradas) y la respuesta (salidas). Una excitación generalmente toma la forma de materia o energía aplicada al sistema, mientras la respuesta describe la transferencia de masa o energía a régimen permanente o a régimen transiente entre el sistema y sus fronteras. Esto está ilustrado en forma general en la Figura 2.1, donde las excitaciones están representadas por E , el sistema físico por S , y las respuestas por R .



Los problemas científicos o de ingeniería pueden ser clasificados dentro de dos de las tres divisiones que existen.

Tabla 2.1 Clasificación de los problemas de sistemas.

Tipo de problema	Se dan	Para encontrar
Análisis (directo)	E, S	R
Síntesis (identificación de diseño)	E, R	S
Instrumentación (control)	S, R	E

Como se muestra en la Tabla 2.1, en los problemas de análisis el sistema y la excitación son especificados, y la respuesta será determinada. En un problema de síntesis la excitación y la respuesta son dadas, y el sistema que tiene esta relación excitación-respuesta será diseñado. El tercer tipo de problema, muchas veces llamado problema de instrumentación o

control, involucra la determinación de la excitación dando el sistema y la respuesta. El problema de análisis está limitado a un *problema directo*, mientras los problemas de síntesis e instrumentación son *problemas inversos*. Un problema directo generalmente tiene una única solución, es decir, para una excitación y una configuración dadas del sistema, existe sólo un conjunto de respuestas, lo mismo no es aplicable para un problema inverso. En realidad, existe un número infinito de soluciones correctas al problema inverso. La solución de un problema de síntesis no sólo implica la determinación de un sistema que manifieste la relación excitación-respuesta especificada, sino también la selección de un S "óptimo" de una infinidad de soluciones posibles. Para este fin, la solución de un problema inverso requiere el establecimiento de restricciones especificadas en forma separada tales como costo mínimo, peso mínimo, etc. El modelado matemático involucra una combinación de análisis de sistemas y síntesis de sistemas.

2.1.3 METODOLOGIA DEL MODELADO

La construcción de un modelo matemático, está basada fundamentalmente, en un número de suposiciones. Los principios básicos del modelado matemático han sido profundamente inculcados a sus practicantes, a tal grado que raramente son cuestionados en la práctica. Esta es la causa por la que es de suma importancia revisar rápidamente las suposiciones y filosofías básicas en los modelos matemáticos.

En todos los sistemas estudiados es de suma importancia la noción de *separabilidad*. Hasta cierto punto todos los objetos y fenómenos en el universo están interrelacionados. En la definición de un sistema para modelado y análisis, se supone que muchas de estas interacciones pueden ser ignoradas, de modo que el sistema puede ser estudiado como una entidad separada. Esta separación involucra frecuentemente la definición de una "frontera" del sistema, o una enumeración de todos los elementos o componentes que comprenden el sistema.

Una vez que un sistema ha sido definido como una entidad separada, es necesario describir la interacción del sistema con el exterior. Para llegar a un modelo de proporciones manejables, es necesario recurrir a la condición de *selectividad*. Es decir, es necesario asumir que de todas las interacciones posibles, únicamente un pequeño subsistema es relevante a alguna pregunta específica o propósito. De esta manera la condición de selectividad permite la descripción del comportamiento de un sistema en términos de un número limitado de entradas y salidas.

Habiendo recurrido a la selectividad, ahora es necesario asumir *causalidad* en el modelado matemático. Es decir, asumir que todas las entradas y salidas del sistema están relacionadas, de modo que las salidas son "causadas" por las entradas. En general, la causalidad puede únicamente ser definida si es posible identificar una cadena completa de eventos relacionados causalmente y que une las entradas con las salidas.

Entonces, un modelo matemático es un sistema de ecuaciones que caracterizan un sistema de la vida real como un sistema prototipo, en el sentido de que algunas de las relaciones de la excitación-respuesta del sistema prototipo, están relacionadas correctamente. Un subsistema seleccionado de todo el sistema prototipo de entradas, es expresado matemáticamente y sirve como la excitación del modelo matemático; las soluciones de las ecuaciones del modelo, en este caso, constituyen las representaciones matemáticas de un subsistema del sistema de respuestas.

La construcción del modelo matemático de un sistema, implica la utilización de dos clases de información: (1) conocimiento del sistema que se está modelando, y (2) datos experimentales que constituyen observaciones de las entradas y salidas del sistema. La utilización de la primera clase de información implica *deducción*, mientras que el modelado que usa observaciones empíricas implica *inducción*. El proceso de construir un modelo matemático puramente deductivo, constituye la solución de un problema de análisis del sistema, y por lo tanto, provee una solución única del problema de modelado. En contraste,

la construcción de un modelo matemático por métodos inductivos constituye un problema de síntesis del sistema, así que existe siempre un número infinito de modelos que satisfacen las relaciones observadas de entrada-salida. En un modelado inductivo, es necesario introducir suposiciones o restricciones adicionales para ayudar a seleccionar el modelo óptimo de la infinidad de modelos posibles.

La deducción está basada en los principios conocidos para deducir un conocimiento; este parte de lo general a lo específico. En modelado deductivo, uno mismo deriva el modelo matemático analíticamente y usa las observaciones sólo para llenar ciertos huecos. Este proceso analítico hace uso de una serie de conceptos específicos más progresivos, los cuales pueden ser clasificados en forma general como leyes, estructuras y parámetros.

Leyes. Las leyes son los principios básicos que determinan la naturaleza general de las ecuaciones que caracterizan el sistema. En sistemas físicos, estas leyes son comunmente expresiones de los principios de conservación y continuidad. La aplicación de estas leyes permite el surgimiento de ecuaciones diferenciales parciales elípticas, parabólicas o hiperbólicas en sistemas distribuidos (campos); esto conduce a ecuaciones diferenciales ordinarias, y conduce también a sistemas de ecuaciones algebraicas para el caso de sistemas a régimen permanente. Estas leyes básicas son comunmente formuladas para áreas específicas de aplicación e incluye principios bien conocidos como las leyes de Kirchoff, las leyes de Newton, la ley de Fourier, la ecuación de Maxwell, y la ecuación de Navier-Stokes, por mencionar algunas. La aplicación de alguna ley a un sistema, implica enfocar la atención sobre una área específica en particular. Por ejemplo, si se va a analizar un sistema eléctrico, se ignorarán los procesos químicos y térmicos que pueden estarse llevando a cabo dentro del sistema.

Estructura. El sistema que está siendo modelado es considerado comunmente como consecuencia de un gran número de componentes o elementos interconectados. Este criterio de un

sistema, implica frecuentemente hacer suposiciones que lo simplifiquen o aproximen. En sistemas físicos estos elementos pueden ser clasificados como disipadores de energía, depósitos de potencial, o depósitos de flux. En sistemas no físicos existe una amplia variedad de elementos posibles. En cualquier caso, la construcción de un modelo matemático válido requiere un conocimiento de los tipos de elementos que están presentes en el sistema y cómo están interconectados estos elementos. Las interconexiones especifican las rutas en las cuales fluye la materia y la energía dentro del sistema; los tipos de elementos determinan que le pasa a la materia y a la energía cuando estas fluyen a través de los elementos. Matemáticamente esto determina el número de ecuaciones simultáneas en el modelo matemático, así como los tipos de términos en cada ecuación (primera derivada, segunda derivada, etc.). Mientras el conocimiento deductivo de las leyes que gobiernan un sistema son obtenidas del estudio de una disciplina científica, el conocimiento de la estructura de un sistema surge de la comprensión del sistema específico que está siendo modelado.

Parámetros. Los parámetros en el modelo matemático son los valores numéricos asignados a varios coeficientes que aparecen en las ecuaciones. Estos están relacionados a las magnitudes físicas de todos los elementos que comprenden el sistema, así como a las condiciones iniciales y a la frontera, las cuales, junto con las ecuaciones que gobiernan el sistema, constituyen un modelo especificado en su totalidad.

Si se cuenta con toda la información, considerando las leyes, la estructura y los parámetros de un problema específico, el análisis del sistema es capaz de construir el modelo matemático completamente en forma deductiva. El modelo entonces representa la solución directa del problema de un sistema más que una solución inversa. En muchas ocasiones, sin embargo, la información básica requerida para construir el modelo matemático, no es proporcionada explícitamente. Algunos componentes del modelo matemático pueden ser deducidos indirectamente por la operación y la medición de ciertas excitaciones y respuestas o por

la realización de experimentos muy específicos sobre el sistema. Cuando inductivamente se obtiene información, que será usada en el trabajo de modelado, el modelo matemático resultante constituye la solución de un problema inverso y por lo tanto no es único. Es decir, siempre es posible encontrar un número infinito de modelos matemáticos que unen perfectamente un sistema de excitaciones con uno de respuestas. La solución "óptima" del problema inverso es aquel modelo que tiene una gran similitud al prototipo del sistema que es modelado. Sólo un modelo que está lo suficientemente cercano al óptimo, puede ser usado para la predicción de respuestas de excitaciones diferentes a aquellas empleadas como parte del proceso inductivo de la construcción del modelo.

2.1.4 CLASES DE MODELOS MATEMATICOS

Todos los sistemas existen en un espacio continuo de tiempo, en el sentido de que las entradas y salidas, pueden ser medidas a un número infinito de puntos en el espacio y a un número infinito de tiempos. Matemáticamente, esto significa que el tiempo y las tres variables espaciales deberán ser consideradas como las variables independientes continuas en todos los sistemas estudiados. Dentro de la región definida por las fronteras del sistema, todas las variables dependientes pueden ser expresadas como funciones del tiempo y de las tres variables espaciales.

Para clasificar los modelos matemáticos, es conveniente reconocer tres grandes clases:

1. Modelos de parámetros distribuidos: todas las variables independientes son mantenidas en forma continua.
2. Modelos de parámetros cargados: Todas las variables son discretas, pero la variable tiempo aparece en forma continua.
3. Modelos de tiempo discreto: Tanto las variables de espacio como el tiempo son discretas.

Debe tomarse en cuenta que esta clasificación se refiere

a las aproximaciones hechas en la deducción del sistema de ecuaciones que caracterizan el sistema. Las tres clases descritas generan modelos matemáticos de ecuaciones diferenciales parciales, ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones algebraicas, respectivamente.

La discretización de variables espaciales implica principalmente la representación del sistema como una interconexión de elementos o subsistemas de dos terminales. Aunque cada elemento ocupa una cantidad substancial de espacio, todas las actividades internas al elemento son ignoradas, y la atención es enfocada únicamente en las dos terminales del elemento. Las líneas o canales que forman estas interconexiones son consideradas "ideales", sin tener efecto por sí mismas sobre las variables del sistema, más que el actuar como conductores entre elementos.

En muchas áreas de aplicación, generalmente no es posible considerar el sistema como una interconexión de elementos. El sistema realmente ocupa cada punto en el espacio continuo, un proceso dinámico ocurre a cada punto en el espacio y a cada punto en el tiempo. Las variables espaciales deben ser conservadas explícitamente en la formulación del modelo matemático. Sólo en el caso de sistemas con parámetros cargados, se recurre al principio de conservación para permitir la deducción de las ecuaciones que lo gobiernan. Debido a la diversidad de variables independientes, estas ecuaciones son ecuaciones diferenciales parciales de la forma general

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(a \frac{\partial u}{\partial t} \right) + b \frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{k=1}^m \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\sum_{l=1}^m c_{lk} \frac{\partial u}{\partial x_l} + d_k u \right] + \sum_{k=1}^m e_k \frac{\partial u}{\partial x_k} + fu \quad (2.1)$$

donde los parámetros a , b , c , d , e , f pueden ser funciones de las variables espaciales y del tiempo así como de u .

Frecuentemente un número considerable de los parámetros de la Ecuación 2.1, pueden ser tomados como cero, de manera que resulten formas más simplificadas de esta ecuación. La solución de la Ecuación 2.1 y muchas de estas formas simplificadas surgidas en el análisis de sistemas reales, nunca son fáciles. Siempre se requerirán suposiciones para permitir su solución por computadora, y aún así siempre surgen grandes obstáculos.

El modelo matemático de un sistema sólo será usado si proporciona soluciones. Las computadoras modernas y los métodos computacionales tienen que ver con las estrategias para obtener estas soluciones en una manera eficiente. El método más elegante de resolver una ecuación diferencial parcial, por supuesto, es por el análisis matemático directo que lleva a una solución analítica. Cuando las condiciones de un problema hacen imposible o difícil el análisis directo, una solución puede ser encontrada generalmente por vía experimental o por métodos computacionales.

Una vez que es formulado un modelo matemático apropiado, el comportamiento dinámico del sistema físico puede ser simulado en una computadora, resolviendo para ello las ecuaciones matemáticas. Adicionalmente a los obstáculos comunes de la solución de problemas complejos en computadoras, se está propenso a una gran variedad de fuentes de error, de modo que una solución correcta, raramente es instalada en la computadora a la primera vez. Comúnmente el tiempo dedicado a localizar y corregir errores, excede mucho el tiempo dedicado a la programación y a la obtención de la solución final. Los errores que afectan la calidad final de la solución por computadora caen dentro de las siguientes categorías:

1. Errores en la formulación del problema: es decir, errores en la construcción del modelo matemático que caracteriza el sistema físico analizado. Los modelos matemáticos son hechos generalmente con varias suposiciones, las cuales originan errores de esta naturaleza. También son llamados errores de modelado.

2. Errores en el análisis numérico: es decir, errores en la translación de las ecuaciones diferenciales parciales a algoritmos apropiados para el tratamiento por computadora.
3. Errores en el diseño del programa: estos son los errores al pasar el algoritmo a un lenguaje de computación.
4. Errores en el codificado: son errores en la preparación del programa y en los datos de entrada (por ejemplo, errores de mecanografía, errores de sintaxis).
5. Errores de truncación: son errores resultantes de la aproximación de variables independientes continuas por variables discretas. En el contexto del análisis numérico, sólo se puede trabajar con un número finito de términos de un proceso, el cual está descrito por una serie infinita.
6. Errores de redondeo: errores debidos al hecho de que las variables son presentadas por un número limitado de dígitos.
7. Errores debido al mal funcionamiento del sistema de cómputo.

Se puede tener otra fuente de error, casi inevitable cuando se utilizan datos de los sistemas físicos; pues la descripción de algunos fenómenos requiere la medición de datos. Los errores introducidos en esta etapa son llamados errores de medición.

2.2 DEDUCCION DE ECUACIONES CARACTERISTICAS

La similitud estructural de los modelos matemáticos que caracterizan las diferentes disciplinas de la física e ingeniería es bastante, debido a la similitud de la metodología empleada para deducir las ecuaciones características. Todas las leyes físicas básicas que gobiernan las diversas disciplinas toman la forma de

los principios de conservación. Las ecuaciones diferenciales parciales que constituyen el modelo matemático pueden ser deducidas usando un procedimiento que es virtualmente independiente del área de aplicación física. Este procedimiento toma los siguientes pasos.

1. Identificar aquellos parámetros que están presentes con magnitudes no despreciables. Un campo puede contener los tres tipos de parámetros, disipador, depósito de potencial y depósito de flujo o sólo uno o dos de estos parámetros pueden estar presentes. Algunas veces los tres parámetros están presentes, pero uno o dos de éstos, pueden ser de importancia despreciable en la determinación del potencial y distribución del flujo.

2. Decidir si el problema será formulado en una, dos, o tres dimensiones espaciales, y cual sistema de coordenadas es apropiado. Esta decisión generalmente es hecha en base a la geometría del sistema y los propósitos del trabajo de modelado. Básicamente cualquier sistema físico existe en tres dimensiones, y la representación en una o dos dimensiones, implica aproximaciones. En general, se prefiere un sistema en coordenadas rectangulares, a menos que la geometría facilite el uso de otro tipo de coordenadas.

3. Seleccionar una región elemental típica. La geometría de este elemento depende del número de dimensiones, así como del sistema de coordenadas seleccionado. En coordenadas rectangulares, si el sistema puede ser caracterizado adecuadamente en una sola dimensión, la porción elemental de sistema es un segmento de línea Δx sobre la longitud total; si se requieren dos dimensiones, la porción elemental será un rectángulo de dimensiones Δx por Δy ; si las tres dimensiones son requeridas, la porción elemental será un prisma rectangular de dimensiones Δx por Δy por Δz . Una aproximación similar es empleada en otros sistemas de coordenadas. La descripción de la distribución de potencial y el flux en una porción elemental del sistema, se considera representativa de todas las regiones que se encuentran dentro del campo.

4. Expresar el flux en cada frontera del elemento típico en términos del potencial y de sus derivadas con respecto al espacio y/o al tiempo. Para sistemas en uno, dos y tres dimensiones, esto conduce a dos, cuatro y seis ecuaciones respectivamente.

5. Calcular el flux neto dentro del elemento. Donde el sistema es únicamente disipativo, éste implica la suma de los fluxes que cruzan las fronteras del elemento; donde los parámetros de depósito están presentes, el almacenaje en el depósito asociado con el elemento, debe también ser tomado en cuenta.

6. Recurrir al principio de conservación, aplicando la disciplina para la cual el sistema pertenece. Esto implica tomar en cuenta todo flux que entra y sale del elemento.

7. Hacer que las dimensiones del elemento tiendan a cero. De este paso resulta una ecuación diferencial parcial que caracteriza el campo entero.

2.2.1 TIPOS DE ECUACIONES DIFERENCIALES RESULTANTES

Muchos problemas importantes y significativos en ingeniería y en las demás ciencias, cuando están formulados en términos matemáticos, requieren la determinación de una función que satisfaga a una ecuación que contiene derivadas de la función desconocida. Tales ecuaciones son llamadas *ecuaciones diferenciales*.

Para entender los diferentes métodos de solución de las ecuaciones diferenciales de una manera sistemática, es útil clasificar los diferentes tipos de éstas. Una de las clasificaciones más obvias está basada en que si la función desconocida depende de una variable independiente o de varias variables independientes. En el primer caso aparecen solamente derivadas ordinarias en la ecuación diferencial y se dice que es una *ecuación diferencial ordinaria*. En el segundo caso, las derivadas son derivadas parciales y la ecuación es una *ecuación diferencial parcial*. Se llama *orden* de la ecuación diferencial al orden de la derivada superior. Se dice que una ecuación

diferencial, tanto ordinaria como parcial, es lineal, si es de primer grado en su variable dependiente y en sus derivadas parciales. Si cada término de una ecuación contiene solo la variable dependiente, o bien, una de sus derivadas, se dice que la ecuación es *homogénea*; en caso contrario, se dice que es no *homogénea*.

Considerese un sistema cerrado que contiene tres componentes químicos cuyas concentraciones están dadas por c_1 , c_2 , y c_3 . Los tres componentes pueden reaccionarse de acuerdo con lo establecido por la Figura 2.2

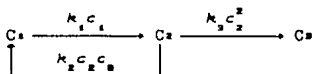


Figura 2.2 Reacción del Sistema.

y las ecuaciones diferenciales que gobiernan este sistema son.

$$\frac{dc_1}{dt} = k_2 c_2 c_3 - k_1 c_1,$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 - k_2 c_2 c_3 - k_3 c_2^2, \quad (2.2)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_3 c_2^2.$$

Inicialmente, la concentración de los componentes dos y tres, son cero, y la concentración del componente uno, está dado como c_0 . Las ecuaciones diferenciales deberán resolverse sujetas a las condiciones iniciales

$$c_1(0) = c_0, \quad c_2(0) = c_3(0) = 0. \quad (2.3)$$

Del desarrollo de este problema surgen ecuaciones que dan como resultado sistemas que son llamados problemas de valor

inicial. Las Ecuaciones 2.2, son ecuaciones diferenciales ordinarias, ya que solo hay una variable independiente, el tiempo t . Entonces las Ecuaciones 2.2 y 2.3, forman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que son un problema de valor inicial.

Considere la difusión y la reacción en un medio poroso. Considerando un coeficiente de difusión efectivo expresado de manera similar a la ley de Fick, asumiendo difusión equimolar en una sola dirección y considerando también reacción y difusión a régimen permanente, un balance de masa da:

$$\frac{d}{dx} \left[D_e \frac{dc}{dx} \right] + R_c = 0 . \quad (2.4)$$

Deduciendo la Ecuación 2.4 se vería que se puede partir de una ecuación diferencial parcial (la concentración depende de, al menos dos variables independientes) y llegar a una ecuación diferencial ordinaria (la concentración depende de solo una variable independiente). La Ecuación 2.4 es de segundo orden y la teoría de las ecuaciones diferenciales parciales lineales de segundo orden dice que se deben especificar dos constantes en la solución general. Estableciendo dos condiciones a la frontera, una a cada lado de la placa, y considerando que un lado de la placa es impermeable además de que la concentración se mantiene constante al otro lado de la placa, las condiciones a la frontera son:

$$x = 0, \quad -D_e \frac{dc}{dx} = 0 ; \quad (2.5)$$

$$x = L, \quad c = c_1 . \quad (2.6)$$

El problema expresado en las Ecuaciones 2.4 a 2.6, es un problema de una ecuación diferencial ordinaria con un valor a la frontera. También es llamado como problema con valores a la frontera en dos puntos, porque las dos condiciones están expresadas a diferentes posiciones de x . Si fueran expresadas ambas en el mismo punto, por ejemplo a $x = 0$, entonces el problema sería un problema de valor inicial. Esta forma de los problemas con valores a la frontera que tienen las condiciones a cada extremo del campo, complican la técnica de solución pero es

característica de la difusión, la transferencia de calor, y los problemas de flujo de fluidos.

Si se considerara el mismo problema pero a régimen no permanente, de manera que

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \right] + R_c . \quad (2.7)$$

Esta es una ecuación diferencial parcial, porque la solución c , depende de dos variables independientes, x y t . El carácter de la dependencia en x y en t , es diferente de cualquier manera. Solamente hay una derivada en t , y la dependencia en t es una evolución del fenómeno. Se requiere un valor inicial de la concentración en cada posición

$$c(x,0) = c_0(x) . \quad (2.8)$$

La dependencia en x es similar a un problema de valor a la frontera, y dos condiciones son necesarias. Son posibles las condiciones como las de las Ecuaciones 2.5 y 2.6, pero la concentración c_i , podría ser ahora función del tiempo. El sistema dado por las Ecuaciones 2.5 a 2.7, es llamado ecuaciones diferenciales parciales parabólicas en un solo espacio dimensional.

Si se resuelve para dos o tres dimensiones, también tendremos una ecuación diferencial parcial parabólica, donde t es la variable que representa la evolución en el tiempo, y donde x , y y z , son variables del tipo de valor a la frontera. En dos dimensiones se tiene

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_0 \frac{\partial c}{\partial y} \right] + R_c . \quad (2.9)$$

Si se supone estado estacionario, entonces la Ecuación 2.8 se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_0 \frac{\partial c}{\partial y} \right] + R_c = 0 . \quad (2.10)$$

Esta ecuación podría modelar tanto difusión como

reacción en una partícula catalítica que tenga una longitud muy grande en la dirección x , así que las variaciones en x son despreciables. El tipo de condiciones a la frontera permitidas son del tipo Dirichlet o condiciones a la frontera de primera clase

$$c = c_{\text{e}} \quad (2.11)$$

de tipo Neumann o condiciones a la frontera de segunda clase

$$-D_{\text{e}} \frac{\partial c}{\partial n} = f_{\text{e}} \quad (2.12)$$

y del tipo Robin o condiciones a la frontera de tercera clase o condiciones mixtas

$$-D_{\text{e}} \frac{\partial c}{\partial n} = k_{\text{m}} (c - c_{\text{e}}) \quad (2.13)$$

donde n indica la dirección normal, f_{e} es el flux máximo especificado, c_{e} es la concentración externa a el medio poroso y k_{m} es el coeficiente de transferencia de masa.

Condiciones similares se aplican a la transferencia de calor, en tal caso D_{e} es remplazado por la conductividad térmica k , f_{e} es remplazado por el flux de calor q , k_{m} es remplazado por el coeficiente convectivo de transferencia de calor h , y el valor de c_{e} se convierte en la temperatura externa T_{e} . Las condiciones para este caso son

$$\begin{aligned} T &= T_{\text{e}} \\ -k \frac{\partial T}{\partial n} &= q \\ -k \frac{\partial T}{\partial n} &= h (T - T_{\text{e}}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

La Ecuación 2.10, es una ecuación diferencial parcial elíptica, y las variables independientes son del tipo de valor a la frontera.

Generalmente los problemas de difusión son del tipo elíptico; si el problema es a régimen no permanente, el término de acumulación hace a éste parabólico.

2.2.2 ECUACION DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN SOLIDOS

La ecuación que describe la transferencia de energía es desarrollada aplicando la ley de conservación de energía en base a una razón de tiempo sobre un elemento de volumen previamente fijado.

Considerando un elemento finito de volumen que contenga un sólido homogéneo, donde la temperatura, densidad, calor específico y flux de calor se encuentran definidos en todo punto del sistema, incluyendo la superficie, se tiene que

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de la} \\ \text{energía que entra en} \\ \text{forma de calor} \\ \text{por conducción} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de la} \\ \text{energía que sale en} \\ \text{forma de calor} \\ \text{por conducción} \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{energía generada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{energía interna} \\ \text{acumulada} \end{array} \right\} \quad (2.15)$$

De acuerdo con la ecuación anterior, los dos primeros términos están dados por

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} \quad (2.16)$$

donde \mathbf{q} es el vector de flux de energía. El tercer término representa la energía generada en el elemento de volumen debido a reacción química o nuclear. Definiendo a A como la cantidad de energía generada por unidad de tiempo y por unidad de volumen, entonces se tiene que el tercer término de la Ecuación 2.15 está representado por A . El cuarto término considera la velocidad de cambio de energía interna. Si se considera que los cambios de energía interna sólo producen cambios en el calor sensible del sistema y que la densidad ρ , y el calor específico C_p , son constantes a lo largo de todo el elemento de volumen, se tiene que el cuarto término está representado por

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.17)$$

Entonces la Ecuación 15 está representada en su totalidad por

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + A. \quad (2.18)$$

Esta ecuación describe la variación de la temperatura en sólidos debido a la transferencia de energía. Esta aplica tanto para régimen permanente como para régimen no permanente y es independiente de cualquier sistema de coordenadas.

Si el sólido se comporta de acuerdo con la ley de Fourier, el vector del flux de calor puede ser remplazado por

$$\mathbf{q} = -k \nabla T, \quad (2.19)$$

donde k es la conductividad térmica del sólido.

La Ecuación 2.18 se transforma para una conductividad térmica constante en

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + A, \quad (2.20)$$

dividiendo entre ρC_p se tiene

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \nabla^2 T + \frac{A}{\rho C_p}, \quad (2.21)$$

si se define la difusividad térmica α como

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}, \quad (2.22)$$

finalmente se tiene que

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{A}{\rho C_p}. \quad (2.23)$$

La versión expandida de la Ecuación 2.23 se presenta en la Tabla 2.2, para los tres sistemas de coordenadas.

Tabla 2.2 Ecuación de transferencia de energía para sólidos estacionarios.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{A}{\rho C_p}$$

1. Coordenadas Rectangulares:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \frac{A}{\rho C_p}$$

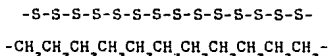
2. Coordenadas Cilíndricas:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \frac{A}{\rho C_p}$$

3. Coordenadas Esféricas:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \right] + \frac{A}{\rho C_p}$$

El término polímero se deriva de las palabras griegas *poli* que significa "muchas" y *meros* que significa "partes". Los polímeros son preparados por el proceso conocido como polimerización, la cual implica la combinación química de muchas unidades químicas pequeñas conocidas como *monómeros* ("parte sola"). Las unidades repetidas en un polímero pueden ser tanto átomos solos, como en el caso del azufre, y moléculas o grupos de átomos, como en el caso de las unidades de metileno, $-\text{CH}_2-$, en el polietileno.



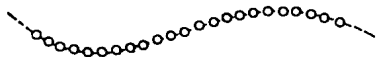
El número de unidades repetidas en un polímero es llamado *grado de polimerización* o DP.

Como se muestra en la Figura 2.3, algunos polímeros tienen una estructura *lineal* o como hebras. Otras son *ramificadas* o *entrelazadas* en redes tridimensionales. Aún otras tienen formas menos comunes parecidas a peines, estrellas, o escaleras. Los polímeros que tienen estructuras lineales o ramificadas son *termoplásticos*; es decir pueden ser moldeados o extruidos a elevadas temperaturas y presiones. En contraste, las resinas entrelazadas *termoestables* son materiales permanentemente rígidos.

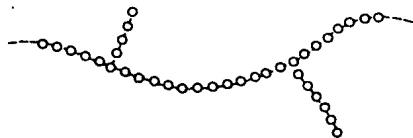
Los *homopolímeros* consisten sólo de un tipo de unidades repetidas, mientras los *copolímeros*, representados en la Figura 2.4, están compuestos de dos o más unidades monoméricas diferentes, arregladas en secuencias fortuitas o alternadas. Algunos copolímeros elaboran estructuras de *bloques* o de *injertos*, con secuencias relativamente largas de una unidad repetida varias veces y enlazada a secuencias similares.

La formación de un polímero implica tanto reacciones de *cadena* o de *etapas*. Anteriormente los términos *adición* y *condensación* fueron usados para describir estos procesos respectivamente. Una de las principales diferencias entre estos

Lineal



Ramificado



Entrelazado

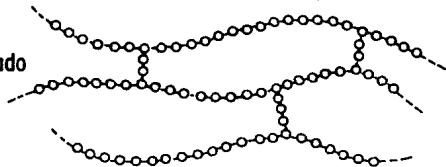
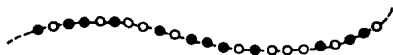
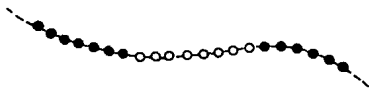


Figura 2.3 Estructura de polímeros.

Aleatorio



Bloques



Injertado

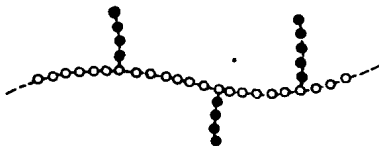


Figura 2.4 Tipos de copolímeros.

mecanismos es que: en la polimerización de cadena el peso molecular permanece constante durante el tiempo de reacción, mientras que en la polimerización por paso el peso molecular aumenta. Una vez que la reacción en cadena es iniciada, las moléculas de monómero son añadidas en una sucesión rápida al extremo reactivo de la cadena de polímero en crecimiento, hasta que éste termina y se hace no reactivo. Durante el paso de crecimiento o *propagación*, varios miles de unidades monoméricas se añaden a una cadena en crecimiento en un intervalo de tiempo menor a un segundo. Entonces, en alguna etapa de la polimerización en cadena, la mezcla de reacción consiste casi completamente de sólo dos especies: monómero y moléculas muy grandes.

En las reacciones de paso algún par de moléculas pueden reaccionar, generalmente con la eliminación de pequeñas moléculas tales como el agua. Bajo estas circunstancias, el monomero desaparece al principio y las moléculas de polímero crecen durante toda la reacción a una velocidad estable y lenta.

Los materiales macromoleculares preparados por ambos procesos, generalmente contienen un amplio rango de tamaños moleculares. En las reacciones de cadena, esto resulta de la naturaleza aleatoria de los procesos de iniciación y terminación. En las reacciones de paso, esto resulta de las interacciones aleatorias de todas las especies, cuyas velocidades son independientes del peso molecular. La distribución de pesos moleculares varía ampliamente y puede ser determinada por métodos especiales.

Si una molécula debe ser considerada como un monomero, esta debe ser capaz de enlazar a dos o más moléculas, es decir, su funcionalidad debe ser ≥ 2 . Existen tres caminos básicos para garantizar la difuncionalidad

1. Abertura de un enlace doble;
2. Abertura de un anillo;
3. Uso de moléculas que contengan dos grupos funcionales reactivos.

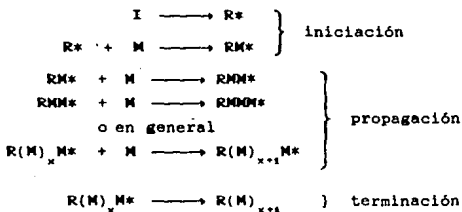
2.3.1 POLIMERIZACION POR ADICION

Si la difuncionalidad procede de la abertura de un enlace doble, entonces es un mecanismo de reacción en cadena. La polimerización generalmente comienza con la adición de un iniciador I, el cual es capaz de producir una especie activa R^* . Las especies activadas entonces reaccionan con el monómero M para producir una molécula activada por la abertura de un enlace doble.



La polimerización entonces procede por adiciones sucesivas de futuras moléculas de monómero en el extremo activo de la cadena en crecimiento. De este modo el mecanismo es llevado a cabo por *adición* o *polimerización en cadena* y por lo tanto los polímeros de este tipo de reacciones, son llamadas *polímeros de adición*.

La adición de moléculas de monómeros al extremo de la cadena activada, es conocido como *propagación*. Esta reacción será llevada a cabo hasta que el centro reactivo sea destruido por alguna reacción de terminación o hasta que el suministro de monómero se haya terminado. La polimerización por adición se puede representar como sigue:



La especie reactiva iniciadora R^* , debe ser capaz de unirse al enlace π del monómero. Cuando R^* es una especie de radical libre R^* , produce una abertura homolítica del enlace π con la resultante formación de un nuevo radical libre en el extremo de propagación. Similarmente, cuando la especie reactiva es

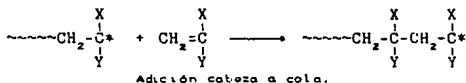
electrófilo R⁺ o nucleófilo R⁻, ocurre una abertura heterolítica del enlace π con la formación de ión carbonio o un carbanión, respectivamente, en el extremo de propagación. Esta es la naturaleza del extremo reactivo de la cadena que determina el mecanismo de polimerización. De esta manera, los iniciadores de radicales libres, dan origen a la polimerización por radicales libres. Similarmente, los iniciadores electrófilos y nucleófilos, dan origen a los mecanismos de polimerización catiónica y aniónica, respectivamente.

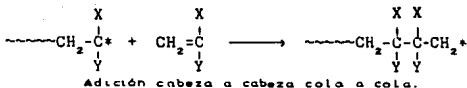
2.3.2 POLIMERIZACION DE ADICION POR RADICALES LIBRES

De todos los procesos de polimerización de adición, el de radicales libres es el más ampliamente estudiado y el mejor entendido.

La iniciación es el primer paso en el proceso de cadena. Este requiere la generación de radicales libres capaces de reaccionar con el monómero. Los radicales libres pueden ser generados por varios métodos. Ellos pueden ser formados directamente a partir del monómero por exposición al calor (polimerización térmica) o radiación ultravioleta o de alta energía. Generalmente, son generados por descomposición de alguna otra molécula llamada iniciador, aunque muchas veces es llamada inadecuadamente como catalizador.

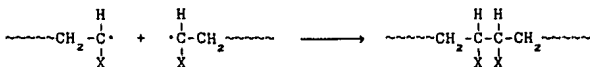
La propagación implica la adición sucesiva de monómeros a los radicales activos generados en el paso de iniciación. Considerando la reacción de propagación que involucran la adición de monómeros de vinilo monosustituidos o disustituidos a las especie activa lleva a la conclusión de que hay dos posibles modos de adición, llamados como *adición cabeza a cola* y *adición cabeza a cabeza cola a cola*.





El proceso con el cual la actividad del extremo de la cadena en crecimiento es destruida, se conoce como terminación. Los radicales pueden ser terminados por una variedad de mecanismos tanto de primer orden como de segundo orden en las especies reactivas. Los procesos de segundo orden son los más importantes, donde los dos principales modos de terminación son:

(a) Combinación



(b) Desproporción



La primera se lleva a cabo debido a la reacción conjunta de dos radicales. La segunda se lleva a cabo por una reacción de transferencia del hidrógeno en la formación de dos moléculas, una de las cuales tienen un extremo con un grupo insaturado. En contraste a la combinación, la desproporción es un proceso activado, ya que este requiere la transferencia de un átomo de hidrógeno.

2.3.3 CONDICIONES DE POLIMERIZACIÓN

Las reacciones de polimerización son clasificadas como homogéneas o heterogéneas dependiendo del número de fases en el sistema. En la polimerización homogénea, todos los reactivos, es decir, monómero, iniciador y solvente, son mutuamente solubles y compatibles con el polímero. Algunos sistemas se convierten en heterogéneos debido a la precipitación del polímero cuando éste es formado. Por otro lado, si es usado dimetilsulfóxido como

solvente, el polímero permanece en solución y el sistema de polimerización será homogéneo.

Otros sistemas de polimerización, como las polimerizaciones en suspensión y emulsión, consisten de monómero dispersado como pequeñas gotitas en un medio de suspensión inerte y son completamente heterogéneas. La principal diferencia entre estos dos procesos es el medio de polimerización.

Polimerización en masa. La polimerización en masa es el más simple de los procesos de polimerización. Este implica la adición de pequeñas cantidades de iniciador al monómero puro, y calentamiento a una temperatura donde el iniciador se disocia para generar radicales libres. La ausencia de aditivos resulta en un producto altamente puro. Sin embargo hay varias desventajas que limitan la aplicación de este proceso. Debido a la alta exotermicidad de la polimerización vinílica, el control térmico de la reacción puede ser difícil. Esta es la realidad particular de los procesos comerciales, los cuales requieren velocidades razonables de polimerización en volúmenes grandes de reactivos. Bajo tales condiciones, la velocidad de transferencia térmica es insuficiente para remover el calor de polimerización. Los efectos de la autoaceleración empeora el problema y ensancha la distribución de pesos moleculares. Consecuentemente, la polimerización en masa está restringida a aquellos monómeros con reactividades y calores de polimerización bajas, tales como estireno y metilmetacrilato. La polimerización en masa es muy usada en la producción de hojas moldeadas.

Polimerización en solución. Muchos de los problemas de la polimerización en masa son eliminados con la dilución del monómero con un solvente adecuado. La viscosidad del medio se ve incrementada pero no a tal grado como en la polimerización en masa. El control térmico es mucho más fácil porque la transferencia de calor se ve mejorada. En realidad, la eliminación del calor de polimerización puede facilitarse llevando a cabo la reacción a la temperatura de reflujo del solvente donde el calor es removido como calor latente de vaporización. La principal desventaja es la dificultad de eliminar y manejar

grandes cantidades de solventes. Sin embargo, la polimerización en solución es usada industrialmente, especialmente para la preparación de cantidades relativamente pequeñas de polímeros especiales, tales como los usados en la preparación de resistencias poliméricas para la fabricación de dispositivo electrónicos.

Polimerización en suspensión. La polimerización en suspensión es un proceso heterogeneo en el cual un monómero insoluble en agua es dispersado en ella en forma de gotitas con diámetros que varían de 0.01 a 0.5 cm. La suspensión es estabilizada por agitación mecánica y con un coloide protector o dispersante tal como el alcohol polivinílico. El dispersante evita la conglomeración de gotitas de monómero parcialmente polimerizado en la etapa cuando están más pegajosas. La polimerización es iniciada con un iniciador soluble en el monómero, de esta manera la polimerización se lleva a cabo en las gotitas individuales. El proceso completo puede ser visto como si estuviera formado de muchas polimerizaciones en masa separadas, y como consecuencia, las cinéticas de la polimerización son las mismas que para las polimerizaciones de masa y solución. Ya que el agua es la fase continua, la viscosidad permanece constante y la gran area de las partículas individuales garantizan una buena transferencia de calor. Este método es ampliamente usado para la producción de muchos polímeros y copolímeros.

Polimerización en emulsión. Este también es un proceso heterogeneo y, al igual que la polimerización en suspensión, se lleva a cabo en agua como fase continua. Sin embargo, en este caso las gotas de monómero son dispersadas en la fase acuosa por medio de un agente emulsificante o surfactante para producir una emulsión estable. Son usados iniciadores solubles en agua, así que la polimerización inicial se lleva a cabo en la fase acuosa. El polímero es entonces formado como un latex de partículas de polímero estabilizadas por el agente emulsificante. El diámetro de la partícula es del orden de 0.05 a 0.2 μm , considerablemente menor que el diámetro de las partículas provenientes de la polimerización en suspensión. El proceso tiene muchas de las

ventajas de la polimerización en suspensión tales como baja viscosidad y fácil control térmico. En consecuencia, el latex puede ser usado directamente en pinturas, y pueden ser preparados y manejados convenientemente polímeros suaves o pegajosos. Sin embargo es extremadamente difícil remover los aditivos tales como emulsificantes y coagulantes del polímero. además de que los niveles bajos de impureza residual pueden degradar las propiedades del polímero fácilmente.

2.3.4 PESOS MOLECULARES

El producto de la polimerización contiene moléculas que tienen muchas cadenas de diferentes longitudes. Para algunos tipos de polimerización, la *distribución de pesos moleculares* resultante puede ser calculada estadísticamente. Esta puede ser ilustrada por la graficación del peso molecular de polímero w un tamaño dado, contra la longitud de cadena o peso molecular dado en la Figura 2.5.

Ya que una distribución de pesos moleculares existe en cualquier muestra de polímeros, algunas mediciones experimentales del peso molecular dan sólo un valor promedio. Varios promedios son importantes, por ejemplo, algunos métodos de medición del peso molecular, en efecto cuentan el número de moléculas en una masa conocida de material. Mediante el conocimiento del número de Avogadro, esta información conduce al *peso molecular promedio numerado* M_n de una muestra. Para polímeros típicos, el número promedio se encuentra cerca del pico de la curva de distribución de pesos o el peso molecular más probable.

En otros experimentos, tales como la dispersión de luz, la contribución de una molécula para el efecto observado es una función de su masa. Moléculas pesadas son favorecidas en el proceso de promediar; por lo tanto resulta un *peso molecular promedio ponderado* M_w .

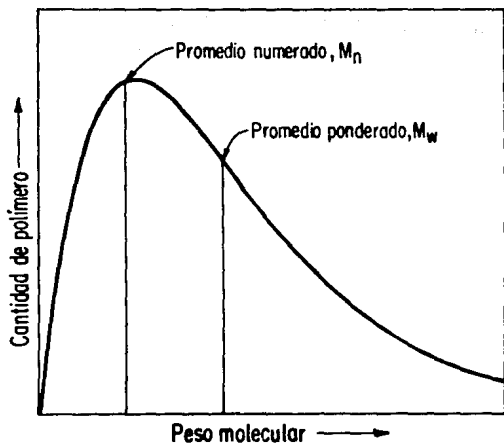


Figura 2.5 Distribución de pesos moleculares en un polímero típico.

Ya que los polímeros típicos consisten de una mezcla de especies moleculares, los métodos para obtener el peso molecular, dan siempre valores promedios. La medición de propiedades coligativas, en efecto cuenta el número de moles de soluto por unidad de peso de muestra. Este número es la suma total de todas las especies moleculares del número de moles N_i de cada especie presente:

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i \quad (2.24)$$

El peso molecular total w de una muestra es similar a la suma de los pesos moleculares de cada especie,

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \quad (2.25)$$

El peso molecular promedio obtenido de esta manera, es el peso molecular promedio numerado M_n . Por la definición de peso molecular que es el peso de una muestra por mol,

$$M_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.26)$$

Definiendo el peso molecular promedio ponderado se tiene:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i}{c} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2.27)$$

donde w_i es la fracción peso, y

$$c = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \quad (2.28)$$

El significado de los pesos moleculares promedios numerado y ponderado debe hacerse notar. M_w es siempre más grande que M_n , excepto para sistemas monodispersados. La relación M_w/M_n es una medida de la *polidispersidad* del sistema. M_w es particularmente sensible a la presencia de especies de alto peso molecular, mientras M_n es influenciada más por especies en los extremos bajos de la distribución de pesos moleculares.

CAPITULO 3

INTEGRACION NUMERICA

DE ECUACIONES

DIFERENCIALES ORDINARIAS

3.1 METODOS NUMERICOS PARA LA INTEGRACION DE E.D.O.

Aunque muchas ecuaciones diferenciales ordinarias importantes pueden ser resueltas por un método analítico común, un gran número de estas no pueden ser resueltas de ésta manera. Afortunadamente, las soluciones de estas ecuaciones pueden ser generadas numericamente.

Una ecuación diferencial ordinaria de orden n tiene la forma

$$y^{(n)}(x) = f(x, y(x), y', \dots, y^{(n-1)}(x)). \quad (3.1)$$

Se dice que la Ecuación 3.1 es de orden n , porque la derivada más alta es de orden n ; y se llama *ordinaria*, porque únicamente aparecen derivadas totales (no aparecen derivadas parciales o alternadas, es decir sólo hay una variable independiente x). Una función $y(x)$ que satisface esta ecuación debe ser, al menos, n veces diferenciable y de esta manera será una *solución* de la ecuación diferencial. Para obtener una *solución única*, de las muchas funciones $y(x)$ que la satisfacen, es necesario dar información adicional, es decir, valores de $y(x)$ y/o sus derivadas en algunos valores específicos de x . Para una ecuación de n -ésimo orden, n condiciones son normalmente suficientes para determinar una solución única $y(x)$. Si todas las n condiciones son especificadas al mismo valor de x (a x_0 , por ejemplo), entonces el problema es llamado *problema de valor inicial*. Cuando más de un valor de x se encuentra involucrado, el problema es llamado *problema de valor a la frontera*.

Los algoritmos más comunes para resolver una ecuación diferencial ordinaria de primer orden con condiciones iniciales $y(x_0)$, están basados en alguna de estas dos aproximaciones:

1. Uso directo o indirecto de la expansión de Taylor en la función objeto o solución $y(x)$.
2. Uso de fórmulas de integración abiertas o cerradas.

Los varios procedimientos pueden ser clasificados en dos grupos, los métodos llamados de un solo paso y los multipaso. Los

métodos de un solo paso permiten calcular y_{i+1} dando solamente la ecuación diferencial e información a x_i , es decir, un valor de y_i . Los métodos multipaso requieren además los valores de y_i y/o f_i en otros valores de x_j fuera del intervalo de integración considerado.

3.1.1 INTEGRACION NUMERICA POR SERIES DE TAYLOR

Considerando una ecuación diferencial de primer orden de valor inicial de la forma

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0. \quad (3.2)$$

La función f puede ser lineal o no lineal, pero se debe asumir que f es diferenciable con respecto a x y y . Se sabe que la Ecuación 3.2 tiene una solución única si $\partial f / \partial y$ es continua en el dominio de interés. Si $y(x)$ es la solución exacta de la Ecuación 3.2, se puede expandir $y(x)$ en una serie de Taylor¹

NOTA 1.

Serie de Taylor con residuo. Si una función continua $f(x)$ posee $(n+1)$ derivadas dentro del intervalo $[x_0, x]$ esta puede ser representada por una serie finita de potencias

$$\begin{aligned} f(x) = & f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + (x - x_0)^2 \frac{f''(x_0)}{2!} \\ & + (x - x_0)^3 \frac{f'''(x_0)}{3!} + \dots + (x - x_0)^4 \frac{f^{(4)}(x_0)}{4!} \\ & + \dots + (x - x_0)^n \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} + R(x), \end{aligned}$$

donde $R(x)$, el residuo, está dado por

$$R(x) = (x - x_0)^{n+1} \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!},$$

donde $x_0 < \xi < x$, si $x_0 < x$; o $x < \xi < x_0$, si $x < x_0$.

alrededor del punto $x = x_0$:

$$y(x) = y_0 + (x - x_0)y'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2!} y''(x_0) + \dots \quad (3.3)$$

Las derivadas en esta expansión no se conocen explícitamente, ya que la solución tampoco se conoce. De cualquier manera, si f es suficientemente diferenciable, las derivadas pueden ser obtenidas tomando la derivada total de la Ecuación 3.2 con respecto a x , teniendo en cuenta que y es una función de x . De este modo se obtienen las primeras derivadas:

$$\begin{aligned} y' &= f(x, y), \\ y'' &= f' = f_x + f_y y' = f_x + f_y f, \\ y''' &= f'' = f_{xx} + f_{xy} f + f_{yx} f + f_{yy} f^2 + f_y f_x + f_y^2 f \\ &= f_{xx} + 2f_{xy} f + f_{yy} f^2 + f_y f_x + f_y^2 f. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Continuando de esta manera, se puede expresar cualquier derivada de y en términos de $f(x, y)$ y de sus derivadas parciales. Es claro que, al menos que $f(x, y)$ sea extremadamente simple, la derivada total más alta se convertirá en una función cada vez más compleja. Por razones prácticas, se debe limitar el número de términos en la expansión, a un número razonable, y esta restricción conduce a una restricción en el valor de x , por lo que la Ecuación 3.3 es una aproximación razonable. Si se asume que una serie truncada da una buena aproximación para un tamaño de paso h , es decir, para $x - x_0 = h$, se puede evaluar y a $x_0 + h$; reevaluando las derivadas y' , y'' , etc., a $x = x_0 + h$, y usar la expansión para proceder con el siguiente paso. Si se continúa de esta manera, se obtendrá un conjunto discreto de valores y_n los cuales son aproximaciones a la solución real en los puntos $x_n = x_0 + nh$ ($n=0, 1, 2, \dots$). Se denota el valor de la solución exacta en el punto x_n por $y(x_n)$ y para una solución aproximada por y_n .

Para formalizar el procedimiento, se introduce el operador

$$T_k(x, y) = f(x, y) + \frac{h}{2!} f''(x, y) + \dots + \frac{h^{k-1}}{k!} f^{(k-1)}(x, y) \quad k = 1, 2, \dots \quad (3.5)$$

donde se asume que el tamaño de paso que se usa es h , y donde $f^{(j)}$ denota la j -ésima derivada total de la función $f(x, y(x))$ con respecto a x . Para encontrar una solución aproximada con el algoritmo de Taylor de la ecuación diferencial

$$\begin{aligned} y' &= f(x, y), \\ y(a) &= y_0, \end{aligned} \quad (3.6)$$

sobre un intervalo $[a, b]$ se debe:

1. Escoger un tamaño de paso $h = (b-a)/N$. De manera que $x_n = a + n h$ donde $n = 0, 1, \dots, N$.
2. Generar aproximaciones y_n para $y(x_n)$ a partir de la fórmula de recursión

$$y_{n+1} = y_n + h T_k(x_n, y_n), \quad n = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.7)$$

donde $T_k(x, y)$ está definido por la Ecuación 3.5.

El algoritmo de Taylor, y otros métodos basados en este algoritmo, el cual calcula y a $x = x_{n+1}$ usando únicamente información de y y de y' en un punto particular $x = x_n$, son llamados *métodos de un solo paso*.

El teorema de Taylor con residuo muestra que el error local del algoritmo de Taylor de orden k es

$$\begin{aligned} E &= \frac{h^{k+1} f^{(k+1)}(\xi, y(\xi))}{(k+1)!} \\ &= \frac{h^{k+1}}{(k+1)!} y^{(k+1)}(\xi), \quad x_n < \xi < x_n + h. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Se dice que el algoritmo de Taylor es de orden k si el error local E , como esta definido anteriormente es $O[h^{k+1}]$.

Fijando $k=1$ del algoritmo anterior, se obtiene el **Método de Euler** y su error local,

$$y_{n+1} = y_n + h f(x_n, y_n), \quad E = \frac{h^2}{2} y''(\xi), \quad (3.9)$$

sin embargo, el Metodo de Euler no es muy usado en problemas practicos ya que requiere tamaños de paso muy pequeños para obtener una exactitud razonable.

El algoritmo de Taylor, también no es de mucho interes, porque muchos de los métodos prácticos intentan garantizar la misma exactitud que del algoritmo de Taylor del mismo orden, sin la desventaja de tener que calcular las derivadas de más alto orden.

3.1.2 METODOS DE RUNGE-KUTTA

Con los métodos de Runge-Kutta se obtiene gran exactitud, y al mismo tiempo evitan la necesidad de obtener derivadas de alto orden por la evaluación de la función $f(x,y)$ en los puntos seleccionados en cada subintervalo. Las aproximaciones de segundo, tercero, y cuarto orden (es decir, aproximaciones con exactitud equivalente a las expansiones de Taylor de $y(x)$ que contienen términos en h^2 , h^3 , y h^4 , respectivamente) requieren la estimación de $f(x,y)$ a dos, tres, y cuatro valores de x en el intervalo $x_i \leq x \leq x_{i+1}$. Los métodos de orden m , donde m es más grande que cuatro, requieren la evaluación de derivadas en más de m puntos cercanos.

Todos los métodos de Runge-Kutta tienen algoritmos de la forma

$$y_{i+1} = y_i + h\phi(x_i, y_i, h), \quad (3.10)$$

donde ϕ es una aproximación elegida adecuadamente para $f(x,y)$ en el intervalo $x_i \leq x \leq x_{i+1}$. Se desarrollarán las fórmulas del Runge-Kutta más simple, el cual es el algoritmo de segundo orden.

Sea ϕ un promedio ponderado de dos evaluaciones de derivadas k_1 y k_2 en el intervalo $x_i \leq x \leq x_{i+1}$, es decir

$$\phi = ak_1 + bk_2, \quad (3.11)$$

la cual lleva al algoritmo de Runge-Kutta siguiente

$$y_{i+1} = y_i + h(ak_1 + bk_2). \quad (3.12)$$

Sea

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_i, y_i), \\ k_2 &= f(x_i + \rho h, y_i + \rho h f(x_i, y_i)) \\ &= f(x_i + \rho h, y_i + \rho h k_1), \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde ρ y q son constantes que se establecerán más tarde. Las cantidades hk_1 y hk_2 tienen una interpretación geométrica simple.

Primero, expandiendo k_2 en una serie de Taylor para una función de dos variables² y omitiendo todos los términos en los

NOTA 2.

Serie de Taylor para dos variables. Suponiendo que $f(x, y)$ posee un número suficiente de derivadas parciales, entonces los valores de f en los puntos (x, y) y $(x + h, y + k)$ pueden ser relacionados en una serie de Taylor de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} f(x + h, y + k) &= f(x, y) + \left[h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right] f(x, y) \\ &+ \frac{1}{2!} \left[h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right]^2 f(x, y) + \dots \\ &+ \frac{1}{(n-1)!} \left[h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right]^{n-1} f(x, y) + R_n, \end{aligned}$$

donde el término restante está dado por

$$\begin{aligned} R_n &= \frac{1}{n!} \left[h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right]^n f(x + \xi h, y + \xi k), \\ &0 < \xi < 1. \end{aligned}$$

Es decir,

$$R_n = O \left[(|h| + |k|)^n \right].$$

cuales el exponente de h es más grande que uno:

$$\begin{aligned} k_2 &= f(x_i + \rho h, y_i + q h f(x_i, y_i)), \\ &= f(x_i, y_i) + \rho h f_x(x_i, y_i) \\ &\quad + q h f(x_i, y_i) f_y(x_i, y_i) + o(h^2). \end{aligned} \quad (3.14)$$

De las Ecuaciones 3.13 y 3.14, la Ecuación 3.12 se convierte en

$$\begin{aligned} y_{i+1} &= y_i + h [a f(x_i, y_i) + b f(x_i, y_i)] \\ &\quad + h^2 [b \rho f_x(x_i, y_i) + b q f(x_i, y_i) f_y(x_i, y_i)] + o(h^3). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Posteriormente, expandiendo la función $y(x)$ alrededor de x_i , usando la serie de Taylor de manera similar a la anterior:

$$\begin{aligned} y(x_i + h) &= y(x_{i+1}) = y(x_i) + h f(x_i, y(x_i)) \\ &\quad + \frac{h^2}{2} f''(x_i, y(x_i)) + \frac{h^3}{3!} f'''(\zeta, y(\zeta)), \\ &\quad \zeta \text{ en } (x_i, x_{i+1}). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Para evaluar derivadas de más alto orden, se puede usar

Si se realiza la expansión para un valor de $n = 3$, se tiene

$$\begin{aligned} f(x + h, y + k) &= f(x, y) + h f_x(x, y) + k f_y(x, y) + \frac{h^2}{2} f_{xx}(x, y) \\ &\quad + h k f_{xy}(x, y) + \frac{k^2}{2} f_{yy}(x, y) + o[(|h| + |k|)^3], \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} f_x &= \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \quad f_y = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}, \quad f_{xx} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2}, \quad f_{xy} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \quad y \\ &\quad f_{yy} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2}. \end{aligned}$$

la regla de la cadena.

$$\frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} \quad (3.17)$$

Por lo tanto, $f'(x_1, y(x_1))$ está dado por

$$f'(x_1, y(x_1)) = f_x(x_1, y(x_1)) + f_y(x_1, y(x_1))f'(x_1, y(x_1)). \quad (3.18)$$

Finalmente, igualando los términos de las potencias de h en las Ecuaciones 3.15 y 3.16 usando la Ecuación 3.18:

$$y(x_1) = y_1 \quad (3.19)$$

$$f(x_1, y(x_1)) = (a + b)f(x_1, y_1) \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [f_x(x_1, y(x_1)) + f_y(x_1, y(x_1))f'(x_1, y(x_1))] \\ = bpf_x(x_1, y_1) + baf_y(x_1, y_1)f'(x_1, y_1). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Suponiendo que $y_1 = y(x_1)$ y que se quiere igualdad de los coeficientes de h^2 para todas las posibles ecuaciones diferenciables $f(x, y)$, se encuentra que $a + b = 1$, $bp = 1/2$, y $bq = 1/2$. Entonces

$$a = 1 - b,$$

$$p = q = \frac{1}{2b} \quad (3.22)$$

Ya que las tres Ecuaciones 3.22 contienen cuatro incógnitas, el sistema está indeterminado, es decir, hay una variable, por decir b , la cual puede ser escogida arbitrariamente. Las dos elecciones comunes son $b = 1/2$ y $b = 1$.

Para $b = 1/2$, $a = 1/2$, $p = 1$, $q = 1$, la Ecuación 3.12 se transforma en

$$y_{1..1} = y_1 + \frac{h}{2} [f(x_1, y_1) + f(x_1 + h, y_1 + hf(x_1, y_1))] \quad (3.23)$$

la cual puede también ser escrita

$$y_{1..1} = y_1 + \frac{h}{2} [f(x_1, y_1) + f(x_{1..1}, \bar{y}_{1..1})]. \quad (3.24)$$

donde

$$\bar{y}_{i+1} = y_i + hf(x_i, y_i). \quad (3.25)$$

El algoritmo de un paso de las Ecuaciones 3.23 y 3.24 es conocido como el *método de Euler mejorado* o el *método de Heun*. Notese que aunque la verdadera derivada en x_{i+1} es $f(x_{i+1}, y(x_{i+1}))$, ésta es aproximada por $f(x_{i+1}, \bar{y}_{i+1})$, ya que $y(x_{i+1})$ es desconocido.

El algoritmo de Euler de la Ecuación 3.25 puede ser visto como una ecuación de *predicción* para $\bar{y}_{i+1}^{(1)}$ (la primera aproximación de y_{i+1}), mientras la Ecuación 3.24 pueden ser considerada ecuación *correctora* para producir una estimación mejorada de y_{i+1} . La Ecuación 3.24 puede ser usada iterativamente para producir una secuencia de valores corregidos de y_{i+1} , $\bar{y}_{i+1}^{(2)}$, $\bar{y}_{i+1}^{(3)}$, ..., $\bar{y}_{i+1}^{(m)}$. En este caso el par de Ecuaciones 3.24 y 3.25 conduce al más simple de los llamados *métodos predictores correctores*.

Para $b = 1$, $a = 0$, $p = 1/2$, $q = 1/2$, la Ecuación 3.12 se transforma en

$$y_{i+1} = y_i + hf \left[x_i + \frac{h}{2}, \bar{y}_{i+1/2} \right], \quad (3.26)$$

donde

$$\bar{y}_{i+1/2} = y_i + \frac{h}{2} f(x_i, y_i). \quad (3.27)$$

El algoritmo de un paso de las Ecuaciones 3.26 y 3.27 es llamado como el *método del polígono mejorado* o el *método de Euler modificado*. Nuevamente el método de Euler es empleado dos veces en la secuencia. Primero, de la Ecuación 3.27, la aproximación para el valor $\bar{y}_{i+1/2}$ es obtenido en el punto medio $x_i + h/2$. Segundo, la Ecuación 3.26 calcula $f(x, y)$ para $x = x_i + h/2$, $y = y_{i+1/2}$, y usa este como la derivada promedio para el procedimiento en el intervalo completo.

Los métodos de Runge-Kutta son desarrollados

similarmenle. Por ejemplo, la función de incremento para el método de tercer orden es

$$\phi = ak_1 + bk_2 + ck_3, \quad (3.28)$$

donde k_1 , k_2 , y k_3 aproximan la derivada de varios puntos en el intervalo de integración $[x_i, x_{i+1}]$. En este caso,

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_i, y_i), \\ k_2 &= f(x_i + \rho h, y_i + \rho h k_1), \\ k_3 &= f(x_i + r h, y_i + s h k_1, (r-s) h k_2). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Los algoritmos Runge-Kutta de tercer orden están dados por

$$y_{i+1} = y_i + h(ak_1 + bk_2 + ck_3). \quad (3.30)$$

Para determinar las constantes a , b , c , ρ , r , y s , se expanden k_2 y k_3 alrededor de (x_i, y_i) en series de Taylor como función de dos variables. La función $y(x)$ es expandida en una serie de Taylor como se hizo anteriormente. Los coeficientes de las potencias de h son igualados para producir una fórmula con un error de truncación local de orden h^4 . Los detalles son esencialmente los mismos como en el desarrollo de los métodos de segundo orden.

Nuevamente hay menos ecuaciones que incógnitas:

$$\begin{aligned} a + b + c &= 1, \\ b\rho + cr &= 1/2, \\ b\rho^3 + cr^3 &= 1/3, \\ c\rho s &= 1/6. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Dos de las constantes a , b , c , ρ , r , y s son arbitrarias. Para un conjunto de constantes, seleccionado por

Kutta, el método de tercer orden es:

$$\begin{aligned}y_{i+1} &= y_i + \frac{h}{6} (k_1 + 4k_2 + k_3) \\k_1 &= f(x_i, y_i), \\k_2 &= f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hk_1), \\k_3 &= f(x_i + h, y_i + 2hk_2 - hk_1).\end{aligned}\tag{3.32}$$

Notese que si $f(x, y)$ es una función de x solamente, entonces la Ecuación 3.32 se reduce a la regla de Simpson.

Todas las formulas de cuarto orden son de la forma

$$\begin{aligned}y_{i+1} &= y_i + \frac{h}{8} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \\k_1 &= f(x_i, y_i), \\k_2 &= f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hk_1), \\k_3 &= f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hk_2), \\k_4 &= f(x_i + h, y_i + hk_3).\end{aligned}\tag{3.33}$$

Nuevamente notese que la Ecuación 3.33 se reduce a la regla de Simpson $f(x, y)$ si es una función de x únicamente. Otro método de cuarto orden, también atribuido a Kutta, es:

$$\begin{aligned}y_{i+1} &= y_i + \frac{h}{8} (k_1 + 3k_2 + 3k_3 + k_4), \\k_1 &= f(x_i, y_i), \\k_2 &= f(x_i + \frac{1}{3}h, y_i + \frac{1}{3}hk_1), \\k_3 &= f(x_i + \frac{2}{3}h, y_i - \frac{1}{3}hk_1 + hk_2), \\k_4 &= f(x_i + h, y_i + hk_3 - hk_2 + hk_1).\end{aligned}\tag{3.34}$$

El método más ampliamente usado de los de cuarto orden (y muy probablemente el método más ampliamente usado para resolver

ecuaciones diferenciales ordinarias también) es uno atribuido a Gill:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6} \left[k_1 + 2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) k_2 + 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) k_3 + k_4 \right],$$

$$k_1 = f(x_i, y_i),$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hk_1\right), \quad (3.35)$$

$$k_3 = f\left[x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)hk_1 + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)hk_2\right],$$

$$k_4 = f\left[x_i + h, y_i - \frac{1}{\sqrt{2}}hk_2 + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)hk_3\right].$$

Las subrutinas de Runge-Kutta en muchas librerías de programas para computadora emplean las constantes de Gill.

3.1.3 ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS SIMULTANEAS

Considere la solución del siguiente sistema de n ecuaciones diferenciales ordinarias simultaneas de primer orden en la variable dependiente y_1, y_2, \dots, y_n :

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n), \\ \frac{dy_2}{dx} &= f_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n), \\ &\vdots \\ \frac{dy_n}{dx} &= f_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n). \end{aligned} \quad (3.36)$$

con condiciones iniciales dadas a un punto común (x_0), esto es,

$$\begin{aligned} y_1(x_0) &= y_{1,0} \\ y_2(x_0) &= y_{2,0} \\ &\vdots \\ y_n(x_0) &= y_{n,0} \end{aligned} \quad (3.37)$$

La solución de tal sistema no es, al menos en principio, más difícil que la solución de una ecuación de primer orden. El algoritmo seleccionado es aplicado a cada una de las n ecuaciones en forma paralela a cada paso.

Ya que una ecuación de alto orden

$$\frac{d^m y}{dx^m} = F\left[x, y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2 y}{dx^2}, \dots, \frac{d^{m-1} y}{dx^{m-1}}\right], \quad (3.38)$$

con condiciones iniciales apropiadas

$$y(x_0), \frac{dy(x_0)}{dx}, \dots, \frac{d^{m-1} y(x_0)}{dx^{m-1}}, \quad (3.39)$$

siempre puede ser escrita como un sistema de ecuaciones de primer orden de la forma de la Ecuación 3.36, también varios métodos numéricos pueden ser aplicados indirectamente para resolver problemas de valor inicial de alto orden. Los problemas de valor inicial que involucran sistemas de ecuaciones de ordenes variados, pueden también ser reducidos a la forma de la Ecuación 3.36 en la mayoría de los casos.

Las formulas correspondientes al método de Runge-Kutta para un sistema de n ecuaciones diferenciales se deduce a partir de la Ecuación 3.33, haciendo para ello $k_1 = \lambda k_1$, $k_2 = \lambda k_2$, $k_3 = \lambda k_3$ y $k_4 = \lambda k_4$.

$$\begin{aligned}
y_{i+1,m} &= y_{i,m} + \frac{1}{6} (k_{1,m} + 2k_{2,m} + 2k_{3,m} + k_{4,m}), \\
k_{1,m} &= hf_m(x_i, y_{i,1}, y_{i,2}, y_{i,3}, \dots, y_{i,n}), \\
k_{2,m} &= hf_m\left[x_i + \frac{h}{2}, y_{i,1} + \frac{k_{1,1}}{2}, y_{i,2} + \frac{k_{1,2}}{2}, \dots, y_{i,n} + \frac{k_{1,n}}{2}\right], \\
k_{3,m} &= hf_m\left[x_i + \frac{h}{2}, y_{i,1} + \frac{k_{2,1}}{2}, y_{i,2} + \frac{k_{2,2}}{2}, \dots, y_{i,n} + \frac{k_{2,n}}{2}\right], \\
k_{4,m} &= hf_m(x_i + h, y_{i,1} + k_{3,1}, y_{i,2} + k_{3,2}, \dots, y_{i,n} + k_{3,n}), \\
m &= 1, 2, 3, \dots, n. \qquad (3.40)
\end{aligned}$$

La Ecuación 3.40 debe ser resuelta para cada paso de integración $i+1$, a partir de los resultados obtenidos en el paso

CAPITULO 4

**SOLUCION DE ECUACIONES
DIFERENCIALES PARCIALES
POR EL METODO DE
DIFERENCIAS FINITAS**

4.1 ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES

Las ecuaciones que modelan fenómenos físicos tienen diferentes características dependiendo de como se ha modelado la evolución en el tiempo y la influencia de las condiciones a la frontera. Cuando nos enfrentamos con un modelo expresado en la forma de una ecuación diferencial, el análisis de ésta debe decidir que tipo de ecuación será resuelta y por lo tanto los métodos que son convenientes utilizar.

Existen ciertas clases de ecuaciones diferenciales parciales de interés para científicos e ingenieros, éstas sirven frecuentemente como modelos matemáticos para describir un fenómeno. Estos fenómenos ocurren en un medio vacío, sólido, líquido o gaseoso, sobre una región de espacio que se encuentra limitada. Algunas de las áreas que generan este tipo de ecuaciones son: transferencia de calor, mecánica de fluidos, electrostática, electromagnetismo, acústica, y transferencia de masa.

En la mayoría de los casos las variables espaciales, y muchas veces el tiempo, surgen como variables independientes, mientras las variables dependientes del problema, pueden ser tanto el flujo como el potencial.

Las ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden, son frecuentemente referidas a alguno de los siguientes tipos: elíptico, hiperbólico y parabólico. Tal clasificación es posible si la ecuación ha sido reducida, por una adecuada transformación de las variables independientes, a la forma

$$\sum_{i=1}^n A_i \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^n B_i \frac{\partial u}{\partial x_i} + Cu + D = 0 \quad (4.1)$$

en la cual los coeficientes A_i , evaluados en el punto (x_1, x_2, \dots, x_n) , pueden ser 1, -1, o cero. Aquí, u es la variable dependiente, y las x_i son las variables independientes. Note la ausencia de derivadas mezcladas $\partial^2 u / \partial x_i \partial x_j$, ($i \neq j$) dentro de esta forma. Las siguientes posibilidades son de principal

interés:

1. Si todas las A_i son diferentes de cero y tienen el mismo signo, la ecuación diferencial parcial es de tipo elíptico.
2. Si todas las A_i son diferentes de cero y tienen el mismo signo, con una excepción, la ecuación es de tipo hiperbólico.
3. Si una A_i es cero (A_k , por ejemplo) y las restantes A_i son diferentes de cero y del mismo signo, y el coeficiente B_k de $\partial u / \partial x_k$ es diferente de cero, la ecuación diferencial parcial es del tipo parabólico.

Ya que los coeficientes A_i , B_i , C y D son funciones de las variables independientes x_1, x_2, \dots, x_n , la clasificación de una ecuación diferencial parcial puede variar de acuerdo al punto en particular que sea considerado en el espacio (x_1, x_2, \dots, x_n) . Frecuentemente, una de las variables independientes será el tiempo t y las restantes (tres para nuestro propósito) serán las coordenadas de distancia o variables espaciales x, y y z .

Por ejemplo se puede observar que las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4 son del tipo elíptico, hiperbólico y parabólico, respectivamente.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\partial u}{\partial t} \quad (4.4)$$

En los últimos años, han sido desarrolladas algunas aproximaciones para la obtención de algoritmos computacionales adecuados para el tratamiento de ecuaciones diferenciales parciales. Los más ampliamente usados son el método de

diferencias finitas y el método de elemento finito. El propósito de ambos métodos, es reducir un problema continuo en un modelo matemático discreto, conveniente para resolverlo por computadora. Entre las varias estrategias los métodos de diferencias finitas y el de elemento finito, son tal vez, los más generales y por lo tanto los más populares. El método de diferencias finitas, desarrollado originalmente por matemáticos, es un procedimiento muy general y puede ser usado directamente si se dispone de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el sistema físico. Las bases del método son fáciles de aprender.

4.1.1 PROBLEMAS DE VALOR INICIAL

Los problemas de valor inicial se presentan en varias ramas de la física e ingeniería como por ejemplo flujo de calor, difusión, dinámica de fluidos, dinámica de flujos magnéticos, teoría electromagnética, mecánica de ondas, transferencia radioactiva y transporte de neutrones. En estos problemas se supone que existe un régimen no permanente, por lo tanto, en las ecuaciones que describen estos fenómenos una de las variables independientes, comúnmente llamada t , tiene un comportamiento en el tiempo. Esta clase de problemas tienen condiciones especificadas a $t = t_0$ (que es la condición inicial) y existe una solución para $t \geq t_0$, por lo tanto este tipo de problemas son llamados *problemas de valor inicial*. Los problemas de valor inicial existen en los tipos parabólico e hiperbólico.

4.2 APROXIMACION DE DERIVADAS POR DIFERENCIAS FINITAS

El objetivo básico del método de diferencias finitas es representar la continuidad del espacio y del tiempo como un conjunto de puntos discretos. Una aproximación de la ecuación diferencial por medio de una ecuación algebraica separada es deducida para cada uno de estos puntos. La solución de la ecuación diferencial parcial se encuentra resolviendo estas ecuaciones algebraicas. Por consiguiente, el primer paso en la obtención de estas ecuaciones algebraicas es definir un conjunto

de puntos espaciados discretamente.

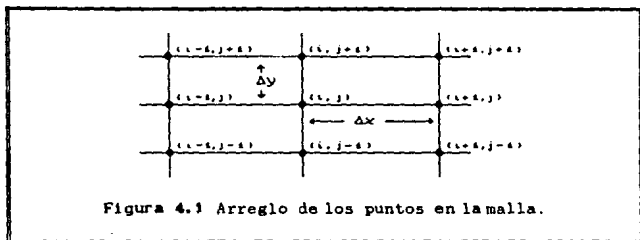
Por lo tanto, cuando es usada una técnica de diferencias finitas para resolver una ecuación diferencial parcial (además de sus condiciones iniciales y a la frontera), debe establecerse una red de puntos en la región de interés ocupada por las variables independientes. Para determinar la representación discreta de las derivadas, es importante recordar que éstas representan velocidades de cambio. Por lo tanto, una aproximación por diferencias para una derivada, usa la información proporcionada por los puntos vecinos de una malla. Esta malla es una representación gráfica en donde las intersecciones de las líneas que la forman, son puntos que dan la solución discreta de la ecuación diferencial parcial. Esto se logra con el uso de expansiones por series de Taylor.

Supongase que se tienen dos coordenadas de distancia, x y y , y la coordenada tiempo t como variables independientes y la respectiva malla de espaciamentos Δx , Δy y Δt . Los subíndices i , j y n pueden ser usados para denotar que los puntos espaciados tienen coordenadas $(i\Delta x, j\Delta y, n\Delta t)$, también llamado punto (i, j, n) de la malla. Sea $u = u(x, y, t)$ la solución exacta de la ecuación diferencial parcial, y sean $u_{i,j,n}$ sus aproximaciones a ser determinadas a cada punto de la malla por el método de diferencias finitas. También se usa para denotar la solución exacta $u(i\Delta x, j\Delta y, n\Delta t)$ en un punto (i, j, n) de la malla en particular.

Las derivadas parciales de la ecuación diferencial parcial original, son aproximadas por expresiones adecuadas de diferencias finitas que involucran los términos Δx , Δy , Δt y $u_{i,j,n}$. Este procedimiento origina un sistema de ecuaciones algebraicas para $u_{i,j,n}$, cuyos valores pueden ser determinados. Haciendo los espaciamientos de la malla lo suficientemente pequeños, se asegura que $u_{i,j,n}$ será una aproximación lo suficientemente cercana a $u_{i,j,n}$ en cualquier punto (i, j, n) de la malla.

Supongase por simplicidad que $u = u(x, y)$. Considerese que u posee un número suficiente de derivadas parciales, entonces

los valores de u en los dos puntos (x,y) y $(x+h,y+k)$ son relacionados por una expansión de Taylor¹. El punto en el espacio $(\Delta x, \Delta y)$, llamado también punto (i,j) , está rodeado por los puntos de la malla vecinos mostrados en la Figura 4.1.



Expandiendo en series de Taylor alrededor del valor central $u_{i,j}$ para $u_{i-1,j}$ con $h = -\Delta x$ y $k = 0$, y para $u_{i+1,j}$ con $h = \Delta x$ y $k = 0$, se obtiene

$$u_{i-1,j} = u_{i,j} - \Delta x u_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} u_{xx} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} u_{xxx} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} u_{xxxx} - \dots \quad (4.5)$$

$$u_{i+1,j} = u_{i,j} + \Delta x u_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} u_{xx} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} u_{xxx} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} u_{xxxx} + \dots \quad (4.6)$$

donde $u_x = \partial u / \partial x$, $u_{xx} = \partial^2 u / \partial x^2$, etc. y todas las derivadas son evaluadas en el punto (i,j) de la malla. Tomando estas ecuaciones y sumandolas o restandolas una de otra se obtienen las fórmulas de diferencias finitas para las derivadas de primer orden y segundo orden en el punto (i,j) .

NOTA 1.

Ver la expansión de Taylor para dos variables en la NOTA 2 del Capítulo 3, Integración Numérica de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias, páginas 58 y 59.

Despejando de la Ecuación 4.5 $\partial u / \partial x$ y haciendo

$$O[\Delta x] = \frac{\Delta x}{2!} u_{xx} - \frac{(\Delta x)^2}{3!} u_{xxx} + \frac{(\Delta x)^3}{4!} u_{xxxx} - \dots \quad (4.7)$$

se obtiene:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O[\Delta x] \quad (4.8)$$

Procediendo de manera similar, a partir de la Ecuación 4.6 se obtiene:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O[\Delta x] \quad (4.9)$$

Restando la Ecuación 4.5 de 4.6, despejando $\partial u / \partial x$ y haciendo $O[(\Delta x)^2] = (\Delta x)^2 u_{xxx} / 3! + \dots$, se obtiene:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} + O[(\Delta x)^2] \quad (4.10)$$

Las Ecuaciones 4.8, 4.9 y 4.10, son conocidas como diferencias hacia atrás, hacia adelante y central, respectivamente.

Sumando las Ecuaciones 4.5 y 4.6, despejando $\partial^2 u / \partial x^2$ y definiendo $O[(\Delta x)^2] = -(2(\Delta x)^2 u_{xxx} / 4! + \dots)$, se obtiene:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + u_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} + O[(\Delta x)^2] \quad (4.11)$$

Formas similares pueden ser deducidas para $\partial u / \partial y$ y para $\partial^2 u / \partial y^2$.

Usando nuevamente la expansión de Taylor para dos variables, para $u_{i+1,j+k}$ con $h = \Delta x$ y $k = \Delta y$; para $u_{i-1,j+k}$ con $h = -\Delta x$ y $k = \Delta y$; para $u_{i+1,j-k}$ con $h = \Delta x$ y $k = -\Delta y$; para $u_{i-1,j-k}$ con $h = -\Delta x$ y $k = -\Delta y$. Sumando y restando adecuadamente las expansiones resultantes se puede llegar a la siguiente

expresión:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{u_{i+1, j+1} - u_{i-1, j+1} - u_{i+1, j-1} + u_{i-1, j-1}}{\Delta x \Delta y} + \mathcal{O}[(\Delta x + \Delta y)^2]. \quad (4.12)$$

Para una malla cuadrada ($\Delta x = \Delta y$), se tiene la siguiente aproximación para el Laplaciano en dos dimensiones

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} &= \frac{1}{3(\Delta x)^2} \left\{ u_{i-1, j+1} + u_{i, j+1} + u_{i+1, j+1} \right. \\ &\quad + u_{i-1, j} - 8u_{i, j} + u_{i+1, j} \\ &\quad \left. + u_{i-1, j-1} + u_{i, j-1} + u_{i+1, j-1} \right\} \\ &\quad + \mathcal{O}[(\Delta x)^2] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Si se resuelve para $u_{xx} + u_{yy} = 0$, entonces se puede usar la siguiente fórmula con el error que indica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} &= \frac{1}{6(\Delta x)^2} \left\{ u_{i-1, j+1} + 4u_{i, j+1} + u_{i+1, j+1} \right. \\ &\quad + 4u_{i-1, j} - 20u_{i, j} + 4u_{i+1, j} \\ &\quad \left. + u_{i-1, j-1} + 4u_{i, j-1} + u_{i+1, j-1} \right\} \\ &\quad + \mathcal{O}[(\Delta x)^4]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

4.2.1 FORMA EXPLICITA DE LA ECUACION DE DIFERENCIAS

Tomando una ecuación de tipo parabólico que pueda describir el flujo de calor en una sola dimensión; y si se denota como x a la coordenada de la longitud de una barra delgada en la cual el calor puede fluir, y si $u = u(x,t)$ denota la temperatura en la posición x al tiempo t , entonces las temperaturas satisfacen la ecuación diferencial

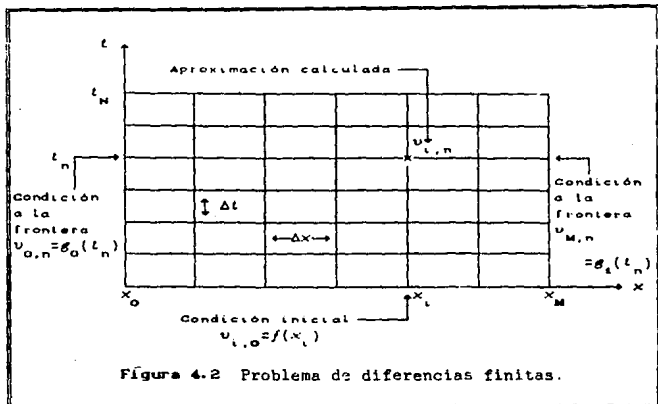
$$\alpha \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (4.15)$$

donde k es la conductividad térmica del material y α es la capacidad calorífica por unidad de volumen. Por simplicidad tanto k como α se consideran constantes. En el caso más general éstas pueden ser consideradas como funciones de x , o de x y t , o de x , t y u , y de las derivadas de mayor orden de u . En medios anisotrópicos con más dimensiones consideradas, k y α dependen de la dirección del flujo y serán representadas por tensores. Sin embargo, se considerará un medio homogéneo e isotrópico, así que k y α son constantes y $k/\alpha = c > 0$. Para complementar la Ecuación 4.15, se tienen las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} u(x,0) &= f(x), & 0 \leq x \leq L, \\ u(0,t) &= g_0(t), & 0 < t \leq T, \\ u(L,t) &= g_L(t), & 0 < t \leq T, \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde $f(x)$ es la condición inicial, y $g_0(t)$ y $g_L(t)$ son las condiciones a la frontera.

El primer paso para la obtención de la ecuación de diferencias finitas para la Ecuación 4.15 es establecer una malla de puntos en la región $0 \leq x \leq L$, $0 \leq t \leq T$, como se muestra en la Figura 4.2, con puntos espaciados a $\Delta x = L/H$ y $\Delta t = T/N$, donde H y N son números enteros arbitrarios.



Para cualquier punto en la malla (i,n) , que no sea $i = 0$, $i = M$, o $n = 0$, se puede encontrar una expresión de diferencias para aproximar cada una de las derivadas. Así para el término de $\partial^2 u / \partial x^2$ se puede usar la aproximación sugerida por la Ecuación 4.11 y para $\partial u / \partial t$ se puede usar la expresión equivalente para t , sugerida por la Ecuación 4.9. Por consiguiente la Ecuación 4.15 queda como

$$\sigma \left[\frac{u_{i-1,n} - 2u_{i,n} + u_{i+1,n}}{(\Delta x)^2} \right] = \frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t}, \quad (4.17)$$

donde u representa un valor aproximado de u en el punto correspondiente. Definiendo λ como

$$\lambda = \frac{\sigma \Delta t}{(\Delta x)^2}, \quad (4.18)$$

se tiene

$$u_{i,n+1} = \lambda u_{i-1,n} + (1 - 2\lambda)u_{i,n} + \lambda u_{i+1,n} \quad (4.19)$$

En la Figura 4.3 se indica con cruces aquellos puntos de la malla involucrados en el tiempo y en el espacio.

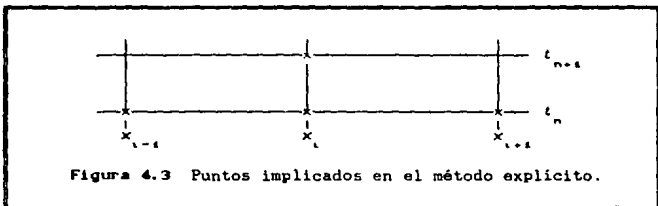


Figura 4.3 Puntos implicados en el método explícito.

Si se conocen todos los valores de $u_{i,n}$ en el nivel de tiempo t_n , entonces la Ecuación 4.19 permite calcular $u_{i,n+1}$ de manera directa (es decir, de manera *explícita*) al nivel de tiempo t_{n+1} para $1 \leq i \leq M - 1$. Para los puntos en las fronteras $i = 0$, e $i = M$, se tienen

$$\begin{aligned} u_{0,n+1} &= g_0(t_{n+1}), \\ u_{M,n+1} &= g_M(t_{n+1}). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Ya que los valores iniciales de v están dados a $t = 0$ por

$$v_{i,0} = f(x_i), \quad (4.21)$$

los valores de v pueden ser obtenidos en todos los puntos de la malla por aplicaciones repetidas de las Ecuaciones 4.19 y 4.20; se deben calcular todos los valores de v en cualquier nivel de tiempo antes de avanzar al próximo paso de tiempo.

El método explícito de diferencias finitas converge cuando Δx y Δy tienden a cero y cuando $0 < \lambda \leq 1/2$, con lo cual, se supone que el procedimiento computacional dará un resultado

exacto. Esto no es del todo cierto, ya que se tendrá un error por redondeo de los dígitos retenidos por la computadora.

4.2.2 FORMA IMPLICITA DE LA ECUACION DE DIFERENCIAS

En el método explícito se vió que $v_{i,n}$ depende solamente de $v_{i-1,n-1}$, $v_{i,n-1}$, $v_{i+1,n-1}$. Como se puede ver en la Figura 4.4, sólo aquellos valores de v que caen dentro de la pirámide de cruces pueden tener influencia en los valores de $v_{i,n}$, sin embargo, se sabe que la solución $u(x,y)$ de la ecuación diferencial parcial depende de todos los puntos.

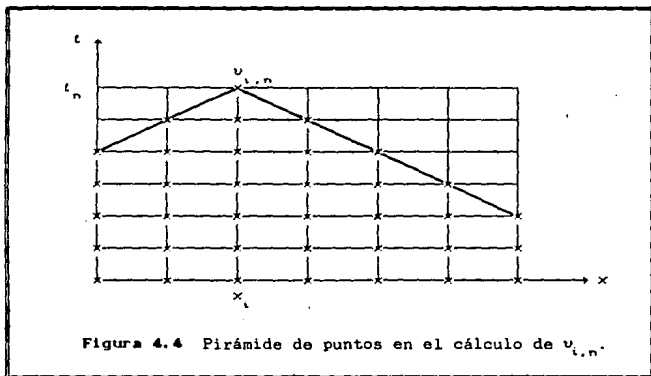


Figura 4.4 Pirámide de puntos en el cálculo de $v_{i,n}$.

Además la restricción $0 \leq \sigma \Delta t / (\Delta x)^2 \leq 1/2$ representa un requerimiento indeseable en el incremento del tiempo que será usado. Para problemas que se extienden sobre grandes valores de tiempo, este puede representar una excesiva cantidad de cálculos.

El método implícito supera estas dos dificultades a costa de un procedimiento de cálculo más complicado. Este consiste en representar v_{xx} por una forma de diferencias finitas evaluada a t_{n+1} en lugar de t_n como en el caso del método

explícito. Para la Ecuaciones 4.15 y 4.16 se tiene con el método implícito la ecuación

$$\sigma \left[\frac{v_{i-1,n+1} - 2v_{i,n+1} + v_{i+1,n+1}}{(\Delta x)^2} \right] = \frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t} \quad (4.22)$$

La relación que existe entre los valores v de la siguiente ecuación

$$v_{i,n} = -\lambda v_{i-1,n+1} + (1 + 2\lambda)v_{i,n+1} - \lambda v_{i+1,n+1} \quad (4.23)$$

y sus respectivos puntos se muestran en la malla espacio-tiempo de la Figura 4.5:

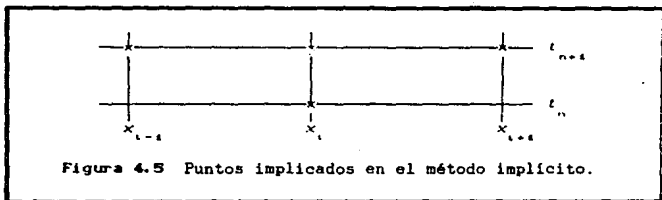


Figura 4.5 Puntos implicados en el método implícito.

Las condiciones iniciales y a la frontera del método implícito son:

$$\begin{aligned} v_{0,n+1} &= g_0(t_{n+1}), \\ v_{M,n+1} &= g_1(t_{n+1}), \\ v_{i,0} &= f(x_i), \end{aligned} \quad (4.24)$$

En todo nivel de tiempo, la Ecuación 4.23 será escrita una vez por cada punto i , donde $1 \leq i \leq M - 1$, resultando un sistema de $M - 1$ ecuaciones simultaneas con $M - 1$ incognitas en $v_{i,n+1}$.

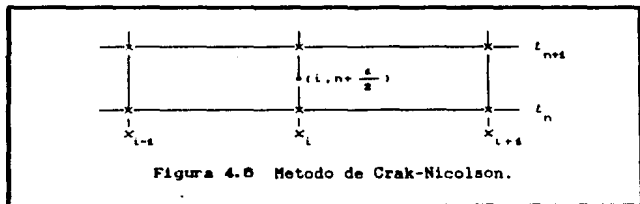
El método implícito converge a la solución de la ecuación diferencial parcial cuando $\Delta t \rightarrow 0$ y $\Delta x \rightarrow 0$, despreciando el valor de la relación λ .

4.2.3 OTROS METODOS DE DIFERENCIAS FINITAS

Se puede demostrar que la Ecuación 4.23 es estable bajo cualquier circunstancia. Es decir, el tamaño de Δt puede ser escogido independientemente del valor de Δx . Tanto el método explícito e implícito tienen un error de discretización de $O[\Delta t + (\Delta x)^2]$. Ahora se desarrollará un método de diferencias finitas que reduce el error por el incremento del tiempo de $O[(\Delta x)]$ a $O[(\Delta x)^2]$.

Recordando que la Ecuación 4.10 da una aproximación para $\partial u / \partial t$ con $O[(\Delta x)^2]$. Por lo tanto se puede escribir la siguiente ecuación para la derivada $\partial u / \partial t$ en el punto medio $(i, n+1/2)$ que se ilustra en la Figura 4.6:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} \quad (4.25)$$



Se puede calcular una aproximación de la segunda derivada $\partial^2 u / \partial x^2$ en el punto $(i, n+1/2)$ escribiendola como una ponderación de las aproximaciones por diferencias finitas para la segunda derivada calculadas en los puntos $(i, n+1)$ y (i, n) , dando la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \theta \left[\frac{u_{i-1,n+1} - 2u_{i,n+1} + u_{i+1,n+1}}{(\Delta x)^2} \right] + (1 - \theta) \left[\frac{u_{i-1,n} - 2u_{i,n} + u_{i+1,n}}{(\Delta x)^2} \right], \quad (4.26)$$

donde θ toma cualquier valor dentro del rango $0 \leq \theta \leq 1$.

Para el Método de Crank-Nicolson, θ es definido como $1/2$ y sustituyendo las Ecuaciones 4.25 y 4.26 en la Ecuación 4.15 se tiene

$$\alpha \left[\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} \right] = \frac{\lambda}{2} \left[\frac{u_{i-1,n} - 2u_{i,n} + u_{i+1,n}}{(\Delta x)^2} + \frac{u_{i-1,n+1} - 2u_{i,n+1} + u_{i+1,n+1}}{(\Delta x)^2} \right]. \quad (4.27)$$

Se puede demostrar que el Método de Crank-Nicolson es estable para todos los valores de la relación λ , y que converge con un error de discretización $\mathcal{O}[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^2]$. El cálculo por este método es ligeramente más complicado que el método implícito. Rearreglando la Ecuación 4.27, se obtiene:

$$-\lambda u_{i-1,n+1} + 2(1 + \lambda)u_{i,n+1} - \lambda u_{i+1,n+1} = \lambda u_{i-1,n} + 2(1 - \lambda)u_{i,n} + \lambda u_{i+1,n}, \quad (4.28)$$

la cual se resuelve de manera muy similar al del método implícito.

Por otro lado, si se usa el valor de $\theta = (6\lambda - 1)/(12\lambda)$, entonces el error de discretización se convierte en $\mathcal{O}[(\Delta x)^4]$, y si además $\lambda = 1/\sqrt{20}$, el error es reducido a $\mathcal{O}[(\Delta x)^6]$.

Un gran número de métodos para el tratamiento de la ecuación parabólica dada por la Ecuación 4.15 han sido desarrollados.

Definiendo un operador para las diferencias finitas de

la segunda derivada con respecto a la variable x como sigue

$$\delta_x^2 u_{i,n} = u_{i-1,n} - 2u_{i,n} + u_{i+1,n} \quad (4.29)$$

entonces para la derivada $\partial^2 u / \partial x^2$ evaluada en el punto (i,n) se tiene

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\delta_x^2 u_{i,n}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}[(\Delta x)^2] \quad (4.30)$$

Algunos de los más importantes métodos de solución se dan en la Tabla 4.1.


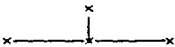
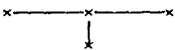
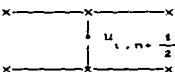
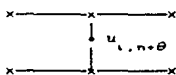
Tabla 4.1 Aproximaciones por diferencias finitas para $\frac{\partial u}{\partial t} = \sigma \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$, donde $\sigma = \text{constante} > 0$.	
<p>1. Método explícito</p> 	$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} = \sigma \frac{\delta_x^2 u_{i,n}}{(\Delta x)^2}$ $e = \mathcal{O}[\Delta t + (\Delta x)^2]$ <p>Estable si $\sigma \Delta t / (\Delta x)^2 \leq \frac{1}{2}$ cuando $\Delta t \rightarrow 0$ y $\Delta x \rightarrow 0$.</p>
<p>2. Método explícito especial</p> 	<p>La misma formula que en el caso 1, pero con $\sigma \Delta t / (\Delta x)^2 = \frac{1}{\sigma}$</p> $e = \mathcal{O}[(\Delta t)^2] = [(\Delta x)]$ <p>Estable.</p>
<p>3. Método de Laasonen</p> 	$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} = \sigma \frac{\delta_x^2 u_{i,n+1}}{(\Delta x)^2}$ $e = \mathcal{O}[\Delta t + (\Delta x)^2]$ <p>Método implícito, estable siempre.</p>
<p>4. Método de Crank-Nicolson</p> 	$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} = \sigma \frac{\delta_x^2 u_{i,n} + \delta_x^2 u_{i,n+1}}{2(\Delta x)^2}$ $e = \mathcal{O}[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^2]$ <p>Método implícito, estable siempre.</p>

Tabla 4.1 (Continuación)

5. Método general



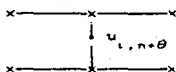
$$\frac{v_{i,n+\theta} - v_{i,n}}{\Delta t} = \sigma \left[\frac{\theta \delta_x^2 u_{i,n+\theta} + (1-\theta) \delta_x^2 u_{i,n}}{(\Delta x)^2} \right]$$

donde $\theta = \text{constante}$, $0 \leq \theta \leq 1$.

$$e = O[\Delta t + (\Delta x)^2]$$

Siempre estable, los métodos 1 a 4 son casos especiales.

6.



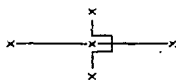
El mismo que el 5, pero con

$$\theta = \frac{1}{2} - (\Delta x)^2 / 12\sigma(\Delta t).$$

$$e = O[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^4]$$

Estable.

7. Método inestable



$$\frac{v_{i,n+1} - v_{i,n-1}}{2 \Delta t} = \sigma \frac{\delta_x^2 u_{i,n}}{(\Delta x)^2}$$

Inestable, evitese plantearse.

8. Método de DuFort-Frankel



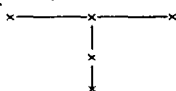
$$\frac{v_{i,n+1} - v_{i,n-1}}{2 \Delta t} = \sigma \frac{v_{i-1,n} - v_{i,n-1} - v_{i,n+1} + v_{i+1,n}}{(\Delta x)^2}$$

donde $\Delta t / \Delta x$, Δt , $\Delta x \rightarrow 0$.

$$e = O[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^2 + (\Delta t / \Delta x)^2]$$

Explícito, siempre estable.

9.



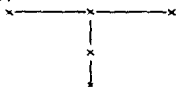
$$\frac{3}{2} \frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t} - \frac{1}{2} \frac{v_{i,n} - v_{i,n-1}}{\Delta t} = \sigma \frac{\delta_x^2 u_{i,n-1}}{(\Delta x)^2}$$

$$e = O[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^4]$$

Siempre estable.

Tabla 4.1 (Continuación)

10.



$$(1-\theta) \frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t} - \theta \frac{v_{i,n} - v_{i,n-1}}{\Delta t} = \sigma \frac{\delta_{xx}^2 u_{i,n+1}}{(\Delta x)^2}$$

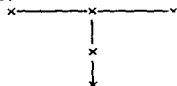
donde $\theta = \text{constante}$, $\theta \geq 0$;

$$\sigma \Delta t / (\Delta x)^2 = \text{constante.}$$

$$e = O[\Delta t + (\Delta x)^4]$$

Siempre estable, los métodos 3 y 9 son casos especiales.

11.



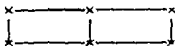
El mismo que 10 pero con

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{(\Delta x)^2}{12\sigma(\Delta t)}$$

$$e = O[(\Delta t)^2] = O[(\Delta x)^2]$$

Siempre estable.

12.



$$\frac{1}{12} \frac{v_{i-1,n+1} - v_{i-1,n}}{\Delta t}$$

$$+ \frac{5}{6} \frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t}$$

$$+ \frac{1}{12} \frac{v_{i+1,n+1} - v_{i+1,n}}{\Delta t}$$

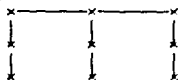
$$= \sigma \frac{\delta_{xx}^2 u_{i,n} + \delta_{xx}^2 u_{i,n+1}}{2(\Delta x)^2}$$

$$e = O[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^4]$$

Siempre estable.

Tabla 4.1 (Continuación)

13.



$$\frac{1}{12} \frac{\frac{1}{2} v_{i-1, n-1} - 2v_{i-1, n} + \frac{3}{2} v_{i-1, n+1}}{\Delta t}$$

$$+ \frac{5}{6} \frac{\frac{1}{2} v_{i, n-1} - 2v_{i, n} + \frac{3}{2} v_{i, n+1}}{\Delta t} +$$

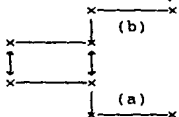
$$\frac{1}{12} \frac{\frac{1}{2} v_{i+1, n-1} - 2v_{i+1, n} + \frac{3}{2} v_{i+1, n+1}}{\Delta t}$$

$$= \sigma \frac{\delta_x^2 u_{i, n+1}}{(\Delta x)^2}$$

$$e = \mathcal{O}[(\Delta t)^2 + (\Delta x)^4]$$

Siempre estable.

14. Método de Saul'yev



$$(a) \frac{v_{i, n+1} - v_{i, n}}{\Delta t}$$

$$= \sigma \frac{v_{i-1, n+1} - v_{i, n+1} - v_{i, n} + v_{i+1, n}}{(\Delta x)^2}$$

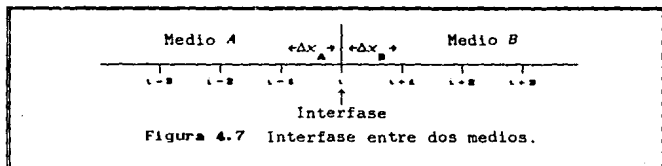
$$(b) \frac{v_{i, n+2} - v_{i, n+1}}{\Delta t}$$

$$= \sigma \frac{v_{i-1, n+1} - v_{i, n+1} - v_{i, n+2} + v_{i+1, n+2}}{(\Delta x)^2}$$

Procedimiento explícito de dirección alternada, es repetido para pares sucesivos de pasos de tiempo.

4.3 APROXIMACION DE DIFERENCIAS FINITAS EN UNA INTERFASE

Considérese un problema de conducción de calor en una sola dirección a régimen no permanente, el cual involucra dos medios de diferentes sustancias *A* y *B*, las cuales están en contacto, como se muestra en la Figura 4.7.



Se desea obtener la aproximación por diferencias finitas para la temperatura en el punto *i* en la interfase entre *A* y *B*. Si los espaciamientos son Δx_A y Δx_B , entonces la nueva temperatura es $u_{i,n+1}$ después de un incremento de tiempo Δt , la cual será calculada de forma implícita. El siguiente procedimiento está basado en la continuidad de flujo de calor en la interfase. Considere que el medio *A* y *B* tienen difusividades térmicas α_A y α_B dadas por las ecuaciones

$$\alpha_A = \frac{k_A}{\rho_A c_{p_A}}, \quad (4.31)$$

$$\alpha_B = \frac{k_B}{\rho_B c_{p_B}}, \quad (4.32)$$

donde k_A y k_B son las conductividades térmicas de cada uno de los medios, ρ_A y ρ_B son las densidades, y donde c_{p_A} y c_{p_B} son el calor específico de cada uno de los medios.

Medio A. Suponiendo adicionalmente que en el medio *A* se lleva a cabo una reacción química, entonces dicha reacción contribuirá en un aumento o disminución de la temperatura cuando la reacción sea exotérmica o endotérmica, respectivamente. El término β que toma en cuenta el calor de reacción en el medio *A*

estará dado por

$$\beta = \frac{(\Delta H_r) r}{\rho_A C \rho_A} \quad (4.33)$$

donde ΔH es el calor de reacción y r es la velocidad de reacción.

Por lo tanto, la ecuación que resulta de un balance de energía en el medio A es la siguiente:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha_A \frac{\partial^2 u}{\partial x_A^2} + \beta \quad (4.34)$$

Obteniendo una expresión similar a la Ecuación 4.9 para el tiempo t se puede aproximar $\partial u / \partial t$ con

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} \quad (4.35)$$

Usando la expansión hacia atrás dada por la Ecuación 4.5 en el punto (i,n) hasta la segunda derivada se tiene

$$u_{i-1,n} = u_{i,n} - \Delta x_A \frac{\partial u}{\partial x_A} + \frac{(\Delta x_A)^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x_A^2} + \mathcal{O}[(\Delta x)^3] \quad (4.36)$$

y de esta se despeja $\partial^2 u / \partial x_A^2$ para obtener su aproximación

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_A^2} \approx \frac{2}{(\Delta x_A)^2} \left[u_{i-1,n} - u_{i,n} + \Delta x_A \frac{\partial u}{\partial x_A} \right] \quad (4.37)$$

Posteriormente se sustituyen las Ecuaciones 4.35 y 4.37 en la Ecuación 4.34 para obtener

$$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} = \frac{2\alpha_A}{(\Delta x_A)^2} \left[u_{i-1,n} - u_{i,n} + \Delta x_A \frac{\partial u}{\partial x_A} \right] + \beta \quad (4.38)$$

y por último despejando $\partial u / \partial x_A$ se tiene

$$\frac{\partial u}{\partial x_A} \approx \frac{\Delta x_A}{2\alpha_A} \left[\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} - \beta \right] + \frac{u_{i,n} - u_{i-1,n}}{\Delta x_A} \quad (4.39)$$

donde ésta es otra ecuación que aproxima $\partial u / \partial x_A$ en el medio A y que toma en cuenta el valor de $\partial u / \partial t$.

Medio B. Para el medio B, de un balance de energía se obtiene

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha_B \frac{\partial^2 u}{\partial x_B^2} \quad (4.40)$$

Procediendo de manera similar que en el medio A, excepto que en vez de usar la Ecuación 4.5 para aproximar $\partial^2 u / \partial x_B^2$ se usa la Ecuación 4.6, la cual es una expansión hacia adelante, queda la aproximación de la siguiente manera

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_B^2} \approx \frac{2}{(\Delta x_B)^2} \left[u_{i+1,n} - u_{i,n} - \Delta x_B \frac{\partial u}{\partial x_B} \right] \quad (4.41)$$

Sustituyendo la Ecuación 4.35 y 4.41 en la Ecuación 4.40 se tiene

$$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{\Delta t} = \frac{2\alpha_B}{(\Delta x_B)^2} \left[u_{i+1,n} - u_{i,n} - \Delta x_B \frac{\partial u}{\partial x_B} \right] \quad (4.42)$$

y despejando $\partial u / \partial x_B$ se tiene

$$\frac{\partial u}{\partial x_B} \approx \frac{\Delta x_B}{2\alpha_B} \left[\frac{u_{i,n} - u_{i,n+1}}{\Delta t} \right] + \frac{u_{i+1,n} - u_{i,n}}{\Delta x_B} \quad (4.43)$$

donde ésta es otra ecuación que aproxima $\partial u / \partial x_B$ en el medio B y que toma en cuenta el valor de $\partial u / \partial t$.

En la interfase del medio A y del B el flujo de calor debe ser continuo, por lo que se cumple la siguiente condición:

$$-k_A \frac{\partial u}{\partial x_A} = -k_B \frac{\partial u}{\partial x_B} \quad (4.44)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 4.39 y 4.43 en la Ecuación 4.44 resulta

$$\begin{aligned}
 & -k_A \left[\frac{\Delta x_A}{2\alpha_A} \left(\frac{v_{l,n+1} - v_{l,n}}{\Delta t} - \beta \right) + \frac{v_{l,n} - v_{l-1,n}}{\Delta x_A} \right] \\
 & = -k_B \left[\frac{\Delta x_B}{2\alpha_B} \left(\frac{v_{l,n} - v_{l,n+1}}{\Delta t} \right) + \frac{v_{l+1,n} - v_{l,n}}{\Delta x_B} \right]. \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

y despejando $v_{l,n+1}$ se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 v_{l,n+1} & = \left\{ v_{l-1,n} \left[\frac{k_A}{\Delta x_A} \right] + v_{l,n} \left[\frac{1}{2\Delta t} \left(\frac{\Delta x_A k_A}{\alpha_A} + \frac{\Delta x_B k_B}{\alpha_B} \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{k_A}{\Delta x_A} - \frac{k_B}{\Delta x_B} \right] + v_{l+1,n} \left[\frac{k_B}{\Delta x_B} \right] + \frac{\Delta x_A k_A \beta}{2\alpha_A} \right\} \\
 & + \left\{ \frac{1}{2\Delta t} \left[\frac{\Delta x_A k_A}{\alpha_A} + \frac{\Delta x_B k_B}{\alpha_B} \right] \right\}. \quad (4.46)
 \end{aligned}$$

Con la Ecuación 4.46 se puede calcular el valor de la temperatura en la interfase de los medios A y B. El término $v_{l,n+1}$ representa la temperatura en la interfase evaluada al tiempo $n+1$; $v_{l-1,n}$ es la temperatura en el medio A a una distancia Δx_A de la interfase, evaluada al tiempo n ; y $v_{l+1,n}$ es la temperatura en el medio B a una distancia Δx_B de la interfase, evaluada al tiempo n .

Una ecuación más sencilla para calcular la temperatura en la interfase de los medios A y B, se puede obtener aplicando las aproximaciones sugeridas por las Ecuaciones 4.8 y 4.9 para los medios A y B respectivamente.

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{v_{l,n} - v_{l-1,n}}{\Delta x_A} \quad (4.47)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i+1,n} - u_{i,n}}{\Delta x_B} \quad (4.48)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 4.47 y 4.48 en la ecuación 4.44 se obtiene

$$-k_A \frac{u_{i,n} - u_{i-1,n}}{\Delta x_A} = -k_B \frac{u_{i+1,n} - u_{i,n}}{\Delta x_B}, \quad (4.49)$$

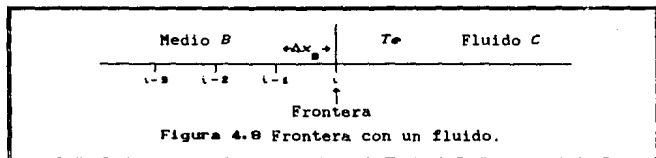
y despejando $u_{i,n}$ se obtiene

$$u_{i,n} = \frac{u_{i-1,n} \left[\frac{k_A}{\Delta x_A} \right] + u_{i+1,n} \left[\frac{k_B}{\Delta x_B} \right]}{\frac{k_A}{\Delta x_A} + \frac{k_B}{\Delta x_B}}, \quad (4.50)$$

donde se puede observar que para evaluar la temperatura en la interfase, se deben calcular primero aquellas temperaturas que están a los lados de ésta. Es decir, la Ecuación 4.50 necesita las temperaturas al tiempo n para calcular la temperatura de la interfase en el tiempo n , y la Ecuación 4.46 sólo necesita las temperaturas al tiempo $n-1$, para calcular la temperatura de la interfase al tiempo n . Por ello se debe calcular la temperatura $u_{i-1,n}$ en el medio A a una distancia Δx_A de la interfase al tiempo n y la temperatura $u_{i+1,n}$ en el medio B a una distancia Δx_B de la interfase al tiempo n para calcular la temperatura $u_{i,n}$.

4.4 APROXIMACION DE DIFERENCIAS FINITAS EN LA FRONTERA CON UN FLUIDO

Considerese ahora que el medio B se encuentra en contacto con un fluido C que se encuentra a una temperatura constante T_e como se muestra en la Figura 4.8.



Para calcular la temperatura en la frontera del medio B con el fluido C , se obtiene una ecuación similar a la Ecuación 4.37 para el medio B , la cual es obtenida con una expansión hacia atrás

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_B^2} \approx \frac{2}{(\Delta x_B)^2} \left[v_{i-1,n} - v_{i,n} + \Delta x_B \frac{\partial u}{\partial x_B} \right]. \quad (4.51)$$

Posteriormente sustituyendo las Ecuaciones 4.35 y 4.51 en la Ecuación 4.40 se obtiene

$$\frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t} = \frac{2\alpha_B}{(\Delta x_B)^2} \left[v_{i-1,n} - v_{i,n} + \Delta x_B \frac{\partial u}{\partial x_B} \right], \quad (4.52)$$

despejando $\partial u / \partial x_B$ se tiene

$$\frac{\partial u}{\partial x_B} \approx \frac{\Delta x_B}{2\alpha_B} \left[\frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t} \right] + \frac{v_{i,n} - v_{i-1,n}}{\Delta x_B}, \quad (4.53)$$

donde esta ecuación es equivalente a la Ecuación 4.39, para un medio en donde no hay reacción química ($\beta = 0$).

En la frontera del medio B con el fluido C se tiene la siguiente condición:

$$-k_B \frac{\partial u}{\partial x_B} = h(u - T_e), \quad (4.54)$$

donde h es el coeficiente convectivo de transferencia de calor.

Considerando el valor de la temperatura u en el punto i , correspondiente a la frontera y a un tiempo n dado, aproximadamente igual a $u_{l,n+1}$, y sustituyendo además la Ecuación 4.53 en la Ecuación 4.54 se tiene

$$-k_B \left[\frac{\Delta x_B}{2\alpha_B} \left(\frac{u_{l,n+1} - u_{l,n}}{\Delta t} \right) + \frac{u_{l,n} - u_{l-1,n}}{\Delta x_B} \right] = h(u_{l,n+1} - T_e), \quad (4.55)$$

despejando de esta ecuación $u_{l,n+1}$ queda como

$$u_{l,n+1} = \left[u_{l-1,n} \left(\frac{k_B}{\Delta x_B} \right) + u_{l,n} \left(\frac{\Delta x_B k_B}{2\alpha_B \Delta t} - \frac{k_B}{\Delta x_B} \right) + T_e(h) \right] + \left[\frac{\Delta x_B k_B}{2\alpha_B \Delta t} + h \right]. \quad (4.56)$$

Se puede obtener una fórmula más sencilla para calcular la temperatura en la frontera, ésta se obtiene adecuando la Ecuación 4.47 para el medio B y sustituyendola en la Ecuación 4.54. Tomando además la misma aproximación para u que en el caso anterior, se tiene

$$-k_B \left[\frac{u_{l,n} - u_{l-1,n}}{\Delta x_B} \right] = h(u - T_e), \quad (4.57)$$

y por último despejando $v_{i,n}$ se llega a

$$v_{i,n} = \frac{v_{i-1,n} \left[\frac{k_B}{\Delta x_B} \right] + T_e(h)}{\frac{k_B}{\Delta x_B} + T_e(h)} \quad (4.58)$$

Como puede verse en la Ecuación 4.58, ocurre algo similar que en la Ecuación 4.50, pues se debe calcular la temperatura $v_{i-1,n}$ en el medio B, a una distancia Δx_B de la frontera, al tiempo n , para calcular la temperatura $v_{i,n}$ al mismo tiempo n .

CAPITULO 5

MODELO CINETICO DE CHIU,

CARRATT Y SOONG

5.1 CARACTERÍSTICAS DEL MODELO CINÉTICO

El modelo desarrollado por Chiu, Carratt y Soong, es un modelo matemático que describe las reacciones de polimerización que presentan un efecto gel muy fuerte. El modelo toma en cuenta la influencia de la temperatura, la concentración y el peso molecular sobre el curso completo de la reacción.

Los dos principales problemas encontrados en los procesos industriales de polimerización en fase líquida, es la liberación de calor por la alta exotermicidad de las reacciones y el gran incremento de la viscosidad de la mezcla de reacción en el transcurso de la polimerización. Para una polimerización de adición típica los rangos de calor de polimerización varían de 10 a 20 Kcal/mol, los cuales pueden ocasionar un ascenso en la temperatura de 200 a 400 °C. Esta gran generación de calor, junto con la baja difusividad térmica de la mezcla de reacción, frecuentemente conduce a disparos térmicos, por lo tanto, el control del proceso se dificulta. Una elevación de la temperatura, generalmente baja el grado de polimerización, de aquí que las grandes variaciones de temperatura durante el curso de la reacción ensanchan la distribución de pesos moleculares con la consecuente modificación de las propiedades mecánicas del polímero.

El otro tipo de problema que ocurre en muchas polimerizaciones por adición, se asocia con la alta viscosidad del sistema y la consecuente caída de la tasa de la difusión que controla la terminación. Esto se conoce como *efecto Trommsdorff* o *gel*. El surgimiento del efecto gel frecuentemente causa reacciones incontrolables, resultando en aumentos excesivos de temperatura, conversiones rápidas y taponamiento del equipo.

La discusión antes mencionada, subraya la importancia del entendimiento de los varios factores que gobiernan la cinética de la reacción de polimerización, en particular en la región del efecto gel. Sólo a través del conocimiento básico de los orígenes moleculares que causan la autoaceleración pueden ser desarrolladas estrategias de proceso mejoradas para combatir efectivamente los

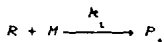
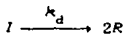
problemas antes mencionados.

El modelo matemático desarrollado por Chiu, Carratt y Soong, permite predecir el comportamiento y el resultado de un proceso de polimerización dado, además permite correlacionar las especificaciones del producto con varios parámetros de operación tales como la historia térmica del reactor, carga del iniciador, etc.

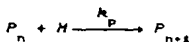
5.1.1 MECANISMOS DE REACCION Y ECUACIONES CINETICAS

El mecanismo de reacción consiste de iniciación simple, propagación y terminación. Las reacciones de transferencia de cadena se desprecian por conveniencia. El mecanismo detallado es el siguiente:

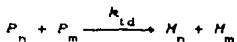
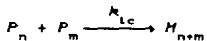
Iniciación



Propagación



Terminación



donde I es el iniciador, R es el radical del iniciador primario, M es el monómero, H_j es el polímero muerto con grado de polimerización j , P_j es el correspondiente radical del polímero en crecimiento, y las k 's son las constantes de velocidad de reacción. En este mecanismo se presentan dos tipos de terminación: la primera reacción de la etapa de terminación es por combinación y la segunda es por desproporción.

Para un reactor por lotes perfectamente agitado se pueden escribir las siguientes ecuaciones cinéticas.

$$\frac{1}{V} \frac{d(IV)}{dt} = -k_d I, \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(MV)}{dt} = -k_p MP, \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(RV)}{dt} = 2fk_d I - k_t RM. \quad (5.3)$$

Estas primeras ecuaciones representan los balances para el iniciador, el monómero y los radicales, respectivamente. donde V es el volumen del sistema, P está definido como

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} P_n, \quad (5.4)$$

y f es un factor de eficiencia que toma en cuenta otros procesos simultáneos que consumen R , y puede tomar cualquier valor dentro del rango $0 \leq f \leq 1$. Las ecuaciones restantes son:

$$\frac{1}{V} \frac{d(P_1 V)}{dt} = k_t R M - k_p M P_1 - k_t P_1 P, \quad (5.5)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(P_n V)}{dt} = k_p M (P_{n-1} - P_n) - k_t P_n P, \quad n \geq 2, \quad (5.6)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(M_n V)}{dt} = k_{td} P_n P + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m}, \quad n \geq 2, \quad (5.7)$$

donde

$$k_t = k_{tc} + k_{td}. \quad (5.8)$$

La fracción convertida x , está definida por

$$x = \frac{(M_0 V_0 - MV)}{M_0 V_0}, \quad (5.9)$$

donde M_0 y V_0 son la concentración y el volumen del sistema cuando $x = 0$. La contracción de volumen por la conversión está

considerada suponiendo que

$$V = V_0(1 + \varepsilon x). \quad (5.10)$$

En la ecuación anterior, ε es el factor de expansión de volumen definido por

$$\varepsilon = \frac{d_m - d_p}{d_p}, \quad (5.11)$$

donde d_m y d_p son las densidades del monómero y del polímero respectivamente. Basándose en estas definiciones, se tiene la siguiente relación entre M y x :

$$M = M_0 \frac{1 - x}{1 + \varepsilon x}. \quad (5.12)$$

Para obtener los pesos moleculares promedio de los radicales en crecimiento y de los polímeros resultantes, se usa el método de momentos. Definiendo

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} P_n, \quad (5.13)$$

$$\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n, \quad (5.14)$$

$$\lambda_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n, \quad (5.15)$$

o generalizando se tiene

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n, \quad (5.16)$$

donde λ_0 , λ_1 y λ_2 son los momentos cero, primero y segundo de los radicales en crecimiento, y

$$\mu_0 = \sum_{n=1}^{\infty} M_n, \quad (5.17)$$

$$\mu_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n M_n, \quad (5.18)$$

$$\mu_z = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 H_n \quad (5.19)$$

o generalizando se tiene

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k H_n \quad (5.20)$$

donde μ_0 , μ_1 y μ_2 son los momentos correspondientes para los polímeros muertos.

Las ecuaciones definidas anteriormente, pueden ser sustituidas en las ecuaciones cinéticas dadas por las Ecuaciones 5.1 a 5.3 y 5.5 a 5.7, y suponiendo una contracción de volumen lineal resultan las siguientes ecuaciones para el cálculo del modelo:

$$\frac{dl}{dt} = -k_d l - \frac{\epsilon l}{1 + \epsilon x} \lambda_0 (1 - x) k_p \quad (5.21)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_p (1 - x) \lambda_0 \quad (5.22)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = - \frac{\epsilon \lambda_0^2}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + 2fk_d l - k_t \lambda_0^2 \quad (5.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & - \frac{\epsilon \lambda_1 \lambda_0}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + 2fk_d l \\ & - k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_p H_0 \frac{1 - x}{1 + \epsilon x} \quad (5.24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & - \frac{\epsilon \lambda_2 \lambda_0}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + 2fk_d l \\ & - k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_p H_0 \frac{1 - x}{1 + \epsilon x} (2\lambda_1 + \lambda_0) \quad (5.25) \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = - \frac{\epsilon \mu_0 \lambda_0}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + k_{td} \lambda_0^2 + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_0^2 \quad (5.26)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = - \frac{\epsilon\mu_1\lambda_0}{1 + \epsilon x} (1 - x)k_p + k_{td}\lambda_0\lambda_1 + \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0\lambda_1 \quad (5.27)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = - \frac{\epsilon\mu_2\lambda_0}{1 + \epsilon x} (1 - x)k_p + k_{td}\lambda_0\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_2\lambda_0 + \lambda_1^2) \quad (5.28)$$

Para la deducción de las ecuaciones anteriores, se supone la hipótesis de cadena larga. Para el radical libre del iniciador primario R, la suposición de estado cuasi-estacionario ($V^{-1}d(RV)/dt = 0$) representa una aproximación adecuada. Por lo tanto se tiene

$$k_i RH = 2fk_d I \quad (5.29)$$

La suposición de estado cuasi-estacionario se puede extender para calcular la población de los radicales de polímeros. Por lo tanto, las Ecuaciones 5.23 a 5.25 pueden ser incluidas junto con las otras en la integración numérica para obtener las predicciones del modelo o se pueden igualar a cero y resolver el modelo considerando estado cuasi-estacionario y de esta manera integrar un sistema de ecuaciones diferenciales no rígidas. Las condiciones iniciales para el sistema de ecuaciones diferenciales rígidas son $I = I_0$, y $x = \lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_2 = \mu_0 = \mu_1 = \mu_2 = 0$ a $t = 0$. Para obtener los pesos moleculares promedios a partir de los momentos calculados en el modelo, se usan las siguientes ecuaciones:

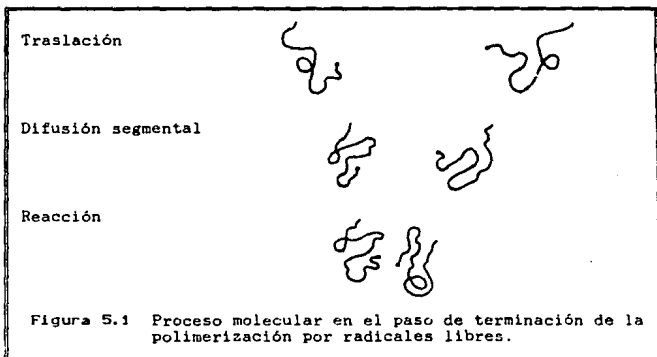
$$M_n = M_m \frac{(\mu_1 - \lambda_1)}{(\mu_0 - \lambda_0)} \quad (5.30)$$

$$M_v = M_m \frac{(\mu_2 - \lambda_2)}{(\mu_1 - \lambda_1)} \quad (5.31)$$

donde M_m es el peso molecular del monómero. Las Ecuaciones 5.30 y 5.31 deben ser usadas para calcular los pesos moleculares promedios durante todo el curso de la reacción.

5.1.2 ECUACIONES CONSTITUTIVAS DEL EFECTO GEL

El modelo utilizado, tiene como mérito establecer un algoritmo simple para calcular k_t durante todo el curso de la reacción. La velocidad de terminación depende de la temperatura, la movilidad de la cadena (así como de la difusión), pesos moleculares de las especies que se difunden y la composición del medio. Estas consideraciones están incorporadas por los autores del modelo en la descripción matemática del mismo, principalmente en el cálculo de k_t . Para entender este modelo, se requiere de un examen cuidadoso de los procesos moleculares fundamentales involucrados en la terminación de la cadena. La Figura 5.1, representa los procesos elementales que constituyen la terminación. Inicialmente los polímeros con radical, se encuentran apartados a más de un diámetro de distancia. La difusión traslacional, a través de la mezcla viscosa polímero-monomero, junta al par de radicales, y la difusión segmental, orienta las cadenas para facilitar la colisión de sus extremos con radical. Por lo tanto, una vez que las moléculas emigran dentro de una distancia igual a un diámetro molecular, la reacción de terminación se lleva a cabo, pero sólo después de que los radicales están adecuadamente orientados.



Cuando la conversión aumenta, los espirales muertos y las cadenas que tienen radical, comienzan a formar entrelazamientos, y tanto la difusión traslacional como la difusión segmental, son retardadas significativamente. Si los radicales se mantienen sin cambio en su longitud por más tiempo que el requerido para la terminación, entonces se podrá predecir la dependencia de la concentración y del peso molecular con respecto a la difusión. Esto no es del todo válido, ya que la longitud de los radicales se incrementa con el tiempo durante la propagación. La difusión de los extremos con radical, no sólo es alcanzada a través de difusión sino también por propagación, lo cual alarga la cadena del radical y mueve al extremo con radical. Por lo tanto, la migración de los extremos con radical es llevada a cabo por una acción combinada de la difusión del radical completo, cuya longitud cambia con el tiempo, y la reacción de propagación del mismo extremo. Ya que la probabilidad del extremo de encontrar un monómero es más grande cuando este se mueve hacia afuera que cuando se mueve hacia adentro del espiral arrastrado, la migración debido a la propagación puede ser un factor significativo en el cambio de la posición del radical con el tiempo.

El modelo considera la influencia repentina de la difusión en k_t . En otras palabras, k_t permanece constante hasta que la concentración y/o la combinación de la concentración y del peso molecular del polímero muerto, alcanzan un valor crítico, y a partir del cual k_t es proporcional al coeficiente de difusión. La difusión es una parte integral del proceso desde el comienzo de la polimerización, y su efecto, en la velocidad de terminación global, se incrementa gradualmente con la conversión y domina durante el punto de surgimiento del efecto gel porque bajo estas condiciones, la convección ya no es muy importante.

La Figura 5.2 da un diagrama ilustrativo del proceso de terminación con el sistema de coordenadas adecuado. Para un par de radicales que se terminan mutuamente, la distancia r_m es la separación mínima promedio con la cual la reacción será completada. Esta separación mínima también puede ser vista como

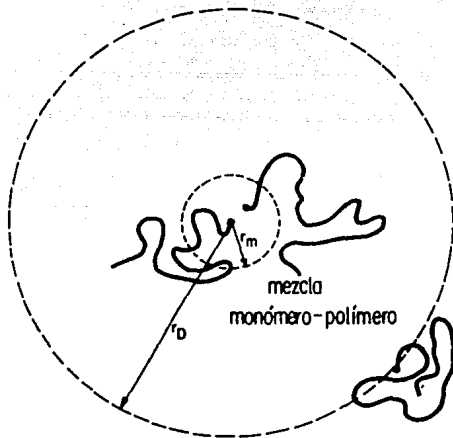


Figura 5.2 Representación esquemática del sistema de coordenadas en la descripción del proceso de terminación.

la longitud escalar que caracteriza la esfera efectiva alcanzada por el extremo con radical libre, similarmente al concepto de radio de captura. Para $r \leq r_m$, la constante de velocidad de terminación verdadera, k_t^0 , caracteriza el proceso de colisión. Esta constante de velocidad verdadera, es un parámetro cinético intrínseco, el cual refleja la velocidad de reacción bajo la condición no considerada por las limitaciones de la difusión. A una distancia $r \geq r_D$, con respecto al radical en el origen, la concentración de radicales se aproxima a la concentración del medio no perturbado C_b . La concentración efectiva C_m , para $r \leq r_m$ es una función de la difusividad del radical y de la velocidad de consumo de los radicales. La velocidad total de la difusión de los radicales hacia la zona de reacción limitada por r_m , iguala la velocidad total de terminación. La migración del segundo radical de una $r \gg r_m$ hacia r_m se lleva a cabo a través de la difusión y de la propagación, como se discutió anteriormente. Ambos mecanismos pueden ser tratados como un mecanismo de transporte fortuito. La estadística del transporte fortuito, puede ser transformada en la siguiente expresión matemática para la región entre r_m y r_D :

$$4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} = K, \quad (5.32)$$

con las siguientes condiciones a la frontera

$$\begin{aligned} C &= C_m, & a \quad r &= r_m; \\ C &= C_b, & a \quad r &= r_D. \end{aligned} \quad (5.33)$$

En la Ecuación 5.32, D representa el coeficiente de migración efectivo que resulta de la difusión y del movimiento propagacional. Ya que $r_D \gg r_m$, la Ecuación 5.32 puede ser fácilmente integrada para dar

$$4\pi D r_m (C_b - C_m) = K. \quad (5.34)$$

La constante K es determinada por un balance de masa. La velocidad de transporte de radicales dentro de toda la región esférica confinada por r_m , es igual a la velocidad de consumo de radicales en la esfera debido a la terminación:

$$4\pi D r_m (C_b - C_m) = \frac{4}{3} \pi r_m^3 k_t^0 C_m C_b \quad (5.35)$$

El lado derecho de esta ecuación, es una expresión de velocidad de segundo orden que depende de la probabilidad de encontrarse un radical dentro de la distancia r_m de un segundo radical central C_m , y la probabilidad de encontrar el radical central en el sistema C_b . La Ecuación 5.35 puede ser reorganizada para dar

$$C_m = \frac{DC_b}{D + (r_m^2 / 3) k_t^0 C_b} \quad (5.36)$$

Por lo tanto, C_m está regida por k_t^0 y por D . La velocidad de reacción total, está expresada comúnmente como $k_t C_b^2$, donde k_t es la constante de velocidad aparente. Esta velocidad es la misma que $k_t^0 C_m C_b$, así que se puede tener

$$k_t C_b^2 = k_t^0 C_m C_b \quad (5.37)$$

Las Ecuaciones 5.36 y 5.37 dan el siguiente resultado:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3D} \quad (5.38)$$

Este resultado final, atribuye la resistencia encontrada en la terminación de la cadena, a la suma de un término de reacción y a otro de transferencia de masa.

Se asume que r_m es relativamente intensiva a la temperatura, a la concentración y al peso molecular del radical. Tanto k_t^0 y D , adquieren una fuerte dependencia de la temperatura ya que representan el proceso activado. La constante k_t^0 carece de dependencia de la concentración y del peso molecular, mientras que en D se supone una fuerte dependencia de ambos. Separando D en un primer factor dependiente de la temperatura y del peso molecular, y en una parte dependiente de la concentración, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_t} &= \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2}{3D_0} \frac{C_b}{f(x)} \\ &= \frac{1}{k_t^0} + \theta_t \frac{C_b}{f(x)} = \frac{1}{k_t^0} + \theta_t \frac{P}{f(x)} \end{aligned} \quad (5.39)$$

donde $\theta_t = r_m^2/3D_0$ tiene dimensiones de tiempo y puede ser visto como un tiempo de migración característico de los radicales en crecimiento.

A altas conversiones, la difusión de los monómeros en el medio, ahora extremadamente viscoso, es impedida. Este proceso es similar al tratamiento matemático anterior, es decir, fijando el extremo del radical en el origen y analizando la reacción de propagación por medio de la difusión con el cálculo de la concentración efectiva del monómero en la vecindad del radical en crecimiento, da la siguiente ecuación que relaciona la k_p aparente con la k_p^0 :

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \theta_p \frac{P}{g(x)} \quad (5.40)$$

donde θ_p es el tiempo de difusión característico del monómero, el cual sólo es función de la temperatura, pero no del peso molecular del polímero, y $g(x)$ representa la dependencia de la difusión del monómero debido al incremento de la viscosidad en el medio. Las Ecuaciones 5.39 y 5.40 deben ser usadas junto con las Ecuaciones 5.21 a 5.28 para el modelo de simulación.

Uno de los mayores méritos del modelo, es que establece la dependencia de la temperatura y del peso molecular con respecto a θ_t , la dependencia de la temperatura con respecto a θ_p , y las formas de $f(x)$ y $g(x)$. Para este fin, Chiu, Carratt y Soong usaron la teoría de Fujita-Doolittle basada en el concepto de volumen libre:

$$\log \frac{D}{D_0} = \frac{\phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m} \quad (5.41)$$

donde ϕ_m es la fracción de volumen del monómero, A y B son

funciones de la temperatura, D_0 es el coeficiente de difusión en el límite cuando ϕ_m tiende a cero.

Como se mencionó previamente, la transferencia de masa del extremo con radical, es llevada a cabo por la acción combinada del crecimiento de la cadena y de la difusión. También el extremo del radical es frecuentemente agregado a una molécula de cadena larga. Ambas consideraciones sugerirían que la Ecuación 5.41 no puede aplicarse directamente al efecto gel. De cualquier manera, el crecimiento de la cadena implica la adición de monómeros a los extremos del radical; su velocidad está determinada por la movilidad de los monómeros (por lo tanto la ecuación 5.41 aplica). Además cualquier movimiento de traslación de la cadena, representa simplemente una secuencia de eventos que involucran traslación segmental. Esto también está sujeto a la dependencia de la concentración dada por la Ecuación 5.39. Finalmente, la difusión segmental, definitivamente sigue la Ecuación 5.41, ya que las unidades que se trasladan, son de un tamaño comparable al del monómero. Estas consideraciones soportan el uso de la Ecuación 5.41 para la dependencia de la concentración de la difusividad.

La dependencia de la longitud de la cadena con respecto a los radicales que emigran, está considerada en D_0 . Sin embargo, a causa de la naturaleza complicada del proceso de terminación de los radicales (recuerde que la longitud de la cadena se incrementa durante la difusión), la dependencia del peso molecular posiblemente no puede tomar una forma simple. Ya que los pesos moleculares del polímero con radical y del polímero muerto son funciones del iniciador cargado, se asume que $D_0 = D_0(I_0)$. El resultado es que $\theta_i = \theta_i(I_0)$. La dependencia funcional exacta, debe ser determinada por datos experimentales. Para la difusión del monómero en la región del efecto gel, la Ecuación 5.41 puede ser usada con exactitud. Sin embargo, D_0 no tiene alguna dependencia con el peso molecular, ya que sólo la difusión del monómero está involucrada. Esto implica que θ_p sólo depende de la temperatura. En la Ecuación 5.41 la fracción volumen del monómero, ϕ_m , se encuentra relacionada a la conversión por

$$\phi_m = \frac{(1-x)/d_m}{x/d_p + (1-x)/d_m} = \frac{1-x}{1+\epsilon x} \quad (5.42)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 5.41 y 5.42 en las Ecuaciones 5.39 y 5.40, dan las siguientes formas para las ecuaciones constitutivas usadas en el modelo:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0(T)} + \theta_t(T, I_0) \frac{P}{\exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m}\right]} \quad (5.43)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0(T)} + \theta_p(T) \frac{P}{\exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m}\right]} \quad (5.44)$$

Una lista de valores numéricos (por ejemplo, las constantes de velocidad de reacción) usados para cálculos, están dadas en la Tabla 5.1. Notese que la terminación por combinación es ignorada en el cálculo, así que las predicciones del peso molecular estarán subestimadas.

Tabla 5.1 Valores numéricos usados en el modelo.

$f = 0.58$
$k_d \text{ (1/min)} = 6.32 \times 10^{14} \exp[-15.43 \times 10^3 / T(\text{K})]$
$k_d^0 \text{ (1/min-mol)} = 5.88 \times 10^9 \exp[-701 / 1.987T(\text{K})]$
$k_p^0 \text{ (1/min-mol)} = 2.95 \times 10^7 \exp[-4353 / 1.987T(\text{K})]$
$k_{tc} = 0$ (terminación por desproporción solamente)
$d_p \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.2$
$d_m \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0.973 - 1.164 \times 10^{-3}(T(\text{k}) - 273)$
$T_{gp} \text{ (}^\circ\text{C)} = 114$
$M_m \text{ (g/mol)} = 100.12$

Los parámetros del modelo, se obtuvieron a partir de una serie de experimentos realizados a 50, 70 y 90 °C, cada uno de ellos para dos diferentes cargas de iniciador, los cuales se encuentran resumidos en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Datos experimentales usados.

Temp. Poli. °C	Carga del iniciador	θ_t , min	θ_p , min	A	B
50	0.0258	1.50×10^3	3.5×10^3	0.134	0.03
	0.01548	2.33×10^3	3.5×10^3	0.134	0.03
70	0.0258	4.90×10^3	2.5×10^3	0.152	0.03
	0.01548	8.30×10^3	2.5×10^3	0.152	0.03
90	0.0258	3.80	3.0×10^3	0.163	0.03
	0.01548	6.30	3.0×10^3	0.163	0.03

La Figura 5.3 muestra la dependencia de θ_t y de θ_p con respecto a I_0 y T , en la cual se graficó el logaritmo natural de $1/\theta_t$ y de $1/\theta_p$ contra $1/T$. De acuerdo con las Ecuaciones 5.39 y 5.40 la dependencia de la temperatura de $1/\theta_t$ y de $1/\theta_p$ refleja principalmente el comportamiento de D_0 por terminación y por propagación respectivamente. Ya que D_0 exhibe un comportamiento aparente del tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, por lo tanto la pendiente de las curvas en la Figura 5.3 conducen a la energía de activación del proceso de transferencia de masa debido a radicales y a monómeros. El primer caso tiene una energía de activación de 34 Kcal/mol, mientras que el otro tiene 28 Kcal/mol. Note que θ_t es ligeramente más grande en la carga más pequeña de iniciador, tal vez debido a la débil dependencia de D_0 con el peso molecular, ya que un I_0 bajo ocasiona un alto peso molecular, el cual disminuye D_0 .

Los dos parámetros restantes del modelo $A(T)$ y $B(T)$, son examinadas en la Figura 5.4. Chiu, Carratt y Soong encontraron empíricamente que $B(T)$ no es sensible a la temperatura para muchos sistemas y por lo tanto se puede tratar como una constante. El

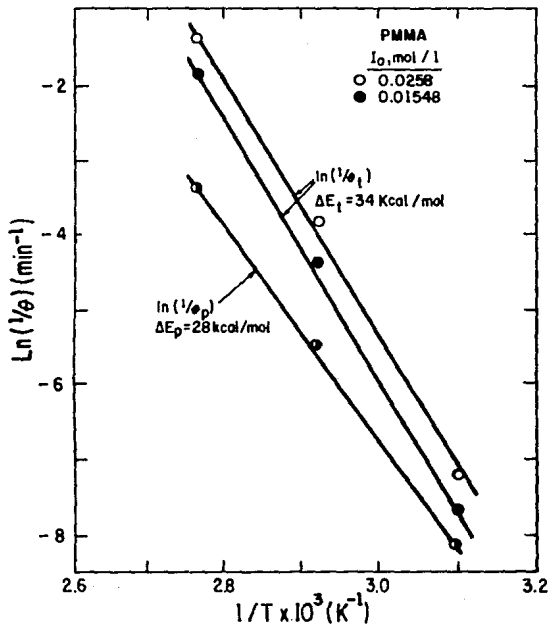


Figura 5.3 Parámetros θ_t y θ_p del modelo, escogidos para el mejor ajuste de datos experimentales.

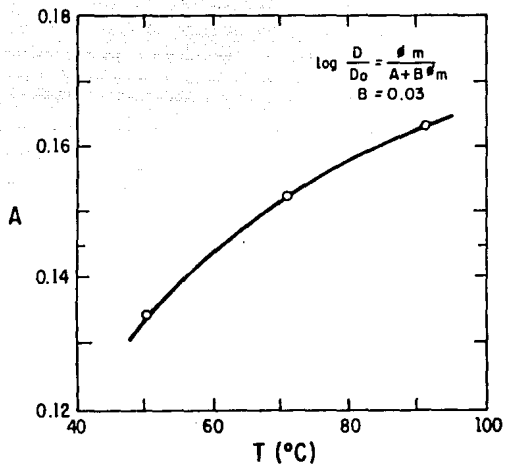


Figura 5.4 Parámetro A en función de T en la ecuación de Fujita - Doolittle.

valor tomado por los autores es $B = 0.03$. Para obtener una dependencia lineal de A , se introduce el término $(T - T_{gp})^2$, donde T_{gp} es la temperatura de transición vítrea del polímero puro. El comportamiento de A está dado por la Figura 5.5.

Las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8, dan las comparaciones hechas por Chiu, Carratt y Soong de las curvas calculadas con los datos reportados por la literatura del polimetilmetacrilato (PMMA) a 70 °C. De estas gráficas se puede ver que estas curvas son cóncavas hacia arriba, con lo cual se predice la forma esperada. El surgimiento del efecto gel es sólo una manera de referirse a la región de un rápido aumento en la cantidad de material con alto peso molecular el cual crea problemas de transferencia de masa y de calor. Pueden verse ciertas discrepancias en los pesos moleculares, las cuales son más pronunciadas para M_w que para M_n . Notese también que a la misma temperatura, una más alta concentración de iniciador ocasiona un bajo peso molecular. También se sabe que el incremento de la temperatura a una carga de iniciador constante, disminuye significativamente los pesos moleculares.

5.2 SOLUCION DEL MODELO A ESTADO CUASI-ESTACIONARIO

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias dado por las Ecuaciones 5.23 a 5.28, es un sistema rígido y debe de integrarse con un método numérico adecuado. Para simplificar la solución numérica, es posible suponer estado cuasi-estacionario para las Ecuaciones 5.23, 5.24 y 5.25. Es decir, se igualan con cero estas tres ecuaciones.

Al hacer esta suposición, quedan sólo cinco ecuaciones diferenciales para resolverse, ya que las otras tres pasan a ser algebraicas. Para integrar este sistema, se puede utilizar cualquier método de integración para ecuaciones diferenciales ordinarias no rígidas, como el Método de Euler o algún Runge-Kutta.

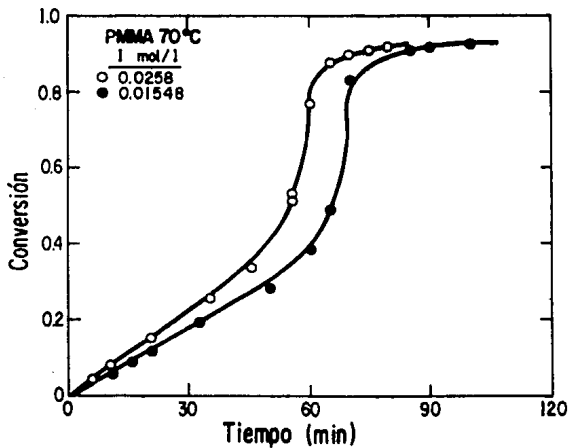


Figura 5.6 Historias de la conversión de la polimerización de PMMA a 70 °C con dos cargas de iniciador. Los círculos son los datos experimentales y las líneas sólidas son los cálculos del modelo.

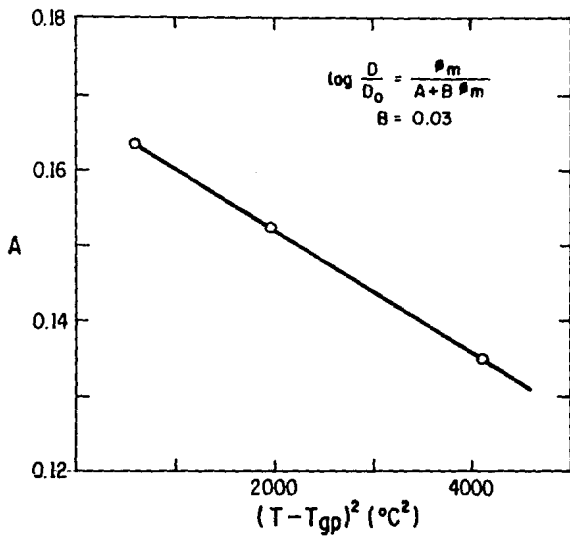


Figura 5.5 Parámetro A de la ecuación de Fujita - Doolittle graficado contra $(T - T_{gp})$.

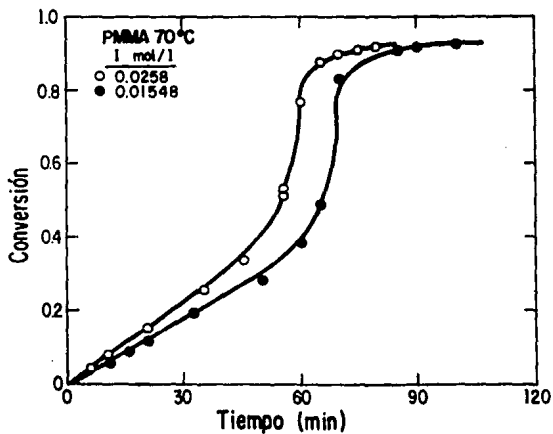


Figura 5.6 Historias de la conversión de la polimerización de PMMA a 70 °C con dos cargas de iniciador. Los círculos son los datos experimentales y las líneas sólidas son los cálculos del modelo.

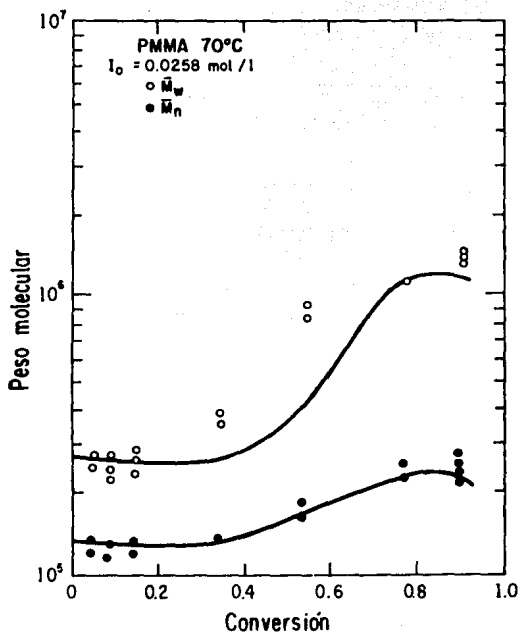


Figura 5.7 Pesos moleculares promedio para una carga de iniciador de 0.0258 mol/l y 70 °C.

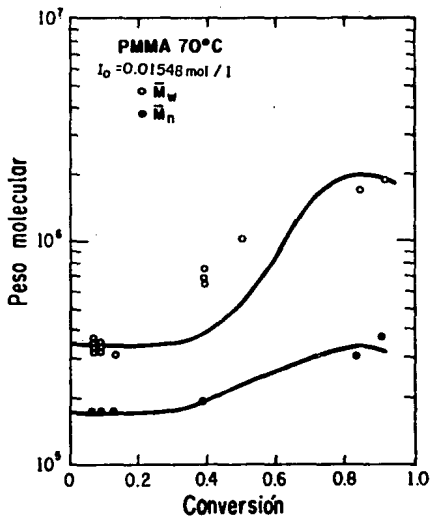


Figura 5.8 Pesos moleculares promedio para una carga de iniciador de 0.01548 mol/l y 70 °C.

La Ecuación 5.23 al igualarse a cero queda como

$$-\frac{c\lambda_o^z}{1+\epsilon x}(1-x)k_p + 2/k_d l - k_t \lambda_o^z = 0, \quad (5.45)$$

en donde k_p y k_t son función de λ_o , las cuales están dadas por las Ecuaciones 5.43 y 5.44, respectivamente, y en donde $P = \lambda_o$. Sustituyendo la expresión de k_p , la de k_t y la definición dada por la Ecuación 5.42 en la Ecuación 5.45 nos queda

$$-\frac{c\lambda_o^z \phi_m}{\frac{1}{k_t^o(T)} + \theta_t(T, I_o) \exp\left[\frac{\lambda_o}{A(T) + B(T)\phi_m}\right]} + 2/k_d l$$

$$-\frac{\lambda_o^z}{\frac{1}{k_p^o(T)} + \theta_p(T) \exp\left[\frac{\lambda_o}{A(T) + B(T)\phi_m}\right]} = 0, \quad (5.46)$$

en donde se puede observar que el valor de λ_o debe determinarse por algún método numérico como es el Newton-Raphson.

Por otra parte, de las Ecuaciones 5.24 y 5.25 igualadas a cero, se puede despejar el valor de λ_1 y λ_2 , respectivamente. Si se usa nuevamente la definición de ϕ_m , dada por la Ecuación 5.42, y la relación dada por la Ecuación 5.12, λ_1 y λ_2 estarán dadas por

$$\lambda_1 = \frac{2fk_d l + k_p \lambda_o m}{\lambda_o(c\phi_m k_p + k_t)}, \quad (5.47)$$

$$\lambda_2 = \frac{2fk_d l + k_p m(2\lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_o(c\phi_m k_p + k_t)}. \quad (5.48)$$

Entonces, para resolver el modelo suponiendo estado cuasi-estacionario, se tienen que evaluar las Ecuaciones 5.46, 5.47 y 5.48, e integrar las Ecuaciones 5.21, 5.22, 5.26, 5.27 y 5.28.

CAPITULO 6

GENERACION DEL MODELO MATEMATICO,

SOLUCION NUMERICA Y

DESARROLLO DEL PROGRAMA

6.1 GENERACION DEL MODELO MATEMATICO QUE DESCRIBE EL SISTEMA DE LA PLACA

Los capitulos anteriores, proporcionan las herramientas necesarias para generar el modelo matemático que describe la transferencia de calor y el balance de masa del sistema, el cual fue usado para generar el programa de cómputo para el simulador.

El sistema completo que se quiere simular, está formado por la placa de prepolímero y dos placas de vidrio, las cuales están en contacto con el agua. Para analizar mejor el problema, es conveniente separar el sistema en dos subsistemas. En este caso el primer subsistema será la placa polimérica, en la cual se consideraran el fenómeno de transferencia de calor y el balance de masa.

La ecuación de transferencia de energía, presenta dos contribuciones en la placa polimérica. Una es debido a la transferencia de calor con sus alrededores, que en este caso, son las placas de vidrio. La otra contribución es debido a la energía generada por la reacción química.

Como la placa presenta una longitud y una altura muchas veces mayor que su espesor, las variaciones a lo largo de la longitud y altura de la placa son despreciables. Por lo tanto, se supone que no existen variaciones con respecto al eje y , correspondiente a la longitud, y con respecto al eje z , correspondiente a la altura. Los cambios considerables sólo se presentan a lo largo del espesor de la placa, que en este caso corresponde al eje x , es decir, las placas son infinitas en las otras dos dimensiones.

Tanto la placa polimérica como la placa de vidrio, presentan cambios en su espesor debido a los cambios de temperatura. La placa polimérica además presenta una contracción de volumen debido al avance de la reacción química, este cambio de volumen se refleja en un cambio en el espesor de la placa. Para simplificar el modelo, se desprecian los cambios de espesor debido a cambios en la temperatura y sólo se toma en cuenta la

contracción de volumen debido al avance de la reacción en la placa polimérica.

El análisis detallado de la placa, nos revela la presencia de un eje de simetría a lo largo de su altura. A uno y otro lado de este eje de simetría, se presentan fenómenos similares debido a que se encuentran bajo las mismas condiciones. Es decir, se supone que las propiedades físicas y el espesor de ambos vidrios son las mismas, la temperatura del agua de la cuba a ambos lados de los vidrios es la misma y la mezcla de prepolímero alimentada originalmente al molde es homogénea. Bajo estas circunstancias, dos puntos localizados a ambos lados del eje de simetría a una misma distancia, presentarán los mismos cambios a lo largo del tiempo, por lo tanto, el origen de los ejes puede ser situado sobre el eje de simetría como se muestra en la Figura 6.1. De esta manera, sólo será necesario realizar los cálculos para la mitad de la placa.

Ya que la mezcla de prepolímero al momento de ser alimentada tiene una alta viscosidad, la cual además se ve incrementada conforme avanza la reacción de polimerización, se puede desprestigiar la transferencia de calor por convección y suponerse una transferencia de calor similar a la de un sólido con reacción química. Por la geometría del sistema, es conveniente utilizar la ecuación de transferencia de energía en coordenadas rectangulares.

Tomando la primera ecuación dada por la Tabla 2.2 para coordenadas rectangulares y desprestigiar la variación de temperaturas a lo largo de los ejes y y z , se tiene que

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] + \frac{A}{\rho C_p} \quad (6.1)$$

donde A representa la energía generada por unidad de tiempo y por unidad de volumen debido a la reacción química de polimerización, por lo tanto A esta dada por

$$A = r(\Delta H_p) \quad (6.2)$$

donde r es la tasa de cambio de la concentración de monómero en la

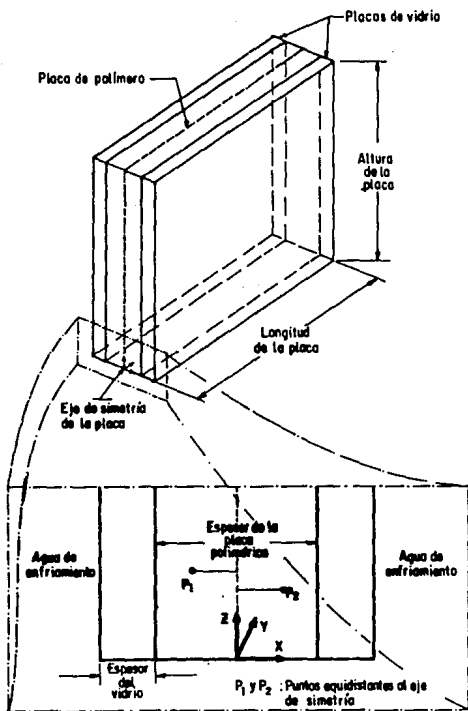


Figura 6.1 Sistema de coordenadas para el arreglo de placas.

mezcla polimérica y ΔH_r es el calor de reacción de polimerización referenciado a las moles de monómero. Por lo tanto la Ecuación 6.1 se transforma en

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] + \frac{r(\Delta H_r)}{\rho C_p} \quad (6.3)$$

y definiendo a β como

$$\beta = \frac{r(\Delta H_r)}{\rho C_p} \quad (6.4)$$

finalmente

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right] + \beta \quad (6.5)$$

La Ecuación 6.5 describe la transferencia de calor en la placa polimérica. El valor de r , necesario para calcular el término β , está dado por las ecuaciones correspondientes al balance de masa dadas por el Modelo Cinético de Chiu, Carratt y Soong. Se eligió este modelo, ya que es uno de los mejores modelos que toman en cuenta el efecto gel que se presenta en las polimerizaciones en masa. La Ecuación 5.2 nos da el valor de r

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(MV)}{dt} = -k_p H P \quad (6.6)$$

donde P está dada por

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} P_n = \lambda_0 \quad (6.7)$$

y donde

$$H = H_0 \frac{1-x}{1+\epsilon x} \quad (6.8)$$

Para obtener los valores de x y de P , primero se tiene que resolver la siguiente ecuación para el valor de λ_0 con algún método iterativo como es el Newton-Raphson.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\epsilon \lambda_o^2 \phi_m}{\frac{1}{k_l^o(T)} + \theta_l(T, I_o) \frac{\lambda_o}{\exp\left[\frac{2.3 \phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m}\right]}} + 2fk_d I \\
 & - \frac{\lambda_o^2}{\frac{1}{k_p^o(T)} + \theta_p(T) \frac{\lambda_o}{\exp\left[\frac{2.3 \phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m}\right]}} = 0, \quad (6.9)
 \end{aligned}$$

y con el valor obtenido de λ_o , se pueden calcular los valores respectivos de λ_1 y λ_2 con las siguientes ecuaciones,

$$\lambda_1 = \frac{2fk_d I + k_p \lambda_o m}{\lambda_o (\epsilon \phi_m k_p + k_l)}, \quad (6.10)$$

$$\lambda_2 = \frac{2fk_d I + k_p m (2\lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_o (\epsilon \phi_m k_p + k_l)}, \quad (6.11)$$

y por último se tienen que integrar las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias, para calcular el valor de la concentración de iniciador, la conversión y los momentos restantes

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - \frac{\epsilon I}{1 + \epsilon x} \lambda_o (1 - x) k_p, \quad (6.12)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_p (1 - x) \lambda_o, \quad (6.13)$$

$$\frac{d\mu_o}{dt} = -\frac{\epsilon \mu_o \lambda_o}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + k_{td} \lambda_o^2 + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_o^2, \quad (6.14)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = -\frac{\epsilon \mu_1 \lambda_o}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + k_{td} \lambda_o \lambda_1 + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_o \lambda_1, \quad (6.15)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = -\frac{\epsilon \mu_2 \lambda_o}{1 + \epsilon x} (1 - x) k_p + k_{td} \lambda_o \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_2 \lambda_o + \lambda_1^2). \quad (6.16)$$

Se puede usar algún método de integración de ecuaciones diferenciales ordinarias, como es el Runge-Kuta de cuarto orden. De esta manera se puede conocer el valor de β , el cual está en

función de la temperatura. Debe notarse que con este procedimiento se está suponiendo estado cuasi-estacionario para resolver un sistema de ecuaciones diferenciales no duras.

Los pesos moleculares deben ser calculados con las siguientes ecuaciones una vez que se conozca la temperatura real de un punto en la placa,

$$H_n = H_m \frac{(\mu_1 - \lambda_1)}{(\mu_0 - \lambda_0)} \quad (6.17)$$

$$H_v = H_m \frac{(\mu_2 - \lambda_2)}{(\mu_1 - \lambda_1)} \quad (6.18)$$

La Ecuación 6.5 aplica para toda la placa polimérica y debe integrarse para conocer la temperatura en la placa con respecto a la posición y a un tiempo dado.

En la interfase, la placa polimérica esta en contacto con la placa de vidrio. La transferencia de calor se lleva a cabo de un medio al otro a través de la interfase. El flux de calor de un medio a otro, es el mismo en la interfase. Por lo tanto, en la interfase se cumple la siguiente condición de continuidad

$$-k_p \frac{\partial T}{\partial x} = -k_v \frac{\partial T}{\partial x_v} \quad (6.19)$$

donde k es la conductividad térmica, T es la temperatura en la interfase y los subíndices p y v se refieren al medio placa polimérica y placa de vidrio respectivamente.

El segundo subsistema es la placa de vidrio. Ya que la placa polimérica presenta un comportamiento de tipo simétrico, entonces ambas placas de vidrio presentarán entre ellas un mismo comportamiento. Es decir, un punto sobre una de las placas de vidrio, localizado a una cierta distancia con respecto al eje de simetría, presentará a un determinado tiempo la misma temperatura que otro punto localizado sobre la otra placa de vidrio y equidistante al eje de simetría. Por lo tanto, el balance de energía es el mismo para ambas placas de vidrio.

En la placa de vidrio sólo se lleva a cabo transferencia de calor ya que no existe generación ni consumo de energía por reacción química. Por lo tanto, el término A de la Ecuación 6.1 para la placa de vidrio vale cero y se reduce a

$$\frac{\partial T_v}{\partial t} = \alpha_v \left[\frac{\partial^2 T_v}{\partial x_v^2} \right] \quad (6.20)$$

donde dicha ecuación describe la transferencia de energía en cualquier punto intermedio de la placa de vidrio.

Finalmente, la placa de vidrio se encuentra en contacto con el agua en uno de sus puntos extremos. Este punto de contacto corresponde a la frontera del sistema y es en donde la transferencia de calor se lleva a cabo por convección libre. Para una frontera en donde están en contacto un sólido y un fluido a una temperatura constante se tiene que

$$-k_v \frac{\partial T_v}{\partial x_v} = h (T_v - T_w), \quad (6.21)$$

donde T_v es la temperatura de la frontera, T_w es la temperatura del agua y h es el coeficiente convectivo de transferencia de calor.

6.2 SOLUCION NUMERICA DEL MODELO

Para llevar a cabo la solución numérica del modelo que describe los fenómenos que suceden en la placa, se debe de tener en cuenta lo siguiente:

La Ecuación 6.5 y la Ecuación 6.20, obtenidas al realizar el balance de energía en la placa polimérica con reacción química y en la placa de vidrio respectivamente, son ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólico. Para pasar de un modelo continuo a un modelo matemático discreto, se puede utilizar tanto el Método de Elemento Finito como el Método de Diferencias Finitas y discretizar estas dos ecuaciones para resolverlas por computadora.

Para conocer el valor de β a un determinado tiempo, se

tiene que integrar un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, dado por las Ecuaciones 6.12 a 6.16, con algún método numérico adecuado. En éste caso se supuso estado cuasi-estacionario para discretizar un sistema de ecuaciones diferenciales no duras. Se pueden emplear métodos de integración como el Euler o alguno de los Runge-Kuttas.

La Ecuación 6.19 dada por la condición de continuidad en la frontera placa-vidrio, es una ecuación diferencial parcial y por lo tanto también puede ser discretizada por el Método de elemento Finito o por Diferencias Finitas.

La Ecuación 6.21 es una ecuación diferencial ordinaria, pero con la Ecuación 6.20 y utilizando una expansión de Taylor hacia atrás, se puede obtener una expresión que emplea el Método de Diferencias Finitas.

En el presente trabajo se utilizó el Método de Diferencias Finitas en su forma explícita para la discretización de las ecuaciones del modelo. El uso del método explícito es debido a que el término de reacción de la Ecuación 6.5 complicaría los cálculos si se usara el método implícito.

Debido a la simetría del sistema, el modelo se resolvió sólo para el espacio comprendido del centro de la placa a una de sus fronteras, es decir únicamente se realizan la mitad de los cálculos.

Aplicando el Método de Diferencias Finitas en su forma explícita a la Ecuación 6.5 se tiene

$$\frac{T_{l,n+1} - T_{l,n}}{\Delta t} = \alpha \left[\frac{T_{l-1,n} - 2 T_{l,n} + T_{l+1,n}}{(\Delta x)^2} \right] + \beta \quad (6.22)$$

reordenando la ecuación se tiene

$$\lambda T_{l-1,n} + (1 - 2 \lambda) T_{l,n} + \lambda T_{l+1,n} + \beta \Delta t - T_{l,n+1} = 0 \quad (6.23)$$

en donde

$$\lambda = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (6.24)$$

Al aplicar el Método de Diferencias Finitas, se genera una malla de puntos. Dicha malla no es de forma regular debido a la disminución del espesor de la placa por la contracción de volumen de la mezcla polimérica tal como lo muestra la Figura 6.2. Esta disminución se refleja en el procedimiento de cálculo ya que el valor de Δx debe ser calculado para cada tiempo de integración τ , y de esta manera calcular λ , checando que su valor no exceda de 0.5 para evitar problemas de estabilidad.

Analizando el término β de la Ecuación 6.23, puede observarse que es función de $T_{i,n+1}$ y por lo tanto debe resolverse simultáneamente el balance de masa y el de energía para cada uno de los puntos de la malla. Para obtener el valor de $T_{i,n+1}$ de la Ecuación 6.23 se emplea el Método de Newton-Raphson para resolver ecuaciones algebraicas no lineales. La derivada de la función se evalúa numéricamente empleando nuevamente el Método de Diferencias Finitas. Para evaluar el valor de la función en el Newton-Raphson y en el cálculo de la derivada numérica, se discretizaron numéricamente las ecuaciones diferenciales ordinarias con el Método de Runge-Kutta de Cuarto Orden para la integración numérica de sistemas de ecuaciones dado por la Ecuación 3.40.

Al haber supuesto estado quasi-estacionario en el modelo cinético, surgieron tres ecuaciones algebraicas, las Ecuaciones 6.9, 6.10 y 6.11. La Ecuación 6.9 es no lineal y se resuelve numéricamente para λ_0 con el método de Newton-Raphson. Las Ecuaciones 6.10 y 6.11 se resuelven junto con las demás expresiones algebraicas del modelo cinético antes de que el Runge-Kutta evalúe las ecuaciones diferenciales ordinarias dadas por las Ecuaciones 6.12 a 6.16.

Para que el Newton-Raphson encuentre la raíz $T_{i,n+1}$ de la Ecuación 6.23 se supone como primera aproximación el valor de $T_{i,n}$. Una vez que el Newton-Raphson encontró la temperatura $T_{i,n+1}$ pasa al siguiente punto $i+1$. Cuando se realiza el cálculo para el punto $i = 0$, correspondiente al centro de la placa, se

$$\lambda = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (6.24)$$

Al aplicar el Método de Diferencias Finitas, se genera una malla de puntos. Dicha malla no es de forma regular debido a la disminución del espesor de la placa por la contracción de volumen de la mezcla polimérica tal como lo muestra la Figura 6.2. Esta disminución se refleja en el procedimiento de cálculo ya que el valor de Δx debe ser calculado para cada tiempo de integración n , y de esta manera calcular λ , checando que su valor no exceda de 0.5 para evitar problemas de estabilidad.

Analizando el término β de la Ecuación 6.23, puede observarse que es función de $T_{i,n+1}$ y por lo tanto debe resolverse simultáneamente el balance de masa y el de energía para cada uno de los puntos de la malla. Para obtener el valor de $T_{i,n+1}$ de la Ecuación 6.23 se emplea el Método de Newton-Raphson para resolver ecuaciones algebraicas no lineales. La derivada de la función se evalúa numéricamente empleando nuevamente el Método de Diferencias Finitas. Para evaluar el valor de la función en el Newton-Raphson y en el cálculo de la derivada numérica, se discretizaron numéricamente las ecuaciones diferenciales ordinarias con el Método de Runge-Kutta de Cuarto Orden para la integración numérica de sistemas de ecuaciones dado por la Ecuación 3.40.

Al haber supuesto estado cuasi-estacionario en el modelo cinético, surgieron tres ecuaciones algebraicas, las Ecuaciones 6.9, 6.10 y 6.11. La Ecuación 6.9 es no lineal y se resuelve numéricamente para λ_0 con el método de Newton-Raphson. Las Ecuaciones 6.10 y 6.11 se resuelven junto con las demás expresiones algebraicas del modelo cinético antes de que el Runge-Kutta evalúe las ecuaciones diferenciales ordinarias dadas por las Ecuaciones 6.12 a 6.16.

Para que el Newton-Raphson encuentre la raíz $T_{i,n+1}$ de la Ecuación 6.23 se supone como primera aproximación el valor de $T_{i,n}$. Una vez que el Newton-Raphson encontró la temperatura $T_{i,n+1}$ pasa al siguiente punto $i+1$. Cuando se realiza el cálculo para el punto $i = 0$, correspondiente al centro de la placa, se

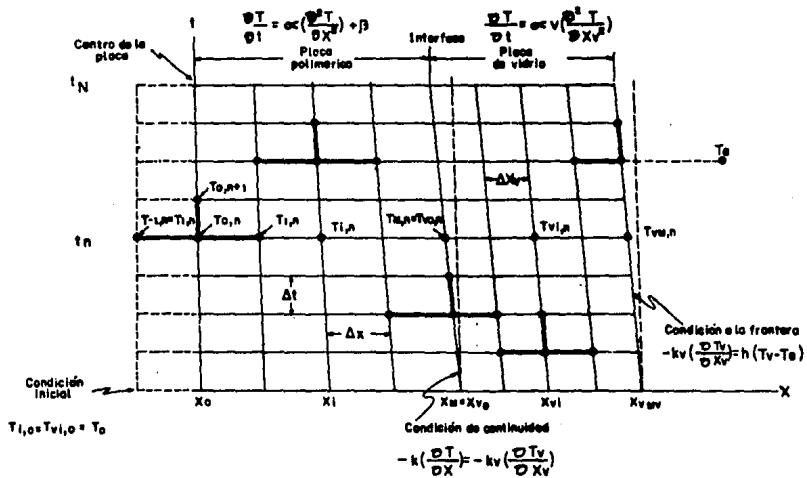


Figura 6.2 Malla de diferencias finitas para el sistema de placas.

supone que la temperatura $T_{i-1,n}$ es igual a la temperatura del punto $i = 1$, debido a la propiedad de simetría.

El resolver el modelo de esta manera, es equivalente a resolver un reactor por lotes no isotérmico para cada uno de los puntos de la malla. Esto implica que cada punto i , tendrá su propia historia del avance de la reacción a lo largo del tiempo, la cual será alterada por las temperaturas de los puntos laterales al punto i .

Originalmente las condiciones iniciales en todos los puntos de la malla son iguales. Conforme avanza el tiempo, las condiciones anteriores en cada punto van cambiando. Cada punto i a un determinado tiempo $n+1$, utiliza como condiciones anteriores los resultados obtenidos para ese mismo punto i en el tiempo anterior n y los resultados obtenidos en ese punto i al tiempo $n+1$ serán utilizados como condiciones anteriores en el punto $n+2$. Las condiciones iniciales y anteriores son las necesarias para llevar a cabo la integración de la ecuación diferencial parcial y las ecuaciones diferenciales ordinarias.

De ésta manera se obtienen todas las temperaturas de los puntos intermedios de la placa polimérica y al mismo se obtienen los demás parámetros cinéticos para cada punto, como son: conversión, concentración de iniciador y pesos moleculares. Es decir, los cálculos se realizan desde el punto $i = 0$ hasta el punto $i = H - 1$, para H divisiones pares en la placa polimérica, en un tiempo n dado.

Para calcular la temperatura en la interfase, se le aplica a la Ecuación 6.19 el Método de Diferencias Finitas, quedando una expresión equivalente a la Ecuación 4.46

$$\begin{aligned}
& \left\{ T_{M-1,n} \left[\frac{k_p}{\Delta x_p} \right] + T_{M,n} \left[\frac{1}{2\Delta t} \left[\frac{\Delta x_p k_p}{\alpha_p} + \frac{\Delta x_v k_v}{\alpha_v} \right] \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{k_p}{\Delta x_p} - \frac{k_v}{\Delta x_v} \right] + T_{M+1,n} \left[\frac{k_p}{\Delta x_p} \right] + \frac{\Delta x_v k_v \beta}{2\alpha_v} \right\} \\
& + \left\{ \frac{1}{2\Delta t} \left[\frac{\Delta x_p k_p}{\alpha_p} + \frac{\Delta x_v k_v}{\alpha_v} \right] \right\} - T_{M,n+1} = 0 \quad (6.25)
\end{aligned}$$

donde $T_{M-1,n}$ es la temperatura de un punto adyacente a la interfase sobre la placa polimérica, $T_{M,n}$ y $T_{M,n+1}$ ($T_{M,n} = T_{V_{0,n}}$, $T_{M,n+1} = T_{V_{0,n+1}}$) son las temperaturas de la interfase al tiempo n y $n+1$ respectivamente, y $T_{M+1,n}$ ($T_{M+1,n} = T_{V_{1,n}}$) es la temperatura de el punto adyacente a la interfase sobre la placa de vidrio.

Se puede ver que la Ecuación 6.25 tiene una estructura muy similar a la Ecuación 6.23 y por lo tanto también se obtiene el valor de $T_{M,n+1}$ con el uso del Newton-Raphson siguiendo un procedimiento casi idéntico.

Aplicando el Método de Diferencias Finitas a la Ecuación 6.20, que describe la transferencia de energía en la placa de vidrio, y despejando a $T_{V_{i,n+1}}$ se tiene

$$T_{V_{i,n+1}} = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} (T_{V_{i-1,n}} - 2T_{V_{i,n}} + T_{V_{i+1,n}}) + T_{V_{i,n}} \quad (6.26)$$

donde dicha expresión se aplica para los puntos intermedios de la placa de vidrio, desde que $i = 1$ hasta que $i = M_v - 1$, para M_v divisiones en el vidrio.

Para la Ecuación 6.21, que da la condición a la frontera, se utiliza la expresión de Diferencias Finitas obtenida en el Capítulo 4 y dada por la Ecuación 4.56

$$T_{v, Mv, n+1} = \left[T_{v, Mv-1, n} \left(\frac{k_v}{\Delta x_v} \right) + T_{v, Mv, n} \left(\frac{\Delta x_v k_v}{2 \alpha_v \Delta t} - \frac{k_v}{\Delta x_v} \right) + Te(h) \right] + \left[\frac{\Delta x_v k_v}{2 \alpha_v \Delta t} + h \right], \quad (6.27)$$

donde se puede calcular la temperatura de la frontera $T_{v, Mv, n+1}$ de forma directa.

Para evaluar la conductividad térmica, densidad, calor específico, difusividad térmica y el coeficiente convectivo de transferencia de calor, propiedades de los medios requeridas en las Ecuaciones 6.23, 6.25, 6.26 y 6.27, se utiliza la temperatura media del respectivo medio. Para evaluar la temperatura media, se utiliza la definición de valor medio

$$\bar{v} = \frac{\int_a^b f(x) dx}{b-a} \quad (6.28)$$

donde el valor de la integral se calcula con el método de integración de Simpson

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{1}{3} \Delta x \left[f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + \dots + 4f(x_{i-1}) + 2f(x_i) + 4f(x_{i+1}) + \dots + 2f(x_{N-2}) + 4f(x_{N-1}) + f(x_N) \right] \quad (6.29)$$

donde Δx es el espaciamento entre punto y punto de la malla de diferencias finitas para cada uno de los medios dado por

$$\Delta x = \frac{(b-a)}{N}, \quad (6.30)$$

donde $(b-a)$ es la longitud del espesor del medio (recordar que el espesor de la placa polimérica, disminuye conforme avanza la reacción), N es el número de divisiones en el medio correspondiente, el cual debe ser par para poder aplicar la Ecuación 6.29, además que la condición de simetría en la placa polimérica, también requiere de esta condición.

Sustituyendo las Ecuaciones 6.29 y 6.30 en la Ecuación 6.28 nos queda

$$\bar{V} = \frac{1}{2N} \left[f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + \dots \right. \\ \left. 4f(x_{i-1}) + 2f(x_i) + 4f(x_{i+1}) + \dots \right. \\ \left. + 2f(x_{N-2}) + 4f(x_{N-1}) + f(x_N) \right]. \quad (6.31)$$

donde dicha expresión no solo se utilizó para calcular la temperatura media de ambos medios, sino también otras propiedades medias como la conversión, la concentración de iniciador y los pesos moleculares de la placa polimérica.

Para garantizar que la solución de las ecuaciones diferenciales discretizadas por el Método de Diferencias Finitas no oscile, se deben cumplir con las condiciones de estabilidad. Para las Ecuaciones 6.23 y 6.26 basta con garantizar que a cualquier tiempo n de integración se garantice que

$$\frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} < 0.5, \quad (6.32)$$

en ambos medios, y para la Ecuación 6.25 se debe garantizar que

$$\Delta t \frac{\frac{k_p}{\Delta x_p} + \frac{k_v}{\Delta x_v}}{\frac{\Delta x_p k_p}{\alpha_p} + \frac{\Delta x_v k_v}{\alpha_v}} < 0.5. \quad (6.33)$$

Una vez que se han iniciado los cálculos, las restricciones dadas por las Ecuaciones 6.31, 6.32 y 6.33, pueden garantizarse, debido a que el tamaño de paso de integración Δt , se puede modificar fácilmente, haciéndolo más pequeño para conseguir la condición requerida. Para ello se debe tener en cuenta que la conductividad térmica k , y la difusividad térmica α , en ambos medios, cambian con la temperatura, la cual cambia con el tiempo de una manera que no es fácilmente predecible. Además el valor de Δx_p , va disminuyendo con el tiempo, debido a la contracción del volumen de reacción.

Las condiciones iniciales de tipo cinético necesarias para realizar los cálculos en la placa, se obtienen de realizar los cálculos para un reactor isotérmico de tanque agitado por lotes, antes de realizar los cálculos de la placa. Con esto se calcula la conversión, la concentración de iniciador y los momentos en la prepolimerización. Las ecuaciones empleadas para ello, son las mismas que las empleadas en el balance de masa de la placa y su integración se lleva a cabo de forma idéntica.

6.3 DESARROLLO DEL PROGRAMA DE COMPUTO

Con lo hasta ahora expuesto en este capítulo, se desarrollo un programa de cómputo que simula la polimerización en masa de una placa acrílica. El programa fue desarrollado en lenguaje Fortran 77 en una computadora HP-9000, serie 800. El programa es estructurado, ya que presenta una estructura de forma modular, es decir las diferentes partes del programa se realizaron en subrutinas separadas, de manera que el programa final sea más entendible y/o pueda ser modificado con mayor facilidad. Para llevar a cabo el desarrollo del programa, se realizó un Diagrama de Flujo muy general, en el cual se representaban los principales bloques de cálculos.

Cada bloque o subrutina que requería el programa principal, se programaba por separado, se depuraba y corregía hasta que la subrutina corriera correctamente para su posterior unificación en el programa principal. De esta manera se realizaron las principales subrutinas que se dan a continuación:

Diferencias_Finitas. Esta subrutina calcula los gradientes de temperatura que se generan en la placa polimérica y en la placa de vidrio. Para ello utiliza las Ecuaciones 6.23, 6.25, 6.26 y 6.27 obtenidas de aplicar el Método de Diferencias Finitas.

Valor_Medio_Simpson. Esta subrutina calcula el valor medio de las variables cuyos gradientes se generan en la placa polimérica o en el vidrio, como por ejemplo la temperatura. Para

ello utiliza la definición de valor medio y lleva a cabo la integración por el método de Simpson. Se utiliza la Ecuación 6.31.

Newton_Raphson. Esta subrutina resuelve un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales con el Método de Newton-Raphson. La subrutina tiene la capacidad de evaluar el Jacobiano a partir de las derivadas analíticas o numéricamente con diferencias finitas hacia atrás, hacia adelante o diferencias centrales. Para evitar invertir la matriz jacobiana, se resuelve un sistema de ecuaciones algebraicas lineales. La subrutina está adecuada para resolver la Ecuación 6.23.

Ecuas_Simu. Esta subrutina resuelve numéricamente un sistema de ecuaciones simultáneas lineales. Está desarrollada para usarse con el Newton-Raphson.

Runge_Kutta. Esta subrutina integra sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias no rígidas con el Método de Runge-Kutta de cuarto orden.

Ecuacions_Diferenciales_Ordinarias. En esta subrutina se evalúan las ecuaciones diferenciales ordinarias, para el Runge-Kutta, dadas por el Modelo Cinético de Chiu, Carratt y Soong, para el caso en el que se supone estado cuasi-estacionario.

Newton_Raphson_2. Esta subrutina resuelve la Ecuación 6.9 para el valor de λ_0 . Su estructura es idéntica a la subrutina Newton_Raphson, excepto que aquí se evalúa la derivada de manera analítica.

Correc_longi_por_Contrac_de_Volu. Esta subrutina calcula la longitud del espesor de la placa polimérica para cada tiempo n , pues la contracción de volumen causada por el avance de la reacción, altera el valor del espesor.

Definición. Esta subrutina define el número de pasos de integración y el número de divisiones, tanto en el vidrio como en la placa, tomando en cuenta las restricciones de estabilidad del Método de Diferencias Finitas.

Además, se generaron las subrutinas correspondientes para calcular las propiedades. Para ello se correlacionaron las propiedades a partir de datos experimentales reportados en la literatura. Las correlaciones se llevaron a cabo utilizando la paquetería IMSL.

Una vez que se contó con todas las subrutinas antes mencionadas y con las subrutinas que evalúan propiedades físicas y las que despliegan los resultados, se procedió a unificarlas en un programa principal. Dicho programa principal lee los archivos de datos, lleva a cabo la dirección principal del programa y calcula el reactor isotérmico por lotes que simula la prepolimerización.

Finalmente se depuró el programa en su conjunto, se comentó y se documentó. Los documentos generados son: Diagrama de Flujo, Manual de Usuario y Lista de Variables. Como resultado de esta etapa se obtuvo un programa llamado "PLACA 2000", con un tamaño del programa ejecutable de 319488 octetos.

CAPITULO 7

**SIMULACION DE LA
REACCION DE POLIMERIZACION
DE UNA PLACA ACRILICA**

7.1 SIMULACIONES DE LA POLIMERIZACIÓN DE LA PLACA

Con el programa PLACA 2000 se realizó una serie de cinco simulaciones que representan las reacciones de polimerización a diferentes condiciones de operación. El objetivo de estas simulaciones, es observar el comportamiento de los principales parámetros que intervienen en el curado con el fin de conocer y entender el proceso de polimerización de la placa acrílica.

Se escogieron los casos siguientes ya que presentan algún comportamiento de interés, o se desea conocer el efecto ocasionado al mover alguna de las variables independientes con lo cual se puede ver como es que afecta al proceso de curado.

La primera simulación representa una reacción de polimerización típica. Esta primera simulación abarca un intervalo de tiempo grande, de modo que se puedan apreciar los cambios a lo largo de una reacción casi completa en el curado. Todos los resultados generados por el simulador, fueron graficados para una mejor apreciación del comportamiento de las principales variables a lo largo de la prepolimerización y del curado. Se presentan algunos resultados del curado en gráficas tridimensionales, para conocer la forma de los gradientes que se forman en el espesor de la placa a lo largo de la reacción.

La segunda simulación corresponde a un caso en la que el espesor de la placa tiene un valor mayor que el anterior, además se alimenta el prepolímero cerca de su efecto gel y a una temperatura menor a la del agua de enfriamiento. La diferencia de estas temperaturas al inicio del curado es de 20 °C, siendo mayor la temperatura del prepolímero alimentado. Las gráficas que se presentan para este caso corresponden al tiempo en el que ocurren los principales cambios a analizarse.

La tercera simulación corresponde al caso en el que la temperatura del prepolímero es menor en 20 °C a la temperatura del agua de enfriamiento al inicio del curado, y el espesor de la placa polimérica es relativamente pequeño. Debe notarse que las temperaturas de alimentación del prepolímero y la del agua de

enfriamiento, son el caso contrario de la segunda simulación.

La cuarta simulación corresponde al mismo caso anterior, excepto que es agregada una cantidad extra de iniciador a la mezcla que se obtiene de la prepolimerización para que el curado se realice a mayor concentración de iniciador.

La quinta y última simulación que se presenta, es un caso en el que la placa polimérica es lo suficientemente gruesa para que haya gradientes muy pronunciados, es decir que los valores en alguna de las variables, como es la temperatura, sean muy diferentes en el centro de la placa con respecto a la interfase placa-vidrio. Para obtener esta simulación se requirió disminuir el espesor de la placa de vidrio para aumentar la transferencia de calor hacia el agua de enfriamiento y de esta manera evitar que la placa alcanzara la temperatura de ebullición del monómero en algún punto.

Los resultados de las simulaciones realizadas, se presentan a continuación en gráficas.

PRIMERA SIMULACION

Datos del proceso de prepolimerización:

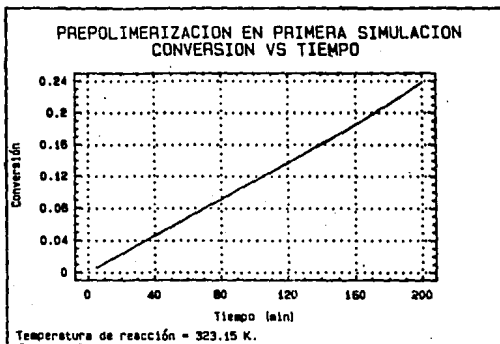
Tiempo de la reacción de prepolimerización	= 200.0 min
Tamaño de paso para la integración	= 1.0d-01 min
Temperatura de reacción	= 323.15 K
Carga de iniciador	= 1.548d-05 g-mol/cm ³

Datos del proceso de curado:

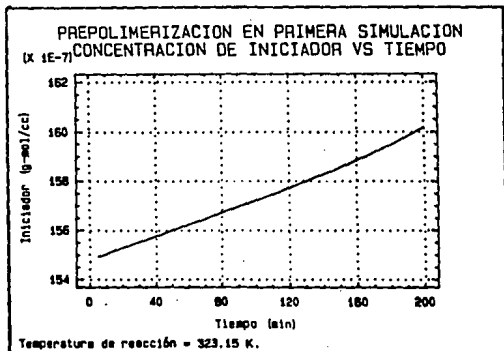
Tiempo de reacción	= 400.0 min
Temperatura a la que se carga el prepolimero	= 323.15 K
Temperatura inicial del vidrio	= 323.15 K
Temperatura del agua de enfriamiento	= 323.15 K
Iniciador extra	= 0.0d-00 g-mol/cm ³
Espesor de la placa	= 0.469 cm
Espesor del vidrio	= 0.5 cm
Altura de la placa	= 91.44 cm
Largo de la placa	= 91.44 cm
Número de puntos en la placa	= 5
Número de puntos en el vidrio	= 5
Número de cálculos utilizados	= 40000

Propósito de la simulación:

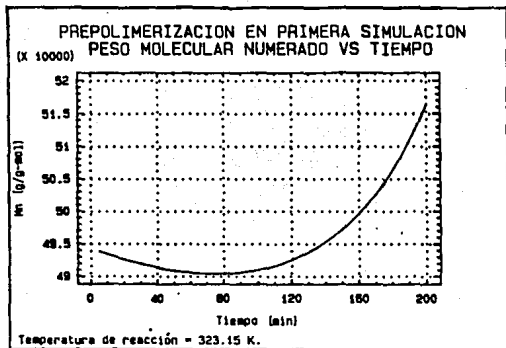
Con esta simulación se quiere conocer de una manera somera el comportamiento general de las principales variables que intervienen en la reacción de prepolimerización y de curado. Se pretende observar como varían los gradientes de temperatura, conversión, concentración de iniciador y pesos moleculares durante el tiempo de curado de la placa.



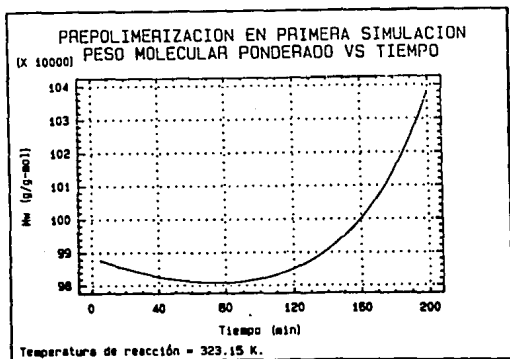
Gráfica 7.1



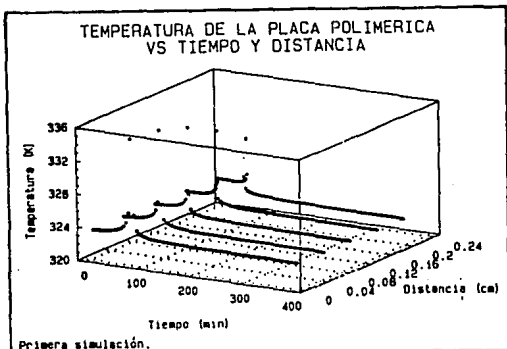
Gráfica 7.2



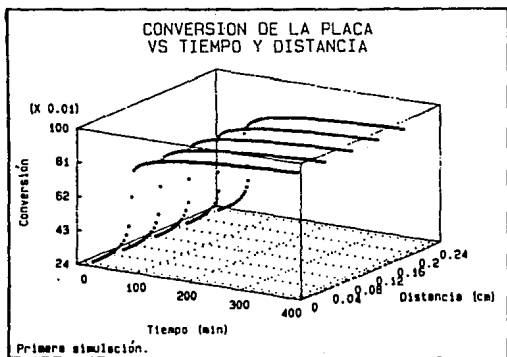
Gráfica 7.3



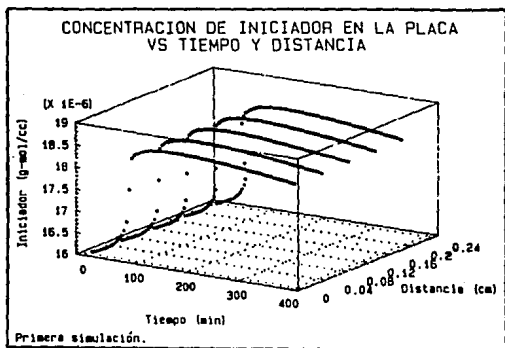
Gráfica 7.4



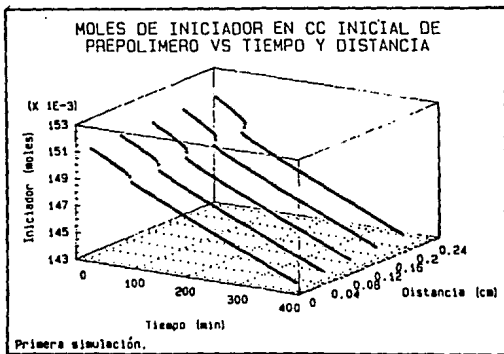
Gráfica 7.5



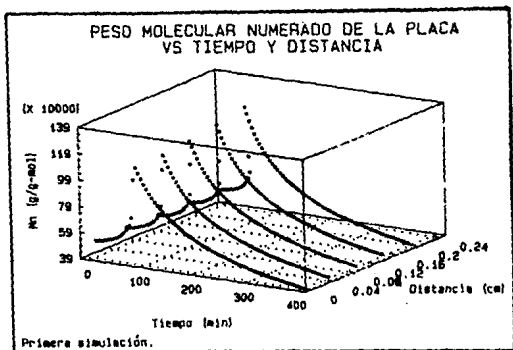
Gráfica 7.6



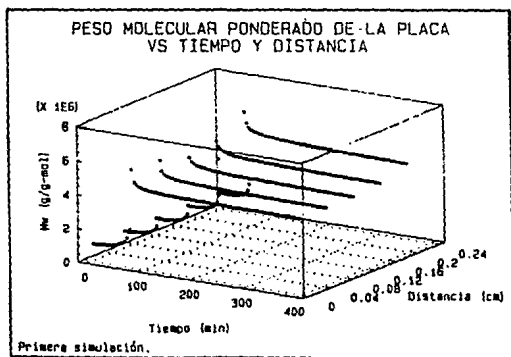
Gráfica 7.7



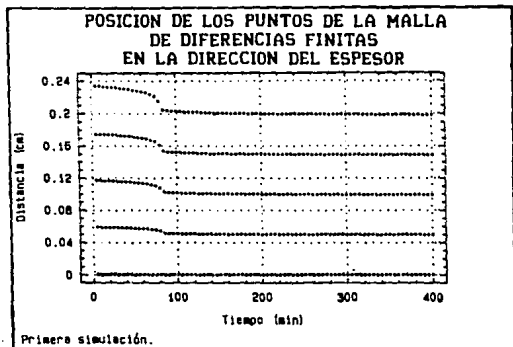
Gráfica 7.8



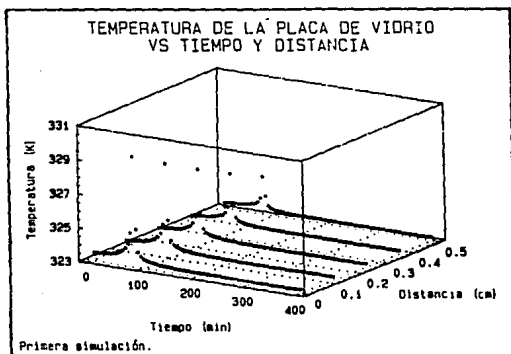
Gráfica 7.9



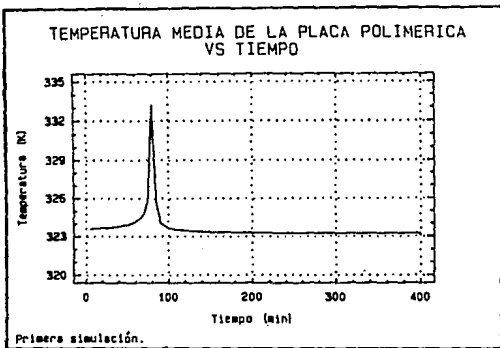
Gráfica 7.10



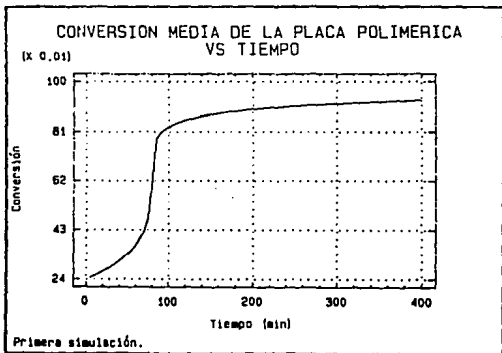
Gráfica 7.11



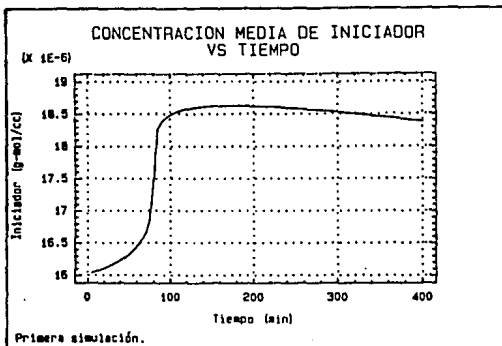
Gráfica 7.12



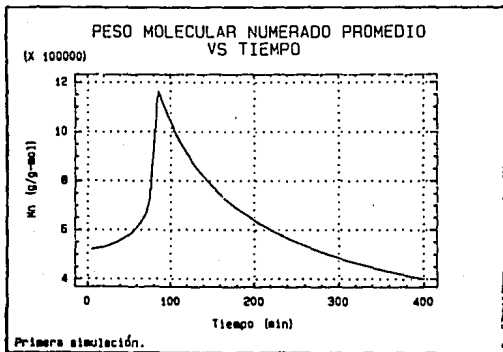
Gráfica 7.13



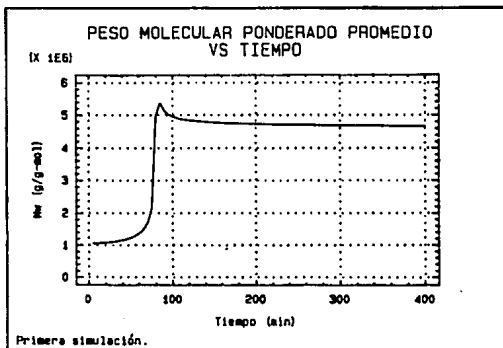
Gráfica 7.14



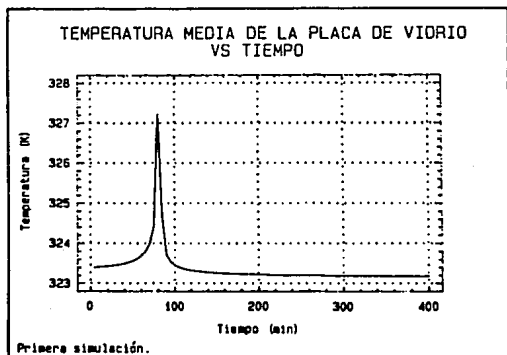
Gráfica 7.15



Gráfica 7.16



Gráfica 7.17



Gráfica 7.18

SEGUNDA SIMULACION

Datos del proceso de prepolimerización:

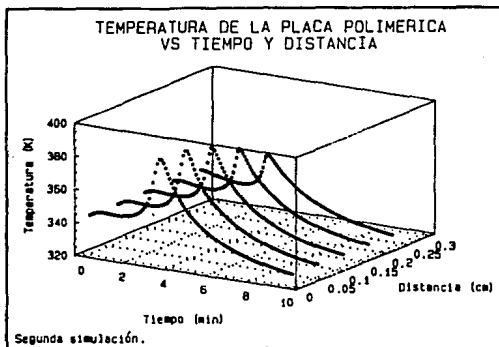
Tiempo de la reacción de prepolimerización	= 60.0 min
Tamaño de paso para la integración	= 1.0d-00 min
Temperatura de reacción	= 343.15 K
Carga de iniciador	= 1.548d-05 g-mol/cm ³

Datos del proceso de curado:

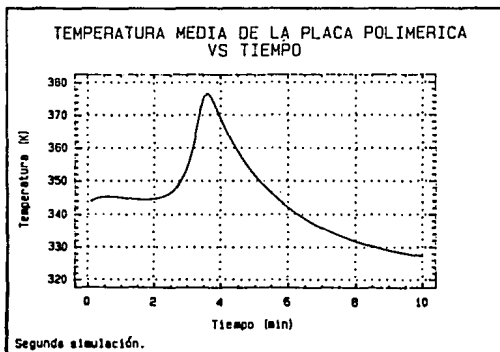
Tiempo de reacción	= 10.0 min
Temperatura a la que se carga el prepolímero	= 343.15 K
Temperatura inicial del vidrio	= 343.15 K
Temperatura del agua de enfriamiento	= 323.15 K
Iniciador extra	= 0.0d-00 g-mol/cm ³
Espesor de la placa	= 0.525 cm
Espesor del vidrio	= 1.00 cm
Altura de la placa	= 91.44 cm
Largo de la placa	= 91.44 cm
Número de puntos en la placa	= 5
Número de puntos en el vidrio	= 5
Número de cálculos realizados	= 4000

Propósito de la simulación:

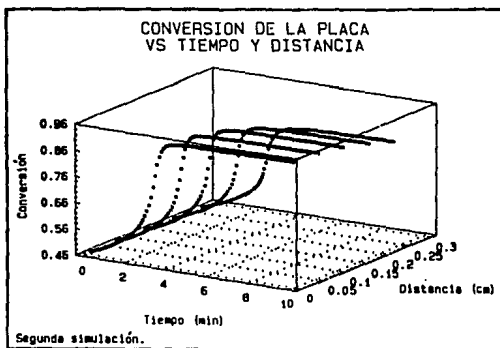
Se pretende observar como varía la temperatura de la placa y su conversión cuando se le alimenta un prepolímero cercano al efecto gel y a una temperatura mayor a la del agua de enfriamiento. Los principales cambios se presentan al principio del curado por la cercanía al efecto gel.



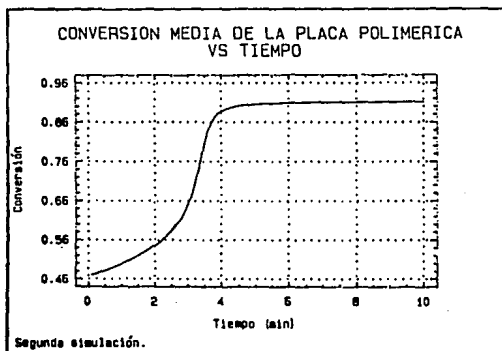
Gráfica 7.19



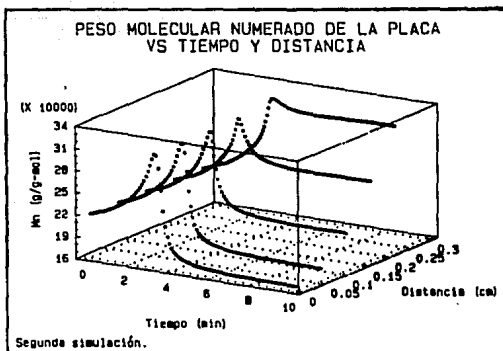
Gráfica 7.20



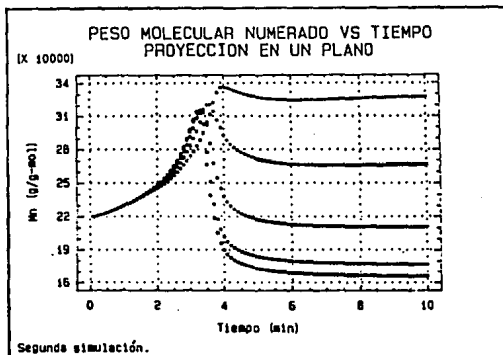
Gráfica 7.21



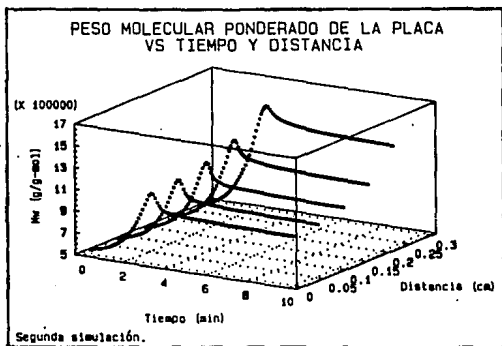
Gráfica 7.22



Gráfica 7.23



Gráfica 7.24



Gráfica 7.25

TERCERA SIMULACION

Datos del proceso de prepolimerización:

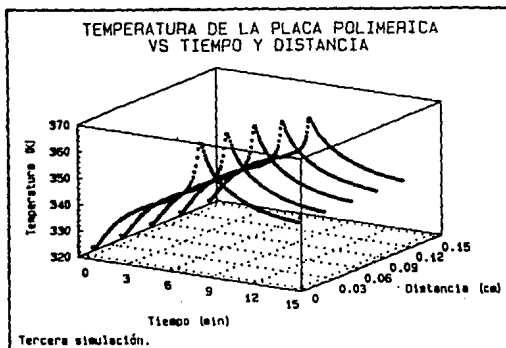
Tiempo de la reacción de prepolimerización = 269.0 min
Tamaño de paso para la integración = 1.0d-00 min
Temperatura de reacción = 323.15 K
Carga de iniciador = 1.548d-05 g-mol/cm³

Datos del proceso de curado:

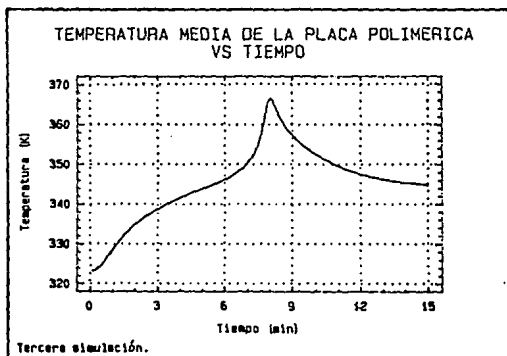
Tiempo de reacción = 15.0 min
Temperatura a la que se carga el prepolímero = 323.15 K
Temperatura inicial del vidrio = 323.15 K
Temperatura del agua de enfriamiento = 343.15 K
Iniciador extra = 0.0d+00 g-mol/cm³
Espesor de la placa = 0.2696 cm
Espesor del vidrio = 1.00 cm
Altura de la placa = 91.44 cm
Largo de la placa = 91.44 cm
Número de puntos en la placa = 5
Número de puntos en el vidrio = 5
Número de cálculos realizados = 4500

Propósito de la simulación:

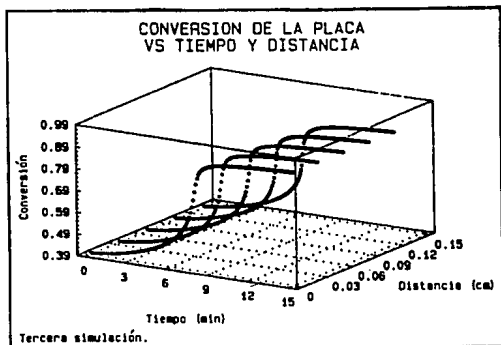
Con esta simulación se pretende observar como varían los gradientes de temperatura y de conversión de la placa cuando se le alimenta un prepolímero cercano al efecto gel y a una temperatura menor a la del agua de enfriamiento. Los cambios a observar son los que ocurren durante el efecto gel.



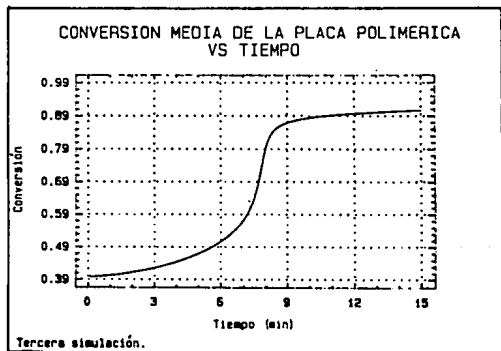
Gráfica 7.26



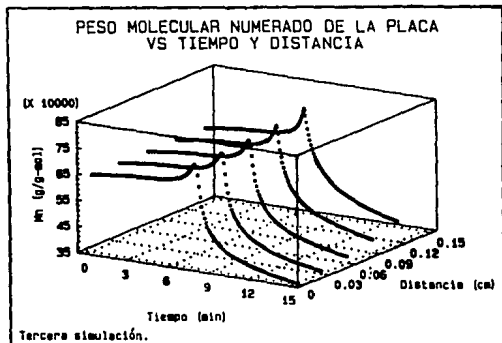
Gráfica 7.27



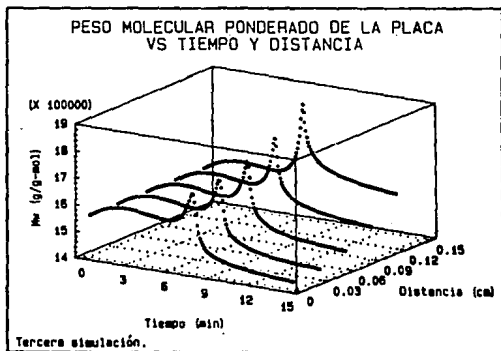
Gráfica 7.28



Gráfica 7.29



Gráfica 7.30



Gráfica 7.31

CUARTA SIMULACION

Datos del proceso de prepolimerización:

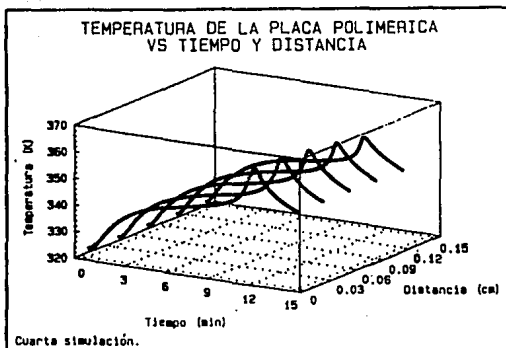
Tiempo de la reacción de prepolimerización	= 289.0 min
Tamaño de paso para la integración	= 1.0d-00 min
Temperatura de reacción	= 323.15 K
Carga de iniciador	= 1.548d-05 g-mol/cm ³

Datos del proceso de curado:

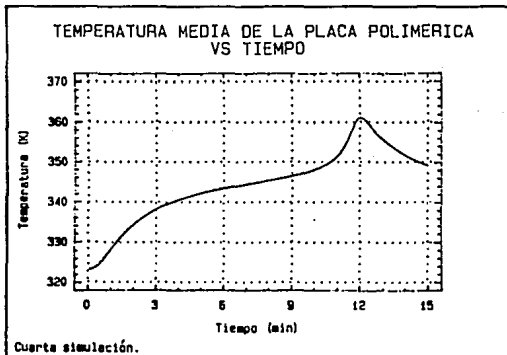
Tiempo de reacción	= 15.0 min
Temperatura a la que se carga el prepólímero	= 323.15 K
Temperatura inicial del vidrio	= 323.15 K
Temperatura del agua de enfriamiento	= 343.15 K
Iniciador extra	= 1.032d-05 g-mol/cm ³
Espesor de la placa	= 0.2696 cm
Espesor del vidrio	= 1.00 cm
Altura de la placa	= 91.44 cm
Largo de la placa	= 91.44 cm
Número de puntos en la placa	= 5
Número de puntos en el vidrio	= 5
Número de cálculos realizados	= 4500

Propósito de la simulación:

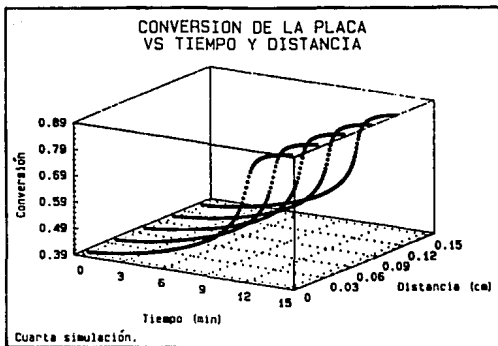
Se quiere observar como varía la temperatura de la placa, su conversión y su peso molecular cuando se le alimenta un prepólímero cercano al efecto gel, a una temperatura menor a la del agua de enfriamiento y agregando una cantidad extra de iniciador en el curado. La única diferencia con la simulación anterior es que en este caso, la concentración de iniciador durante el curado es mayor.



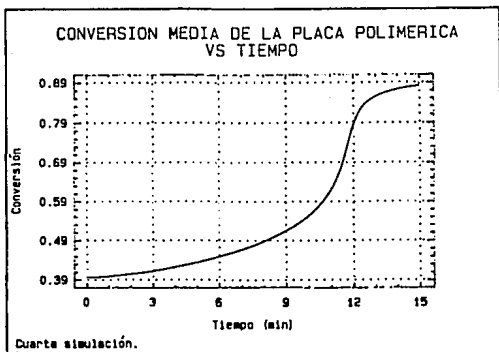
Gráfica 7.32



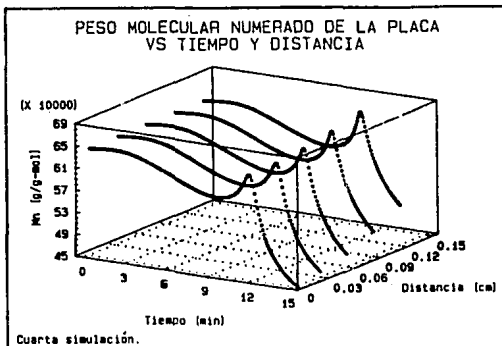
Gráfica 7.33



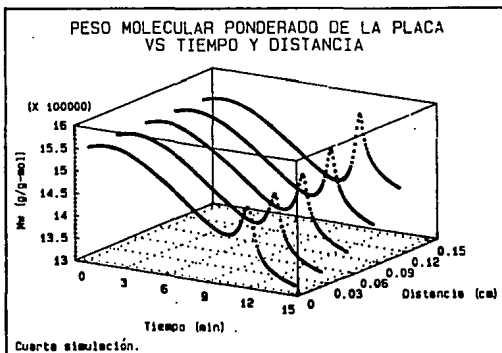
Gráfica 7.34



Gráfica 7.35



Gráfica 7.36



Gráfica 7.37

QUINTA SIMULACION

Datos del proceso de prepolimerización:

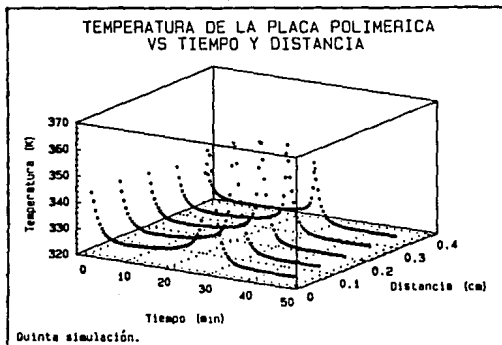
Tiempo de la reacción de prepolimerización	= 50.0 min
Tamaño de paso para la integración	= 1.0d-00 min
Temperatura de reacción	= 343.15 K
Carga de iniciador	= 1.548d-05 g-mol/cm ³

Datos del proceso de curado:

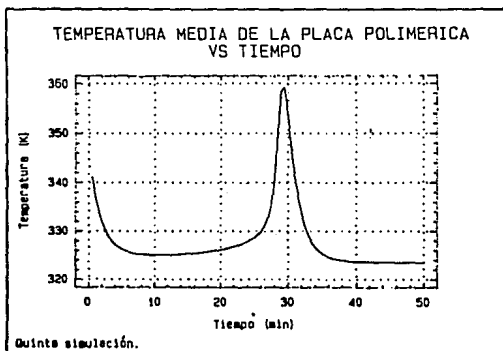
Tiempo de reacción	= 50.0 min
Temperatura a la que se carga el prepolímero	= 343.15 K
Temperatura inicial del vidrio	= 343.15 K
Temperatura del agua de enfriamiento	= 323.15 K
Iniciador extra	= 0.0d-00 g-mol/cm ³
Espesor de la placa	= 0.7268 cm
Espesor del vidrio	= 0.5 cm
Altura de la placa	= 91.44 cm
Largo de la placa	= 91.44 cm
Número de puntos en la placa	= 5
Número de puntos en el vidrio	= 5
Número de cálculos realizados	= 5000

Propósito de la simulación:

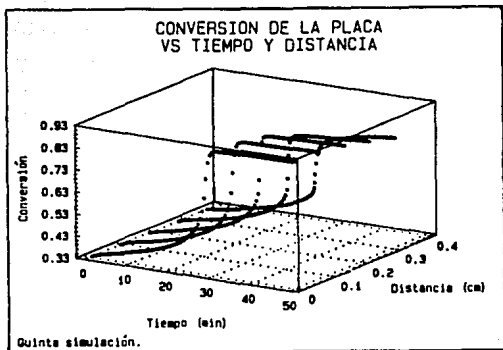
Se quiere ver como se afectan los gradientes de temperatura, conversión y peso molecular, cuando el espesor de la placa es más grande que los anteriores.



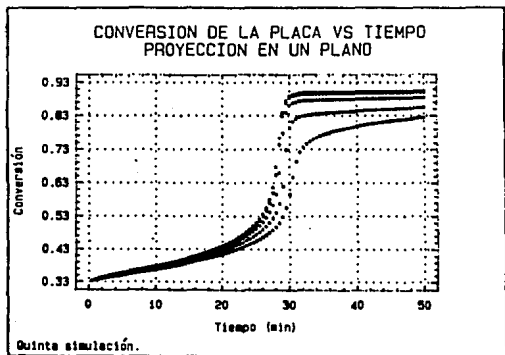
Gráfica 7.38



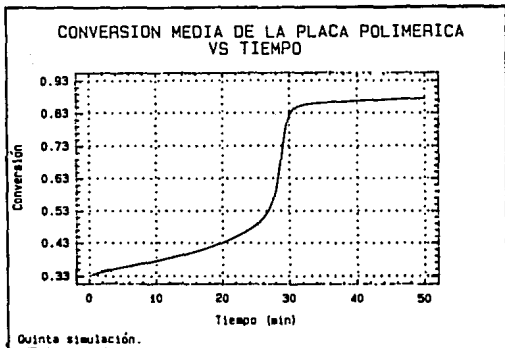
Gráfica 7.39



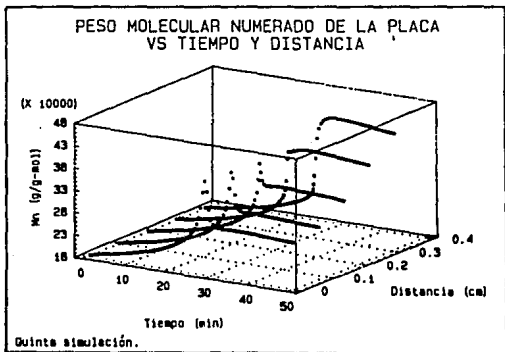
Gráfica 7.40



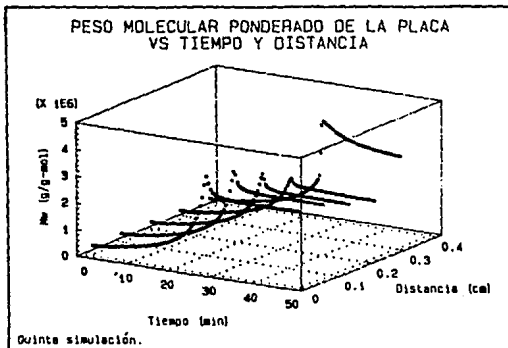
Gráfica 7.41



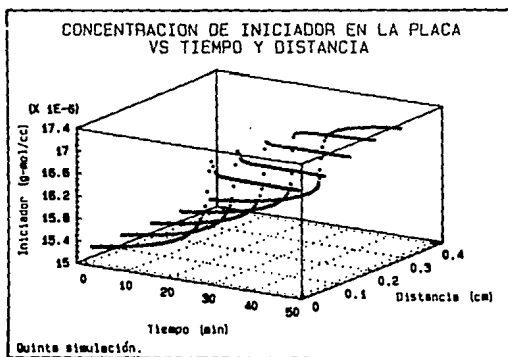
Gráfica 7.42



Gráfica 7.43



Gráfica 7.44



Gráfica 7.45

7.2 ANALISIS DE RESULTADOS

Primera simulación. Como puede verse en la Gráfica 7.1, cuando se lleva a cabo la prepolimerización a una temperatura de 323.15 K, la conversión alcanzada a 200 minutos de reacción es de 0.24 aproximadamente. Durante este periodo la tasa de cambio de la conversión es aproximadamente constante, ya que no se presenta aún el efecto gel que pudiera disparar la reacción.

La Gráfica 7.2, muestra como se incrementa la concentración de iniciador conforme avanza la reacción. Esto, es debido a que la tasa de consumo de iniciador es mucho menor a la tasa de disminución de volumen de la mezcla de reacción debido al avance de la reacción de polimerización, y por lo tanto la concentración de iniciador se ve incrementada.

Los pesos moleculares dados por las Gráficas 7.3 y 7.4, presentan un comportamiento muy similar entre sí. Al principio los pesos moleculares presentan un gran aumento en su valor y posteriormente van disminuyendo ligeramente hasta presentar un mínimo aproximadamente a los 80 minutos y posteriormente aumentan tal como fue encontrado por Chiu, Carratt y Soong (ver Capítulo 5).

En el curado de la placa se forman gradientes de temperaturas a lo largo del espesor de la placa, tal como lo muestra la Gráfica 7.5. La temperatura más alta de cada gradiente, se encuentra en el centro de la placa, que corresponde a la distancia 0 de la gráfica, y la temperatura más baja, es la de la interfase placa-vidrio, que corresponde a la distancia más grande de la gráfica. Por lo tanto, la energía en forma de calor en la placa, fluye del centro hacia la interfase. Este efecto se puede apreciar en la gráfica, observando las temperaturas más altas alcanzadas debido al efecto gel. Como puede verse, en este gradiente, los puntos presentan una tendencia parabólica. Después de que ocurre el efecto gel, la temperatura de la placa está cerca de su régimen permanente.

Los gradientes de conversión de la placa están dados por

la Gráfica 7.6. Se puede observar que los gradientes presentan una forma que tiende a ser rectilínea antes y después del efecto gel. Para cualquiera de los puntos localizados en la placa, puede verse que la conversión avanza de una manera clásica como en todas las polimerizaciones en masa con efecto gel.

La concentración de iniciador dada por la Gráfica 7.7, presenta la misma tendencia que tenía durante la reacción de prepolimerización, es decir, la concentración aumenta conforme avanza el tiempo de reacción debido a la contracción de volumen que experimenta la placa. Los gradientes que se generan tienen una forma casi recta, excepto durante el efecto gel donde su forma es de tipo parabólica. La concentración más alta de iniciador se encuentra en el centro de la placa y la más baja en la interfase placa-vidrio. La concentración aumenta en forma proporcional tal como lo hace la conversión hasta el efecto gel, ya que después de éste, la concentración disminuye debido a que la tasa de contracción de volumen ha disminuido siendo mayor ahora la tasa de consumo de iniciador.

Por su parte, la masa de iniciador siempre desciende tal como lo muestra la Gráfica 7.8, en donde se muestra la masa de iniciador en cada uno de los puntos de la placa para un volumen inicial de 1 cm^3 de prepolímero. Como puede verse, el consumo de iniciador es mayor durante el efecto gel y al mismo tiempo se consume más iniciador en el centro de la placa que en la interfase, debido a que la temperatura más alta siempre se encuentra en el centro de la placa.

Los gradientes del peso molecular numerado dados por la Gráfica 7.9, nos muestra que el peso molecular más alto se encuentra en los extremos de la placa polimérica correspondiente a la temperatura más baja. Los gradientes son casi lineales y el comportamiento del peso molecular aumenta ligeramente al principio y durante el efecto gel aumenta rápidamente hasta presentar un máximo para posteriormente caer suavemente hasta que llega a un peso molecular más bajo que el del inicio del curado.

La Gráfica 7.10 da los gradientes del peso molecular

ponderado, los cuales presentan comportamientos similares a los del peso molecular numerado, es decir, el peso molecular más alto se encuentra en los extremos de la placa. En cada posición de la placa, el peso molecular ponderado decae después que se presenta el efecto gel, pero no lo hace como en el caso del peso molecular numerado. El peso molecular numerado decae rápidamente mientras que el peso molecular ponderado no lo hace debido a que aumenta la concentración de las cadenas largas de polímero y disminuye la concentración de las cadenas cortas después que el efecto gel se ha presentado.

La Gráfica 7.11 nos da la posición de cada punto conforme avanza la reacción de la placa. El punto que se encuentra a la mayor distancia es el correspondiente a la frontera placa-vidrio, mientras que el punto que se encuentra a la distancia 0 es el correspondiente al centro de la placa. Como puede observarse, el cambio en la posición de los puntos es mayor durante el efecto gel, y después de éste, los cambios son despreciables.

Los gradientes de temperatura de la placa de vidrio están dados por la Gráfica 7.12. Los gradientes son muy similares a los que se presentan en una mitad de la placa polimérica. El punto localizado a la distancia 0 corresponde a la interfase placa-vidrio y el punto que se localiza más lejos corresponde a la frontera vidrio-agua de enfriamiento. En este caso la temperatura más alta corresponde a la interfase y la más baja a la frontera, por lo tanto, la energía en forma de calor se transfiere de la interfase a la frontera.

Las Gráficas 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17 y 7.18, dan los valores medios durante el tiempo de reacción de la temperatura de la placa polimérica, la conversión, la concentración de iniciador, el peso molecular numerado, el peso molecular ponderado y la temperatura de la placa de vidrio, respectivamente. En cada una de estas gráficas, se puede ver la forma que presenta cada parámetro en cada posición de la placa como función del tiempo. Los principales cambios de todos estos parámetros se presentan alrededor de los 80 minutos de reacción, que es cuando se presenta

el efecto gel.

Segunda simulación. En este caso la reacción de prepolimerización se lleva a cabo a 343.15 K, que es una temperatura más alta que en la primera simulación. Se lleva a cabo durante 60 minutos con la misma concentración de iniciador que en el caso anterior y se alcanza una conversión de 0.47 aproximadamente.

La temperatura de carga del prepolimero a la placa es de 343.15 K y la temperatura del agua de enfriamiento es de 323.15 K. Para obtener gradientes muy pronunciados en el peso molecular, fue necesario aumentar el espesor de la placa hasta 0.525 cm y el espesor del vidrio a 1.0 cm. La Gráfica 7.19 nos muestra los gradientes de temperatura durante el transcurso de la reacción. Los gradientes presentan un máximo en el centro de la placa y la temperatura es mínima en la interfase; esta diferencia es más grande durante el efecto gel.

Analizando la temperatura media de la placa a partir de la Gráfica 7.20, se puede observar que al principio del curado la temperatura de la placa sigue subiendo durante algunos segundos. Esto es debido a que la reacción genera el calor suficiente para aumentar la temperatura de la placa. Posteriormente, la transferencia de calor hacia el vidrio y a su vez hacia el agua, es más rápida que el calor generado y la temperatura comienza a descender un poco por lo que el efecto gel aparece a los 3 minutos aproximadamente. En este momento, la temperatura comienza a subir nuevamente hasta presentar un máximo absoluto a los 3.5 minutos aproximadamente y después la temperatura sigue bajando acercándose a la temperatura del agua de enfriamiento.

Los gradientes de conversión dados por la Gráfica 7.21 tienen una forma parabólica, presentando la conversión más alta en el centro de la placa y la más baja en la interfase, esto implica que existe cierta diferencia entre los valores de cada punto debido a que la temperatura más alta se encuentra en el centro de la placa y por lo tanto es la zona en donde se forman más radicales libres, ocasionando que exista más consumo de monómero.

En la Gráfica 7.22, se da la conversión media de la placa, se puede observar la forma de la tendencia que sigue cada uno de los puntos. La conversión alcanzada al terminar el efecto gel es de 0.88, mayor a la alcanzada al finalizar el efecto gel en la Primera Simulación.

La Gráfica 7.23 da los gradientes del peso molecular numerado. Puede verse que al principio los gradientes tienen una forma horizontal, hasta que aparece el efecto gel en donde comienzan a tomar una forma parabólica con el valor más grande en la interfase y el valor más chico en el centro de la placa. Al terminar el efecto gel, estas diferencias se ven aumentadas de manera significativa. La diferencia muy grande que presenta la temperatura entre el centro de la placa y la interfase, es debido a la alta temperatura que se alcanza en el centro de la placa, originando un aumento en la concentración de radicales libres y ocasionando que se formen cadenas de polímero relativamente cortas mientras que en la interfase, debido a la baja temperatura la concentración de radicales libres es menor y por lo tanto se tiene más oportunidad de que se formen cadenas más largas de polímero.

La tendencia del peso molecular en cada punto es muy diferente, sobre todo después del efecto gel. La magnitud de las diferencias entre diferentes posiciones puede observarse en la Gráfica 7.24, la cual da la proyección de los gradientes en un plano. La curva con el peso molecular más alto, después del efecto gel, corresponde a la interfase, y la del más bajo corresponde al centro de la placa. Los pesos moleculares alcanzados de esta manera, son más pequeños que los de la primera simulación.

La Gráfica 7.25 presenta los gradientes del peso molecular ponderado. Puede verse que presentan un comportamiento muy similar a los gradientes del peso molecular numerado, excepto que la caída en los puntos centrales no es tan drástica.

Tercera simulación. En este caso se lleva a cabo la reacción de prepolimerización a una temperatura de 323.15 K durante 269 minutos para poder alcanzar una conversión de 0.4

aproximadamente. El curado se realiza a una temperatura de 343.15 K, esto implica que el agua de enfriamiento esta 20 °C por arriba de la mezcla de prepolimero alimentada.

La Gráfica 7.26 da los gradientes de temperatura del proceso de curado donde se puede observar que estos son casi horizontales, excepto durante el efecto gel en donde toman un poco la forma parabólica. La forma de los gradientes antes y después del efecto gel, se debe a que existe una buena transferencia de calor a través de la delgada placa polimérica. Analizando esta gráfica se puede ver que: al principio todos los puntos en la placa tienen la misma temperatura, posteriormente la mezcla se va calentando poco a poco, presentando la temperatura más alta en la interfase. Posteriormente, mientras que la mezcla se va acercando cada vez más al efecto gel, se provoca un autocalentamiento de la placa, lo cual ocasiona que la temperatura más alta se encuentre en el centro de la placa. Los gradientes de temperatura entre cada uno de los puntos, es más grande durante el efecto gel.

La Gráfica 7.27 muestra la temperatura media de la placa como función del tiempo. Se puede observar que la temperatura media más alta, debido al efecto gel, se presentó a los 8 minutos aproximadamente y que después del efecto gel, sólo tarda unos cuantos minutos para alcanzar la temperatura del agua de enfriamiento.

Los gradientes de conversión de este proceso están dados por la Gráfica 7.28, en la que se puede ver que la conversión es ligeramente mayor en el centro de la placa y disminuye hacia la interfase placa-vidrio, es decir, los gradientes son casi horizontales. Esto es debido a que el espesor de la placa polimérica es muy pequeño.

La conversión media de la placa dada por la Gráfica 7.29, da la forma de la trayectoria seguida por cada uno de los puntos, debido a que sus valores no dependen de la posición.

Los gradientes de los pesos moleculares están dados por

la Gráfica 7.30 y 7.31, donde se puede ver que sus valores más grandes se encuentran en la interfase y los más pequeños en el centro de la placa. Al principio estos gradientes también son casi horizontales, es decir, sus valores son muy similares. El peso molecular aumenta y después del efecto gel disminuye.

Los gradientes del peso molecular ponderado, presentan un comportamiento muy similar a los del peso molecular numerado. En cuanto al comportamiento general del peso molecular se puede observar que: al principio aumenta ligeramente hasta presentar un máximo relativo a los 3 minutos aproximadamente, posteriormente cae un poco para presentar un mínimo relativo a los 6 minutos, posteriormente aumenta debido al efecto gel para presentar un máximo absoluto a los 8 minutos aproximadamente y por ultimo bajar por debajo del valor con el que comenzó el curado.

Cuarta simulación. Con esta simulación se quiere observar como influye el incremento de la concentración de iniciador en el proceso de curado. Como puede verse en la Gráfica 7.32, los gradientes de temperatura no presentan un cambio significativo con respecto a la forma de los gradientes anteriores. En la Gráfica 7.33 se puede ver que la temperatura en el efecto gel es más baja y se presenta 4 minutos después con respecto a la simulación anterior. Esto es debido a que un incremento en la concentración de iniciador, aumenta la concentración de radicales libres y por lo consiguiente se forman cadenas de polímero menos largas, provocando que el efecto gel sea menos intenso debido a que la viscosidad de la mezcla es más baja.

Como puede apreciarse en la Gráfica 7.34, la forma de los gradientes de conversión también son muy similares en forma a los del caso anterior, pero debido a que la concentración de radicales libres es más alta, la conversión alcanzada después del efecto gel también es mayor. Este hecho se puede ver mejor en la Gráfica 7.35 que nos da la conversión media de la placa.

La Gráfica 7.36 presenta los gradientes de los pesos moleculares, en ésta se puede observar que en cada uno de los gradientes, existe una diferencia más grande entre los valores del

centro de la placa y de la interfase al finalizar el periodo de reacción, con respecto a los valores de la simulación anterior. Analizando el avance del peso molecular, se puede observar que antes de llegar al efecto gel, el peso molecular desciende mucho, recuperándose un poco durante el efecto gel y para después caer significativamente. Este descenso antes del efecto gel, se presenta en esta simulación mientras que en la anterior no, pues en la anterior, el peso molecular antes del efecto gel, permanece casi constante debido a que hay menos iniciador.

La Gráfica 7.37 muestra los gradientes del peso molecular ponderado, donde se puede ver que tiene una tendencia similar a la del peso molecular numerado. El comportamiento de cada uno de los puntos, también presenta esta similitud; pero los valores alcanzados al finalizar el periodo, se encuentran por debajo de los valores alcanzados en la simulación anterior. Esto es causado por una concentración más alta de cadenas cortas que largas por la abundancia de radicales libres generados debido a la alta concentración de iniciador.

Quinta simulación. En esta simulación se aumento el espesor de la placa polimérica y se disminuyó el espesor del vidrio de manera que se pudieran crear gradientes de temperatura muy pronunciados, es decir, para obtener gradientes de temperatura grandes en la placa polimérica, y de esta manera observar su efecto. Los gradientes de temperatura se pueden observar en la Gráfica 7.38, en donde los gradientes de temperatura son muy grandes, sobre todo al principio y durante el efecto gel.

La forma de la trayectoria seguida por cada uno de los puntos, se puede observar en la Gráfica 7.39 que da la temperatura media de la placa. Como puede verse, la placa tarda aproximadamente 6 minutos en enfriarse a una temperatura cercana a la del agua de enfriamiento. Posteriormente, la temperatura, permanece casi constante durante 16 minutos y después comienza a ascender por el efecto gel hasta presentar un máximo a los 29 minutos, para luego descender en tan solo 9 minutos, hasta una temperatura cercana a la del agua de enfriamiento.

La forma de los gradientes de temperatura, repercuten en la conversión generando también gradientes muy pronunciados, como pueden verse en la Gráfica 7.40. Analizando la conversión en cada punto se puede observar que la trayectoria seguida es muy diferente en cada uno de ellos. De la Gráfica 7.41 se puede ver que la conversión alcanzada en el centro de la placa es más alta que la de la interfase. Se puede observar también que el efecto gel se encuentra suavizado en la interfase y además se presenta un poco retrasado con respecto al centro de la placa. La conversión media de la placa está dada por la Gráfica 7.42, donde se puede ver que el efecto gel termina a los 32 minutos aproximadamente.

Los pesos moleculares también presentan gradientes muy pronunciados, como puede verse en la Gráfica 7.43, el valor mínimo se presenta en el centro de la placa y el máximo en la interfase. Analizando las trayectorias seguidas por cada uno de los puntos, se pueden ver que son muy diferentes entre si en cuanto a forma.

La Gráfica 7.44 da el comportamiento del peso molecular ponderado. Como puede observarse los gradientes también son muy pronunciados, pero en este caso, el mínimo no se encuentra ni en el centro de la placa ni en la interfase. En el centro de la placa sólo se presenta un mínimo relativo. Este comportamiento puede ser explicado con la concentración de radicales libres, la cual es función de la concentración de iniciador.

La Gráfica 7.45 nos muestra los gradientes de concentración de iniciador. La concentración de iniciador puede ser afectada por dos factores: el primero es la velocidad de consumo de iniciador, la cual depende de la temperatura que se tenga a un determinado tiempo; y el segundo es debido a la contracción de volumen de la placa. El primer factor hace que aumente su velocidad de consumo si aumenta la temperatura, es decir, este factor ocasiona que la concentración disminuya si la temperatura aumenta conforme avanza el tiempo de reacción. El segundo factor hace que la concentración aumente cuando disminuye el volumen conforme avanza la reacción.

Como puede verse en el primer punto, correspondiente al

centro de la placa, durante el efecto gel se contrae significativamente el volumen, ocasionando que la concentración de iniciador aumente. Al finalizar el efecto gel, la alta temperatura alcanzada, ocasiona que se consuma más iniciador. Por otra parte, el volumen se ha contraído y por lo tanto, la concentración de iniciador desciende al consumirse el iniciador debido a que los cambios de volumen ya no son lo suficientemente significativos como para ocasionar un aumento de concentración.

En los dos siguientes puntos, la temperatura es más baja conforme se acercan a la interfase, lo que ocasiona que el consumo de iniciador también sea bajo, y por lo tanto, la concentración de iniciador es más alta, pues como tienen conversiones muy similares al centro de la placa, la contracción de volumen también es similar.

En el cuarto punto, la temperatura durante el efecto gel fue lo suficientemente baja, que ocasionó que no se consumiera bastante iniciador, además la contracción de volumen durante el efecto gel ocasionó que la concentración de iniciador subiera a un valor tal que esa posición es la de concentración más alta de iniciador.

El quinto punto, correspondiente a la interfase, tiene una temperatura tan baja que ocasiona que la conversión de la reacción sea la más baja y por lo tanto, la contracción de volumen también sea menor, de manera que la concentración de iniciador sea la mínima, aunque la baja temperatura ocasione que se consuma poco iniciador.

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

Para realizar la simulación de un proceso, se debe contar con un simulador que describa el proceso lo más fielmente posible. La construcción de este simulador implica contar con expresiones matemáticas que propongan la fenomenología del proceso a simular. Para plantear estas expresiones matemáticas, que generalmente son sistemas de ecuaciones, es necesario proponer los fenómenos que se llevan a cabo en el proceso. Para este caso, se plantearon las ecuaciones diferenciales que describen el balance de masa y de energía. Este conjunto de expresiones matemáticas es lo que se conoce como modelo. Para resolver este modelo se pueden escoger diferentes estrategias, lo cual también implica escoger diferentes métodos numéricos a utilizar.

En este simulador se escogió el Método de Diferencias Finitas para discretizar la ecuación diferencial parcial parabólica que surge del balance de energía, pero también es posible usar el método de Elemento Finito. Para discretizar las ecuaciones diferenciales ordinarias del Modelo Cinético de Chiu, Carratt y Soong, que describe el balance de masa, se utilizó el método de Runge-Kutta de cuarto orden, pero también es posible utilizar cualquier otro método del tipo Runge-Kutta o de Euler. El hecho de haber supuesto estado cuasi-estacionario en el modelo cinético, nos trajo como consecuencia un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no rígidas; si se desea trabajar con todas las ecuaciones diferenciales del modelo cinético, se estaría trabajando con un sistema rígido y para ello se debe emplear un método de integración para sistemas rígidos. Los métodos numéricos que pueden ser empleados para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales rígidas, pueden ser el Adams o el Gear.

La estrategia seguida para resolver simultáneamente el balance de masa y el de energía para encontrar la temperatura en una posición de la placa polimérica, consiste en la discretización de las ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo cinético de manera numérica para posteriormente resolverlas junto con la expresión de diferencias finitas empleando un método de Newton-Raphson. Esta forma es adecuada, pues facilita la implementación del programa de cómputo, aunque el precio que se

paga por ello, se refleja en un tiempo de cómputo más largo.

Por otro lado, el método de Newton-Raphson, usado dos veces como subrutina en el programa, está diseñado para resolver sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales: éste es muy completo y puede ser implementado fácilmente en otros programas. Una de las características de esta subrutina, es que resuelve n ecuaciones y que puede calcular el Jacobiano de manera analítica o numérica para este último, usando para ello diferencias hacia atrás, hacia adelante o centrales. Otra característica es que no se invierte el Jacobiano sino que se plantea un sistema de ecuaciones algebraicas lineales, a partir de diferencias entre el cálculo actual y el anterior.

En cuanto a los resultados generados por el programa se puede decir que estos son congruentes y el comportamiento de los gradientes tienen una explicación lógica. Una de las desventajas del uso del modelo cinético de Chiu, Carrat y Soong, es que su rango de aplicación se encuentra fuera del rango real de producción de las placas. Esta es la causa por la que no se pueden comparar los resultados del simulador con resultados reales y por lo que sería conveniente utilizar un modelo cinético aún más completo. Sin embargo, de los resultados de las simulaciones realizadas se pueden generalizar los siguientes comportamientos.

Los gradientes de temperatura de la placa dependen del espesor de la placa, del espesor del vidrio, de la temperatura de alimentación del prepolímero, de la cantidad de iniciador con la que llega el prepolímero a la placa, de la conversión y de los pesos moleculares alcanzados en la prepolimerización.

La forma y valores que tomarán los gradientes de las variables: conversión, concentración de iniciador y pesos moleculares, los cuales se forman durante la producción de la placa, dependerán de la forma y de los valores que tomen los gradientes de temperatura. Pero se puede decir que si la temperatura aumenta, entonces la conversión aumenta, el consumo de iniciador aumenta y la contracción de volumen aumenta.

Si aumenta el consumo de iniciador, es porque se forman más radicales libres y esto ocasionará que los pesos moleculares sean disminuidos, sobre todo el ponderado, debido a que se forman moléculas de bajo peso molecular. El peso molecular numerado es sensible a la concentración de moléculas de bajo peso molecular, mientras que el peso molecular ponderado, es sensible a la concentración de moléculas de alto peso molecular.

Si la conversión aumenta, la contracción de volumen aumenta, por lo tanto la concentración de iniciador aumentará al contraerse el volumen, pero disminuirá al consumirse el iniciador por efecto de la temperatura. Estos dos factores determinarán el valor que tome la concentración de iniciador, aumentando si es más fuerte la contribución de la contracción de volumen y disminuyendo cuando sea más fuerte el consumo de iniciador por efecto de la temperatura.

El espesor de la placa polimérica, afectará en los gradientes de temperatura que se formen, siendo mayores cuando sea mayor el espesor. Si la placa es muy delgada, las propiedades obtenidas serán más homogéneas, tendiendo los gradientes ser lineales.

Las temperaturas generadas en la placa polimérica, también dependen del espesor de la placa de vidrio, siendo éstas más altas cuando sea mayor el espesor del vidrio.

La cantidad de iniciador adicionada al principio del curado, ocasionará que la temperatura sea más baja, debido a que aumentará la concentración de radicales libres y por lo tanto se generarán cadenas de polímero más cortas. Al formarse cadenas más cortas, los problemas difusionales serán menores y por lo tanto la generación de calor será menos pronunciada, dando tiempo a que la energía en forma de calor fluya al agua de enfriamiento.

Por último se sugiere para mejorar el simulador "Placa 2000" las siguientes actividades:

Implantar una subrutina que especifique automáticamente el tamaño de paso de integración adecuado, tanto para las

ecuaciones diferenciales ordinarias como para las ecuaciones diferenciales parciales. Para conseguir esto, es necesario tomar en cuenta las restricciones dadas por las Ecuaciones 6.32 y 6.33.

Sustituir la subrutina `Ecuacions_Diferencials_Ordinaris` por otra que contenga otro modelo cinético más completo cuyas ecuaciones consideren las reacciones de transferencia de cadena y la de terminación por combinación.

APENDICE A

PROGRAMA NEWTON-RAPHSON

MULTIVARIABLE

LISTADO DEL PROGRAMA

!save_locals on

PROGRAMA SOLUCION_SISTEMAS_DE_ECUACIONES

! Este programa resuelve sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales. El programa fue compilado y corrido en una computadora HP-9000, serie 800.

Realizado y programado por: Samuel Nova Retana.

13 de junio de 1990.

```

program Solucion_Sistemas_de_Ecuaciones
double precision x(5)
double precision t, w
integer v
namelist /parametros/ n,t,w,m,id,v
open (unit=1,name='datosnewton',type='old')
  read(1,parametros) ! Se leen los parametros del Newton.
close(unit=1)
write (*,fmt='(a4)'char(27)//'h'//char(27)//'J' ! Limpia pantalla
write (*,2)
write (*,parametros) ! Se escriben los parametros del Newton.
write (*,2)
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
  pause 'Oprima <return> para continuar...'
! Para el ejemplo de la subrutina funciones los valores de n,t,w,
! m, id y v deben ser los siguientes:
!
!   n = 3
!   t = 1.0e-08
!   w = 1.0e-05
!   m = 30
!   id = 0
!   v = 1
!
! Los datos anteriores deben de entrar por un archivo llamado
! "datosnewton" con la estructura de lectura del namelist "parametros".
!
!$parametros   n = 3,
!              t = 1.0d-08,
!              w = 1.0d-05,
!              m = 30,
!              id = 0,
!              v = 1,
!
!$end
! Los valores de las variables anteriores tomaran los valores de
! acuerdo a las necesidades de cada problema.
  type *, 'Valores iniciales'
  do i=1,n
    type 3,1
    read(*,*) x(i)
  end do

```

```

call Newton_Raphson (x,n,t,w,m,id,v)
do i=1,n
  type *, 'x(',i,')= ',x(i)
end do
close (unit=1)
call exit
stop
format(5(/))
3 format(2x,'x(',i2,')= ?')
end

```

```

.....
SUBROUTINA NEWTON_RAPHSON
.....

```

```

! Esta subrutina resuelve sistemas de ecuaciones no lineales. Este
! programa fue realizado de tal forma que pueda ser utilizado de
! manera general en otros programas como subrutina.
.....

```

```

! Realizado y programado por: Samuel Nova Retana.
.....

```

```

! 13 de junio de 1990.
.....

```

```

.....
subroutine Newton_Raphson (x,n,t,w,m,id,v)
double precision a(5,6),x(5),f(5)
double precision t,w,s
integer v,u
! n = numero de ecuaciones.
! t = error tolerado en el Newton-Raphson.
! w = fraccion de tamaño de paso para las derivadas numericas. Si se
! quiere una diferencia lateral superior, dar un valor positivo;
! si se quiere una diferencia lateral inferior, dar un valor
! negativo. Para la derivada central con dos diferencias laterales
! el signo es indiferente.
! m = numero maximo de iteraciones en el Newton-Raphson.
! id = bandera para definir el tipo de la derivada numerica de la
! subrutina der_num (ver esta para definir el valor de id,
! si v=1).
! v = tipo de derivada; si v=1, se calculan las derivadas
! numericamente; si v<>1, se usaran las derivadas analiticas y por
! lo tanto se deberan escribir en la subrutina derivadas.
do u=1,m
  type *, 'Iteracion h ',u
  call funciones(x,f,n)
  ! Se define la columna n+1 de la matriz extendida
  ! necesaria para ecua_simu .
  do i=1,n
    a(i,n+1)=-f(i)
  end do
  ! Se calculan las derivadas para definir el jacobiano.
  if (v.eq.1) then
.....

```

```

    call der_num (x,a,n,w,id) ! Se calculan numericamente.
else
    call derivadas (x,a)      ! Se calculan analiticamente.
end if
! Se calculan los deltas x's con ecua_simu,
! las cuales corresponden al vector a(i,n+1).
call ecua_simu (n,a)
! Se chequea la convergencia y se reasignan valores al vector
! x.
s=0.0d+00
do i=1,n
    ! Se definen los valores de x con delta x, procedente de
    ! ecua_simu.
    x(i)=x(i)+a(i,n+1)
    ! Se calcula la sumatoria para el calculo de la norma.
    s=s+a(i,n+1)**2.0d+00
end do
! Se calcula la norma y al mismo tiempo se compara con el
! error tolerado.
if(dsqrt(s).le.t) then
    return
end if
end do
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
type *,'El Newton-Raphson no converge.'
call exit
stop
end

```

```

.....
SUBROUTINA FUNCIONES

```

```

! Esta subrutina evalua el valor de la funcion obtenida al igualar a
! cero la ecuacion algebraica.

```

```

! Realizado y programado por: Samuel Nova Retana.

```

```

! 13 de junio de 1990.

```

```

.....
subroutine funciones(x,f,n)
double precision f(5),x(5)

```

```

! Las funciones deben ser igualadas a cero, y deberan escribirse
! como lo muestra el ejemplo siguiente de la correlacion de la
! funcion Ln(y(i))=x(1)*equix(i)**x(2)-x(3), para i=1,11 datos
! por el metodo de minimos cuadrados. Por lo tanto las funciones
! f(1), f(2) y f(3) de este ejemplo son las derivadas de la funcion
! objetivo correspondiente, con respecto a x(1), x(2) y x(3); dichas
! funciones son sumatorias para i=1,11.

```

```

! Ejemplo de escritura de las ecuaciones:
!-----Definicion de variables-----
!
! double precision y(11),equix(11)
! data equix /3.0d-1,3.2d-1,3.4d-1,3.6d-1,3.8d-1,4.0d-1,4.5d-1,
! * 5.0d-1,6.0d-1,7.0d-1,8.0d-1/
! data y /2.5d+1,1.81d+1,1.29d+1,1.0d+1,8.3d+0,7.1d+0,5.6d+0,
! * 4.9d+0,4.2d+0,4.0d+0,3.9d+0/
! data ndat /11/
!-----
!-----Desde aqui deben de ir las funciones-----
!
! do i=1,n
!   f(i)=0.0d+00
! end do
! do i=1,ndat
!   f(1)=f(1)+(dlog(y(i))-x(1)*equix(i)**x(2)-x(3))*equix(i)**x(2)
!   f(2)=f(2)+(dlog(y(i))-x(1)*equix(i)**x(2)-x(3))*x(1)*equix(i)
! * **x(2)*dlog(equix(i))
!   f(3)=f(3)+(dlog(y(i))-x(1)*equix(i)**x(2)-x(3))
! end do
! Para los valores iniciales de x(1)=0.024, x(2)=-3.64 y x(3)=1.288,
! se obtienen los siguientes resultados en seis iteraciones:
! x(1)=2.459204217728717E-02, x(2)=-3.64069654130316 y
! x(3)=1.28821073801792 .
!-----Hasta aqui deben de ir las funciones-----
! Siquiendo el ejemplo anterior se tiene:
!-----Definicion de variables-----
!
! double precision y(11),equix(11)
! data equix /3.0d-1,3.2d-1,3.4d-1,3.6d-1,3.8d-1,4.0d-1,4.5d-1,
! * 5.0d-1,6.0d-1,7.0d-1,8.0d-1/
! data y /2.5d+1,1.81d+1,1.29d+1,1.0d+1,8.3d+0,7.1d+0,5.6d+0,
! * 4.9d+0,4.2d+0,4.0d+0,3.9d+0/
! data ndat /11/
!-----
!-----Desde aqui deben de ir las funciones-----
!
! do i=1,n
!   f(i)=0.0d+00
! end do
! do i=1,ndat
!   f(1)=f(1)+(dlog(y(i))-x(1)*equix(i)**x(2)-x(3))*equix(i)**x(2)
!   f(2)=f(2)+(dlog(y(i))-x(1)*equix(i)**x(2)-x(3))*x(1)*equix(i)
! * **x(2)*dlog(equix(i))
!   f(3)=f(3)+(dlog(y(i))-x(1)*equix(i)**x(2)-x(3))
! end do
!-----Hasta aqui deben de ir las funciones-----
! return
! end

```

SUBROUTINA DER_NUM

Esta subrutina evalua el jacobiano del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, utilizando para ello el método de diferencias finitas. Las derivadas pueden ser evaluadas por diferencias laterales (hacia adelante o hacia atrás) o central.

Realizada y programada por: Samuel Nova Retana.

13 de junio de 1990.

```

subroutine der_num (x,a,n,w,id)
double precision a(5,6),x(5),y(5),m(5),f(5),h,w,fi(5)
! Si se quieren las derivadas con una diferencia lateral,
! se evaluan y almacenan las funciones evaluadas en x .
if (id.eq.1) then
call funciones(x,f,n)
do i=1,n
fi(i)=f(i)
end do
end if
do k=1,n
! Se almacena el valor de la x corriente.
y(k)=x(k)
! Se especifica el delta x .
h=w*x(k)
if (dabs(h).le.dabs(w)) then
h=w
end if
! Se incrementa el valor de x , y se evalua la función.
x(k)=y(k)+h
call funciones(x,f,n)
if (id.eq.1) then
! Aquí se calcula la derivada n'umerica con una diferencia
! lateral si id es igual a 1 .
do i=1,n
a(i,k)=(f(i)-fi(i))/h
end do
else
! Aquí se calcula la derivada central con dos diferencias
! laterales si id es diferente de 1 .
do i=1,n
m(i)=f(i)
end do
x(k)=y(k)-h
call funciones(x,f,n)
do i=1,n
a(i,k)=(m(i)-f(i))/h/2.0d+00
end do
end if
x(k)=y(k)

```

```
end do
return
end
```

```
.....
SUBROUTINA ECUA_SIMU
.....
```

```
! Esta subrutina resuelve un sistema de ecuaciones algebraicas
! lineales. Esta subrutina puede usarse para resolver cualquier
! sistema de n*n.
```

```
Programador: Samuel Nova Retana .
```

```
13 de junio de 1990.
.....
```

```
subroutine ecua_simu(n,a)
double precision a(5,6),xx,yy
! Resoluci'on de ecuaciones simultaneas lineales.
! Entra n=numero de ecuaciones simultaneas a resolver y la
! matriz expandida a . Para dos ecuaciones simultaneas
! del tipo a*x1+b*x2=c y d*x1+e*x2=f donde x1 y x2 son las
! raices del sistema a encontrar se debe definir: n=2,a(1,1)=a,
! a(1,2)=b, a(1,3)=c, a(2,1)=d, a(2,2)=e, a(2,3)=f; y regresaran:
! n=2,a(1,1)=1, a(1,2)=0, a(1,3)=x1, a(2,1)=0, a(2,2)=1,
! a(2,3)=x2 .
do j=1,n
do i=j,n
if(a(i,j).ne.0.0d+00) go to 220
end do
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
type *,'Matriz singular'
call exit
stop
220 do k=1,n+1
xx=a(j,k)
a(j,k)=a(i,k)
a(i,k)=xx
end do
yy=1.0d+00/a(j,j)
do k=1,n+1
a(j,k)=yy*a(j,k)
end do
do i=1,n
if (i.eq.j) go to 260
yy=-a(i,j)
do k=1,n+1
a(i,k)=a(i,k)+yy*a(j,k)
end do
```


Archivo datosnewton

```
%parametros  n = 3,  
              t = 1.0d-08,  
              w = 1.0d-05,  
              m = 30,  
              id = 0,  
              v = 1,  
%end
```

Ejemplo de Corrida del Newton-Raphson

```
%PARAMETROS  
N      = 3  
T      = 1.0000000000000000E-08  
W      = 1.0000000000000000E-05  
M      = 30  
ID     = 0  
V      = 1  
%END
```

PAUSE Oprima <return> para continuar...

```
Valores iniciales  
x( 1)= ?  
0.024  
x( 2)= ?  
-3.64  
x( 3)= ?  
1.288  
Iteracion h 1  
Iteracion h 2  
Iteracion h 3  
Iteracion h 4  
Iteracion h 5  
Iteracion h 6  
x( 1)= 2.459204217728717E-02  
x( 2)= -3.64069654130316  
x( 3)= 1.28821073801792
```


APENDICE B

PROGRAMA RUNGE-KUTTA

DE CUARTO ORDEN

LISTADO DEL PROGRAMA

!save_locals on

PROGRAMA INTEGRACION_DE_SISTEMAS_DE_EDO

Este programa integra sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. Este programa fue compilado y corrido en una computadora HP-9000, serie 800.

Realizado y programado por: Samuel Nova Retana.

29 de junio de 1990.

```
program Integracion_de_Sistemas_de_EDO
double precision h,x,y(2),x0,y0(2),x_max,imprim
character resultados*15
common /uno/ indini ! Valor inicial.
common /inicio/ x0, y0
namelist /parametros/ n,h,x0,y0,x_max,imprim,resultados
data indini /0/
n = Numero de EDO del sistema a integrar.
h = Tamaño de paso para la integración del Runge-Kutta.
x0 = Valor inicial de la variable independiente, tiempo.
y0 = Vector de los valores iniciales de las variables
dependientes.
x_max = Valor m'aximo que ha de tomar la variable
independiente.
imprim = Tiempo de impresi'on de los resultados.
resultados = Nombre del archivo donde ser'an escritos los
resultados de la corrida.
NOTA: Este programa est'a dimensionado para dos ecuaciones,
pero se puede cambiar la dimensi'on para el n'umero
de ecuaciones que contenga el sistema a integrar.
! Se abre el archivo que alimentar'a los datos por medio del
! namelist datos.
open (unit=1,name='datorunge',type='old')
! Se leen los parametros.
read(1,parametros)
close (unit=1)
write (*,*)char('a4')char(27)//'h'//char(27)//'J' ! Limpia pantalla
write (*,1)
write (*,parametros)
write (*,1)
format (5(/))
write (*,*)char(0)//char(7)//char(7)//char(7)//char(0)
pause 'Oprima <return> para continuar...'
! Se abre archivo de resultados.
open (unit=2,name=resultados,type='unknown')
! Se fija contador de impresi'on.
if (imprim.gt.h) then
iconta = idint(imprim/h)
```

```

else
  iconta = 1
end if
impres = iconta ! Se fija un discriminante para la impresi'on.
write (*,fmt='(a4)')char(27)//'h'//char(27)//'J' ! Limpia pantalla
! Se realizan los calculos.
type *,'El programa esta corriendo ...'
type *,'
type *,' Tiempo Y1 Y2'
write(2,*)' Tiempo Y1 Y2'
do while ( x .lt. x_max )
  indini = indini + 1 ! Se aumenta uno al contador de calculo.
  call Runge_Kutta (n,h,x,y) ! Solucion de las E.D.O.
  if (indini .eq. impres) then ! Checando si se imprimir'a.
    type 2, x,y(1),y(2)
    write (2,2) x,y(1),y(2)
    format (1x,f7.3,2(4x,f5.3))
    impres = impres + iconta ! Se calcula pr'oxima impresi'on.
  end if
end do
close (unit=2) ! Se cierra el archivo de resultados.
type *,'... corrida terminada.'
type *,'Archivo de resultados: ',resultados,'.'
call exit
stop
end

```

```

.....
SUBROUTINA RUNGE_KUTTA
.....

```

```

! Esta subrutina integra sistemas de ecuaciones diferenciales
! ordinarias con un metodo de Runge-Kutta de cuarto orden.
.....

```

```

! Realizada y programada por: Samuel Nova Retana.
.....

```

```

! 29 de junio de 1990.
.....

```

```

.....
subroutine Runge_Kutta (n,h,x,y)
double precision a,y(2),x,k1(2),k2(2),k3(2),k4(2),
* h,f(2),b(2)
common /uno/ indini ! Valor inicial.
if (indini.eq.1) then
  call valini (n,x,y) ! Se especifican los valores iniciales.
end if
! En esta subrutina la variable independiente es x, la cual
! debe ser el tiempo.
a=x
do i=1,n
  b(i)=y(i)
end do
.....

```

```

call ecuacions_diferencials_ordinaris (x,y,f)
do i=1,n
  k1(i)=h*f(i)
end do
x=a+h/2.0d+00
do i=1,n
  y(i)=b(i)+k1(i)/2.0d+00
end do
call ecuacions_diferencials_ordinaris (x,y,f)
do i=1,n
  k2(i)=h*f(i)
end do
do i=1,n
  y(i)=b(i)+k2(i)/2.0d+00
end do
call ecuacions_diferencials_ordinaris (x,y,f)
do i=1,n
  k3(i)=h*f(i)
end do
x=a+h
do i=1,n
  y(i)=b(i)+k3(i)
end do
call ecuacions_diferencials_ordinaris (x,y,f)
do i=1,n
  k4(i)=h*f(i)
end do
do i=1,n
  y(i)=b(i)+(k1(i)+2.0d+00*k2(i)+2.0d+00*k3(i)+k4(i))/6.0d+00
end do
return
end

```

.....

SUBROUTINA VALINI

! Esta subrutina especifica los valores iniciales que ser'an usados
! para la integracion del sistema de EDO.

Programada por: Samuel Nova Retana.

29 de junio de 1990.

.....

```
subroutine valini (n,x,y)
double precision x, y(2)
double precision x0, y0(2)
common /inicio/ x0, y0
x = x0
do i=1,n
  y(i) = y0(i)
end do
return
end
```

.....

SUBROUTINA ECUACIONES_DIFERENCIALES_ORDINARIAS

! Esta subrutina evalua las ecuaciones diferenciales ordinarias.

Realizada y programada por: Samuel Nova Retana.

29 de junio de 1990.

.....

```
subroutine ecuaciones_diferenciales_ordinarias (x,y,f)
double precision x,y(2),f(2)
! Se asignan los valores de las diferenciales al vector f.
f(1) = y(1)*2.0d+00-y(2)*2.0d+00*y(1)
f(2) = -y(2)+y(2)*y(1)
return
end
```

Archivo datorunge

```
%parametros      n = 2,  
                 n = 1.0d+03,  
                 h = 0.0d+00,  
                 y0(1) = 1.0d+00,  
                 y0(2) = 3.0d+00,  
                 x_max = 1.0d+01,  
                 imprim = 1.0d+00,  
                 resultados = 'resrunge'  
%end
```

Ejemplo de Corrida del Runge-Kutta

```
%PARAMETROS  
N      = 2  
H      = 1.000000000000000E-03  
X0     = .0  
Y0     = 1.0 3.0  
X_MAX  = 10.0  
IMPRIM = 1.0  
RESULTADOS = 'resrunge'  
%END
```

PAUSE Oprima <return> para continuar...

El programa esta corriendo ...

Tiempo	Y1	Y2
1.000	.077	1.464
2.000	.085	.578
3.000	.291	.249
4.000	1.447	.187
5.000	4.051	1.439
6.000	.176	2.259
7.000	.065	.909
8.000	.147	.367
9.000	.651	.188
10.000	3.144	.349

... corrida terminada.

Archivo de resultados: resrunge

BIBLIOGRAFIA

- BRANDRUP J. IMMERGUT E. H. "Polymer Handbook", tercera edición, John Wiley and Sons, Inc, USA, 1989.
- BILLMEYER F. W. "Textbook of Polymer Science", segunda edición, John Wiley & Sons, USA, 1982.
- BOVEY F. A., WINSLOW F. H. "Macromolecules" An Introduction to Polymer Science., Academic Press, USA, 1979.
- CARNAHAN B., LUTHER H. A., WILKES J.O. "Applied Numerical Methods", John Wiley & Sons. USA, 1969.
- CHIU W. Y., CARRATT G. M., SOONG D. S. "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization" Macromolecules, Vol 16, No. 3, 1983 .
- CONTE S. D., DE BOOR C. "Elementary Numerical Analysis" An Algorithmic Approach., tercera edición, McGraw-Hill International Book Company, USA, 1983.
- FINLAYSON B. A. "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill International Book Company, USA, 1980.
- FLORY P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press Ltd., United Kingdom, 1971.
- HIGH POLYMERS. A Series of Monographs on the Chemistry, Physics, and Technology of High Polymeric Substances. John Wiley & Sons, USA, 1977.
- KREYSZIG E. "Matemáticas avanzadas para Ingeniería", volumen I y II, tercera edición, Editorial Limusa S.A., México, 1982.
- MATH/LIBRARY. Fortran Subroutines for Mathematical Applications. IMSL Inc., USA, 1987.
- RODRIGUEZ F. "Principles of Polymer Systems", McGraw-Hill Book Company, USA, 1970.
- SAUNDERS K. J., "Organic Polymer Chemistry" An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics and Rubbers., Segunda Edición. Chapman and Hall, Great Britain, 1988.
- THEODORE L., "Transport Phenomena for Engineers", International Textbook Company, USA, 1971.
- VEMURI V., KARPLUS W. J. "Digital Computer Treatment of Partial Differential Equations", Prentice-Hall Inc., USA, 1981 .