

NUEVO MODELO PARA LAS INTEGRALES DE COLISIÓN, Y OPTIMIZACIÓN DE UN MODELO EXISTENTE.

René A. Mora Casal^{*1}

¹ Consultor privado, Heredia, Costa Rica.

Recibido noviembre 2014; aceptado diciembre 2014

Abstract

A new model is presented for the calculation of the collision integral, which is necessary for determining transport properties according to the Chapman-Enskog theory. This model has not been proposed before and it adjusts the theoretical values well above the model of Neufeld et al. (1972), one of the most used. Additionally, the constants of the model of Neufeld et al. were optimized, thus improving the adjustment of the theoretical values and leaving the accuracy of this model close to the proposed optimal model.

Resumen

Se presenta un nuevo modelo para el cálculo de las integrales de colisión, las cuales son necesarias para la determinación de las propiedades de transporte según la teoría de Chapman-Enskog. Este modelo no ha sido propuesto antes y permite obtener un ajuste de los valores teóricos muy superior al del modelo de Neufeld et al. (1972), uno de los más utilizados y citados. Además, las constantes del modelo de Neufeld et al. se optimizaron, con lo cual se obtuvo un mejor ajuste de los valores teóricos, quedando la exactitud de este modelo cercana a la del modelo óptimo propuesto.

Keywords: Collision integral, Chapman-Enskog theory, diffusivity, transport properties, modeling.

Palabras clave: Integral de colisión, teoría Chapman-Enskog, difusividad, propiedades de transporte, modelización.

I. INTRODUCCIÓN

La Teoría Cinética de los gases permite calcular las propiedades de transporte de un gas, a saber la viscosidad μ , la conductividad térmica k y la difusividad D_{AA} . La formulación clásica de dicha teoría, desarrollada por Maxwell y Boltzmann en el siglo XIX, permite obtener las siguientes expresiones para dichas propiedades [21]:

$$\mu = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \frac{\sqrt{mKT}}{d^2} \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{\pi^{3/2}d^2} \sqrt{\frac{K^3T}{m}} \quad (2)$$

$$D_{AA} = \frac{2}{3\pi^{3/2}d^2P} \sqrt{\frac{K^3T^3}{m}} \quad (3)$$

* Autor para correspondencia: morarene1@gmail.com, renemora@costarricense.cr

En la práctica estas fórmulas no son lo suficientemente precisas, por lo cual Chapman y Enskog desarrollaron una teoría mejorada a inicios del siglo XX [2]. La teoría de Chapman-Enskog permite obtener, en una primera aproximación, las siguientes fórmulas para las propiedades de transporte [21]:

$$\mu = 2.6693 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_{\mu}^*} \quad (4)$$

$$k = 0.0829 \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k^*} \quad (5)$$

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D^*} \quad (6)$$

La explicación detallada de estas fórmulas se puede consultar en las referencias [2, 20] y no es de interés para el presente estudio, pues de ellas solamente interesan los parámetros Ω_{μ}^* , Ω_k^* y Ω_D^* que se conocen como *integrales de colisión* y son funciones solamente de la temperatura. Según la teoría de Chapman-Enskog, estas integrales son definidas de la siguiente manera [20]:

$$\Omega_D^* = \Omega^{*(1,1)} \quad (7a)$$

$$\Omega_{\mu}^* = \Omega_k^* = \Omega^{*(2,2)} \quad (7b)$$

$$\Omega^{*(l,s)} = \frac{\Omega^{(l,s)}}{\pi \sigma^2} \quad (7c)$$

$$\Omega^{(l,s)}(T) = \frac{1}{(s+1)! (kT)^{s+2}} \int_0^{\infty} Q^l(E) \exp(-E/KT) E^{s+1} dE \quad (7d)$$

$$Q^l(E) = \frac{4\pi(l+1)}{(2l+1) - (-1)^l} \int_0^{\infty} (1 - (\cos \Omega)^l) b db \quad (7e)$$

$$\Omega(b, E) = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - (U/E) - (b^2/r^2)}} \quad (7f)$$

En las ecuaciones anteriores, $U(r)$ es el potencial intermolecular, que para los propósitos de este estudio es el potencial de Lennard-Jones. Los parámetros de colisión χ y b se ilustran en la Figura 1:

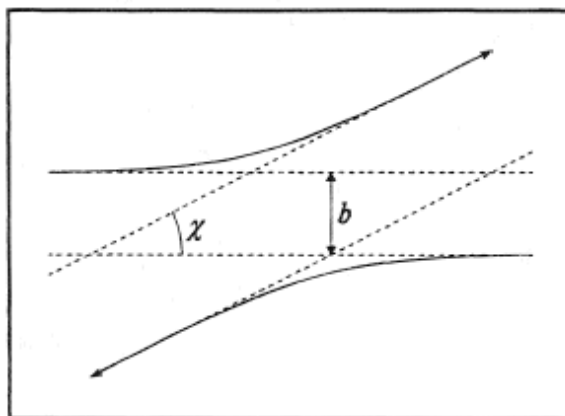


FIGURA 1. Colisión de dos moléculas: se muestran parámetros χ y b [20]

La dificultad de las ecuaciones (7a) a la (7f) es tan elevada que en 64 años son pocos los investigadores que han realizado los cálculos correspondientes. Tres de ellos [5, 9, 13] presentaron sus resultados en forma de tablas, mientras que un cuarto [15] presentó un ajuste de sus resultados a ecuaciones empíricas, las cuales son frecuentemente usadas hasta el día de hoy [16, 17]. Posterior a 1972 se ha trabajado en la mejora de los métodos numéricos para calcular las integrales involucradas en el cálculo de $\bar{\Gamma}^{*(l,s)}$ lo que ha permitido la realización de un nuevo cálculo de las integrales de colisión en fecha muy reciente [1, 3, 8, 10, 18].

En la actualidad existe la posibilidad de hacer cálculos de gran precisión y a gran velocidad con la ayuda de las computadoras; a pesar de ello, el cálculo de las integrales de colisión a partir de su definición resulta poco práctico. Por lo anterior se considera conveniente buscar un modelo que ajuste estas integrales con mayor exactitud que los modelos propuestos hasta la fecha. El presente trabajo parte de los datos teóricos existentes y analiza diferentes modelos, uno de los cuales resultó ser superior al modelo propuesto por Neufeld et al. en 1972 [15]. Para probar los diferentes modelos se utilizó el programa de cálculo Microsoft Excel, en particular la opción Solver que permite realizar la optimización de modelos tanto lineales como no lineales. El presente artículo se centrará en la determinación del nuevo modelo para la integral de colisión $\bar{\Gamma}^{*(1,1)}$, que se emplea para el cálculo de la difusividad. El mismo modelo, con diferentes constantes, se puede utilizar para el cálculo de la integral de colisión $\bar{\Gamma}^{*(2,2)}$, que se emplea en el cálculo de la viscosidad y la conductividad térmica.

II. METODOLOGÍA

A. Selección de los datos para ajuste

Como se comentó en la sección anterior, existen tres conjuntos de datos teóricos para las integrales de colisión en forma de tablas, a saber:

- Datos de Hirschfelder et al. (1949), frecuentemente incluidos en los libros de texto de fenómenos de transporte [5, 19, 21].
- Datos de Monchick y Mason (1961), estos datos son considerados de mayor precisión que los de Hirschfelder et al. [2, 9, 13].
- Datos de Klein y Smith (1968), estos investigadores del *National Bureau of Standards* realizaron una comparación de sus resultados con investigaciones previas, encontraron que sus cálculos eran muy similares a los de Monchick y Mason, pero diferentes de los de Hirschfelder et al. [9]

¿Cuál de estos conjuntos de datos se debe utilizar para el ajuste? Una inspección visual de los datos disponibles para $\Omega^{*(1,1)}$ mediante un gráfico no es suficiente, ya que las curvas prácticamente coinciden como se ilustra en la Figura 2. De hecho, una comparación directa entre los tres conjuntos de datos muestra que poseen una correlación superior al 99,99% como se muestra en las Figuras 3, 4 y 5. Por lo anterior, los criterios de selección de uno de estos conjuntos de datos son sutiles.

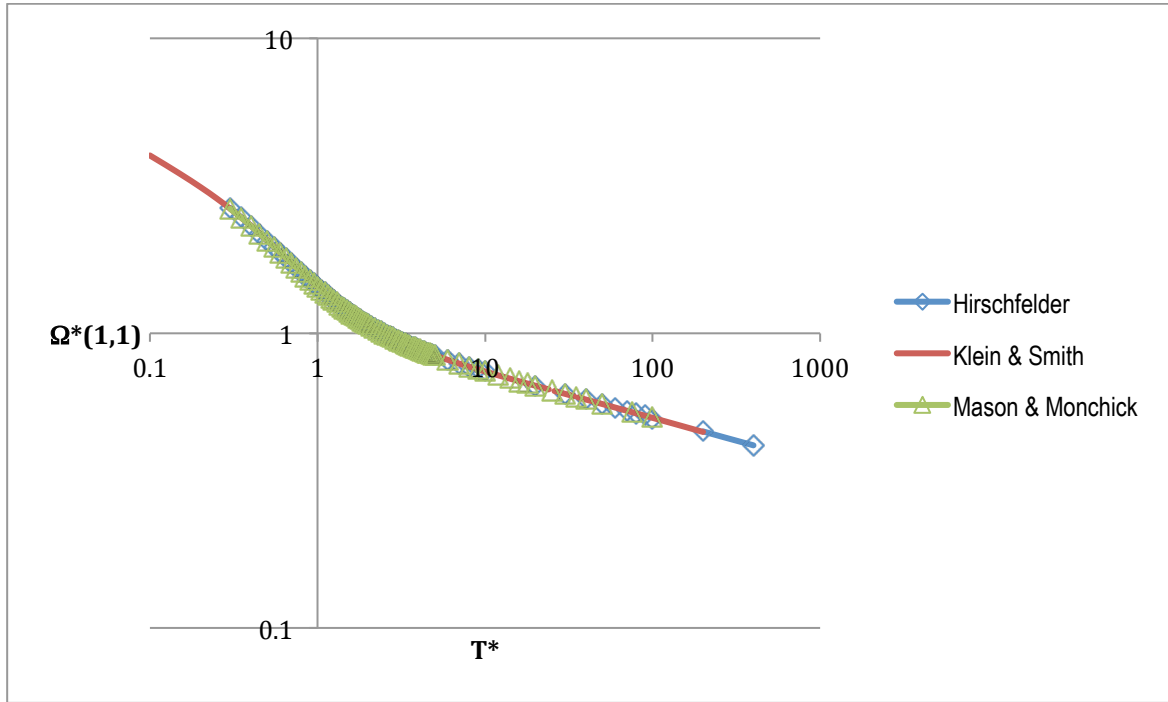


FIGURA 2. Comparación de los datos disponibles para la integral de colisión $\Omega^{*(1,1)}$.

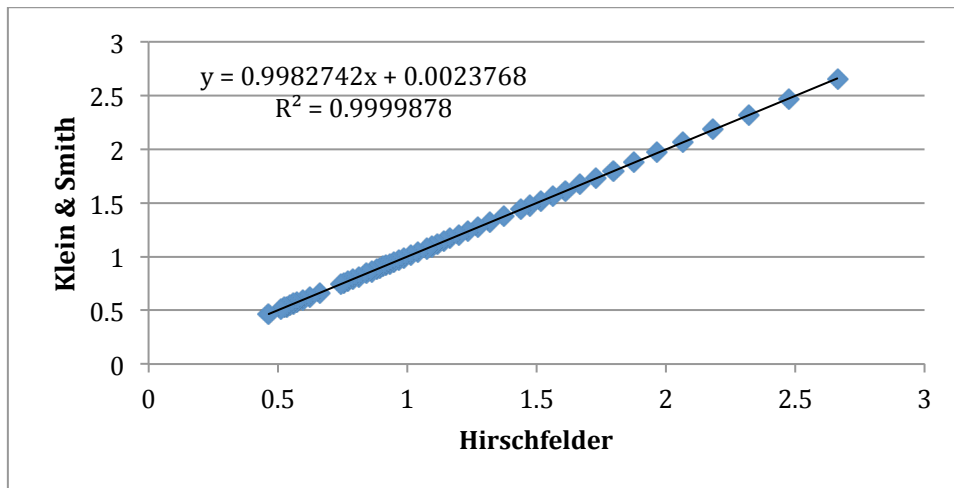


FIGURA 3. Comparación entre datos de $\Omega^{*(1,1)}$ de Klein & Smith con Hirschfelder et al.

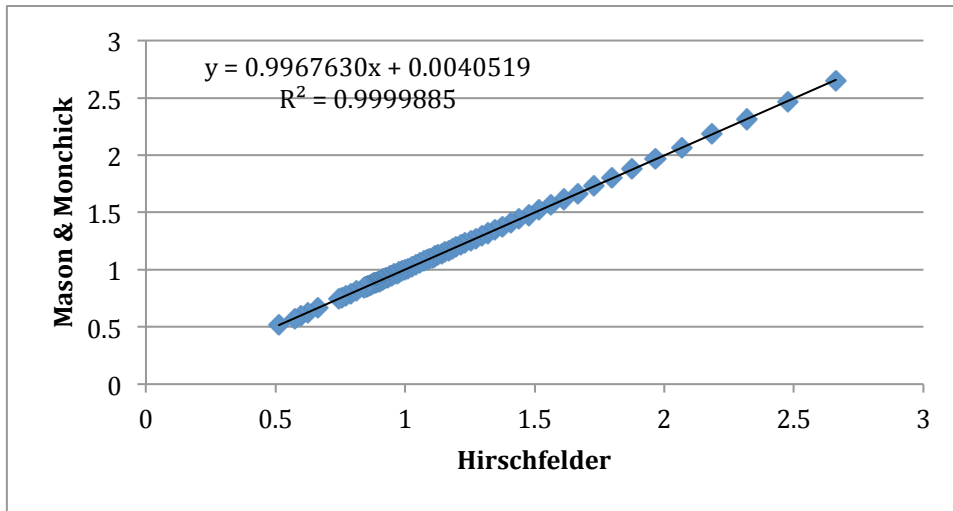


FIGURA 4. Comparación entre datos de $\int^{(1,1)}$ de Monchick & Mason con Hirschfelder et al.

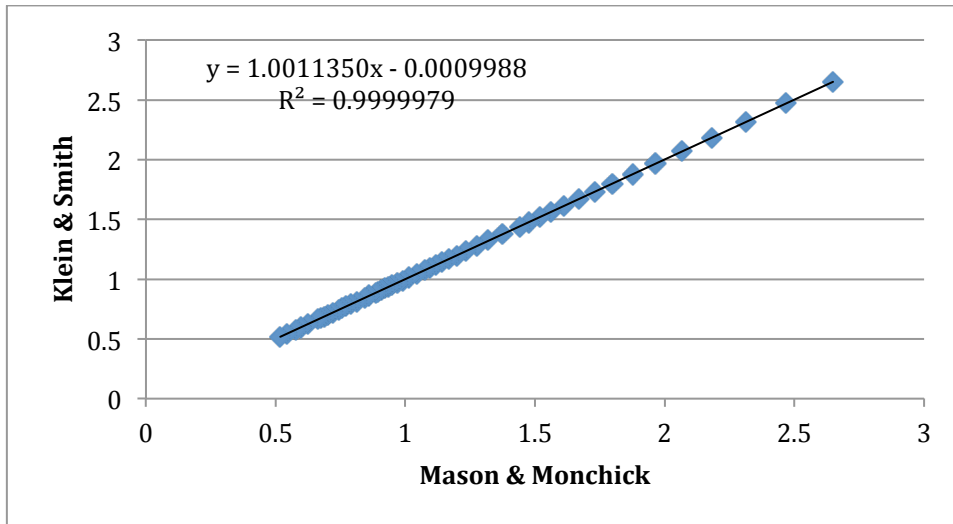


FIGURA 5. Comparación entre datos de $\int^{(1,1)}$ de Klein & Smith con Mason & Monchick.

En este estudio se decidió utilizar los datos de Klein & Smith por las siguientes razones:

- Los datos incluyen el rango mayor de temperaturas, $T^* = 0.1$ a 200, mientras que los de Monchick & Mason abarcan el menor rango, $T^* = 0.3$ a 100. T^* es la temperatura adimensional KT/ϵ donde K es la constante de Boltzmann.
- Si bien la referencia [2] recomienda utilizar los datos de Monchick & Mason en lugar de los de Hirschfelder et al., los de Klein & Smith se pueden considerar equivalentes, ya que hay una correlación entre ellos del 99,9998 % como se ve en la Figura 5. Esta correlación es un orden de magnitud mayor que la que existe con los datos de Hirschfelder et al. (ver Figuras 3 y 4).
- Klein & Smith indicaron que sus datos concuerdan con los datos de Mason & Monchick, no así con los de Hirschfelder et al. [9].
- Neufeld et al. indicaron que sus ecuaciones concuerdan satisfactoriamente con los datos de Klein & Smith [15].

Los resultados de un nuevo cálculo de las primeras 16 integrales de colisión se publicaron en setiembre de 2014. Los autores de este estudio afirman que sus datos tienen seis dígitos de exactitud, y realizan una comparación con los datos de Hirschfelder et al. [8]. Se hizo la comparación de estos nuevos datos con los de Klein & Smith con resultados muy favorables para

los últimos, encontrándose en general las diferencias en el cuarto decimal, por lo que se mantienen como base del estudio. Por otra parte, una referencia que no se incluyó entre las anteriores fue el trabajo de Lin & Hsiu de 1969, debido a que presentaron solo siete datos en el rango $T^* = 0.1...100$, y presentan desviaciones con respecto a los datos de Klein & Smith [12].

B. Visualización de los datos para su ajuste

Se propone un método visual para la selección preliminar de un modelo adecuado. Éste consiste en graficar los datos usando diferentes escalas (lineal, logarítmica, inversa, etc.) con el fin de identificar una relación simple entre las variables, preferiblemente de tipo lineal, o bien para localizar la existencia de asíntotas. Asimismo se buscaron puntos de inflexión o discontinuidades que deban considerarse en el modelo. El número de constantes del modelo fue una restricción a considerar para mantener el esfuerzo computacional reducido. A continuación se ilustran varias posibles representaciones de los datos de $\overline{f}^{*(1,1)}$ en función de T^* .

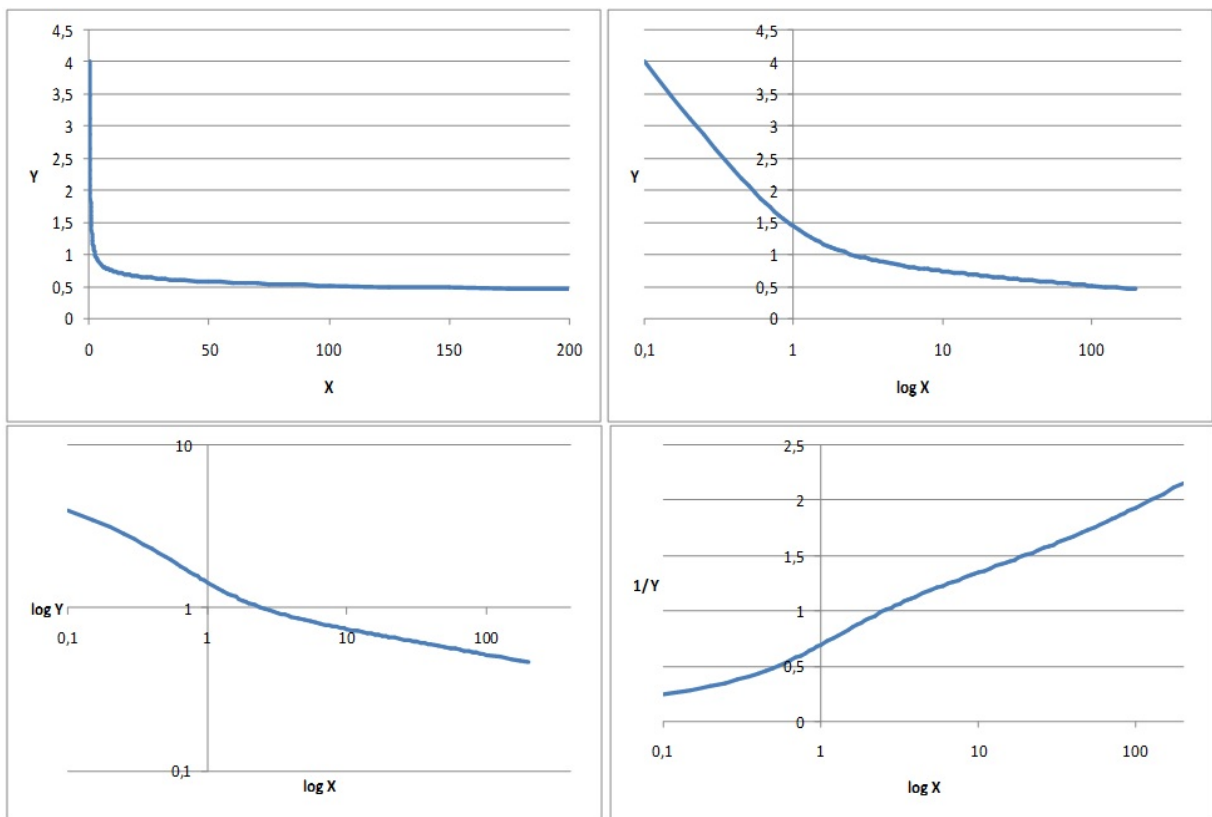


FIGURA 6. Posibles representaciones de los datos de $Y = \overline{f}^{*(1,1)}$ en función de $X = T^*$.

Analizando estos gráficos, se observa que la relación entre $1/Y$ y $\log X$ es aproximadamente lineal, lo cual representa un modelo interesante debido a que solo tiene dos constantes:

$$\frac{1}{\overline{f}^{*(1,1)}} = 0.7221 + 0.6115 \log T^* \tag{8}$$

No. de constantes: 2

$ECT = 0.1525$ ($N = 87$ datos)

$r^2 = 0.9958$

error típico = 0.042

Para éste, como para todos los modelos en el estudio, se reporta el número de constantes y el error cuadrático total ECT , que es igual a la suma de los cuadrados de los errores en la estimación de $\bar{f}^{(1,1)}$. Esta función se minimizó mediante la aplicación de la opción Solver en el programa MS Excel. A partir del valor del ECT es posible calcular el coeficiente de correlación y el error típico con base en las siguientes fórmulas, disponibles en cualquier libro de estadística:

$$r^2 = 1 - K \cdot ECT \quad (9)$$

$$\text{error típico} = \sqrt{ECT/N} \quad (10)$$

Este primer modelo tiene uno de los valores de ECT más altos de entre todos los modelos estudiados en el presente trabajo, por lo que solo se recomendaría para cálculos rápidos preliminares.

C. Modelos tomados de la literatura

El modelo de referencia para $\bar{f}^{(1,1)}$ en este estudio fue el propuesto en 1972 por Neufeld et al. [15], que corresponde a la siguiente fórmula:

$$\bar{f}^{(1,1)} = \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (11)$$

No. de constantes: 8

$ECT = 0.0562$ ($N = 87$ datos)

$r^2 = 0.9987$

error típico = 0.025

Un modelo similar fue propuesto por Hattikudur y Thodos en 1970, pero se considera de poca exactitud [4, 8]. Si se compara la Ecuación (11) con la Ecuación (8), la mejora podría considerarse modesta para un modelo que posee ocho constantes: como se demostrará más adelante, los mejores modelos obtenidos tienen un error típico veinte veces menor. Pese a lo anterior, este modelo es ampliamente usado y citado en la literatura [14, 16, 17].

Otro modelo que es citado como referencia representa $\ln \bar{f}^{(l,s)}$ como un polinomio de $\ln T^*$ [6, 11]; relación que corresponde al tercer gráfico de la Figura 6. Por ejemplo, la referencia [6] propone la siguiente fórmula para $\bar{f}^{(1,1)}$:

$$\ln \bar{f}^{(1,1)} = a_0 + a_1(\ln T^*) + a_2(\ln T^*)^2 + a_3(\ln T^*)^3 \quad (12)$$

Las constantes propuestas por Kestin et al. en la referencia citada no se presentan porque ajustan mal los datos de $\bar{f}^{(1,1)}$, debido posiblemente a que están basadas en un rango muy pequeño de T^* (de 0.5 a 5.0). Cuando se ajustan los datos de Klein & Smith a este modelo, se obtiene un coeficiente de correlación $r^2 = 0.9950$, por tanto no es mejor que el modelo de dos términos presentado en la sección anterior: esto se debe a que el modelo no logra reproducir un punto de inflexión cerca de $T^* = 1$. Para lograr un mejor ajuste se requiere utilizar un polinomio de grado cuatro en $\ln T^*$ como mínimo, y el modelo óptimo de este tipo se obtiene con un polinomio de grado seis, cuyas constantes se muestran en el Cuadro 1:

$$\ln \square^{*(1,1)} = \sum_{i=0}^6 b_i (\ln T^*)^i \tag{13}$$

No. de constantes: 7

ECT = 0.01084 (N = 87 datos)

r² = 0.999751

error típico = 0.011

CUADRO 1. Constantes de la Ecuación (13).

<i>i</i>	<i>b_i</i>
0	0,37451153
1	-0,47331038
2	0,05254366
3	0,02500344
4	-0,00500280
5	-0,00094147
6	0,00018488

Un nuevo modelo para ajustar los datos del cálculo de las integrales de colisión fue propuesto recientemente por Kim & Moore [8] y consta de 13 constantes y combina términos logarítmicos con potencias inversas de *T**, como se muestra en la Ecuación (14):

$$\square^{*(l,s)} = A^{(l,s)} + \sum_{k=1}^6 \frac{B_k^{(l,s)}}{(T^*)^k} + C_k^{(l,s)} (\ln T^*)^k \tag{14}$$

En la literatura se citan otros modelos para la integral de colisión, aun más complejos y que poseen una gran cantidad de constantes, con el supuesto objetivo de alcanzar un alto grado de precisión. Por ejemplo, en la referencia [7] se propone uno que divide *T** en tres regiones y utiliza una fórmula diferente para cada región, cada fórmula posee entre 4 y 22 constantes, algunas de ellas específicas de la sustancia. Más recientemente, se propone también un modelo para $\square^{*(l,s)}$ que requiere 17 constantes [10]. El uso de un gran número de parámetros en un modelo es contrario a la filosofía que motiva el presente estudio, dado que existe un límite a partir del cual el aumentar el número de constantes no incrementa la precisión, incluso puede suceder el efecto contrario por efecto del truncamiento.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desarrollo de un modelo de transición

El primer intento para obtener un mejor modelo para $\square^{*(1,1)}$ se basó en el gráfico de esta variable en función de *log T**, que se presentó en la Figura 6. Este resultó ser de transición en la obtención del modelo óptimo y definitivo.

En la figura se observa que para valores muy pequeños y muy grandes de *X = T**, la integral de colisión se aproxima a unas líneas rectas o asíntotas, las cuales llamaremos *A* y *B*. Se propone entonces que existe una función *f(X)* que cumple lo siguiente:

$$Y = A \cdot f(X) + B \cdot [1 - f(X)] \quad (15a)$$

$$f(X) = \frac{Y - B}{A - B} \quad (15b)$$

Cuando se trazan unas asíntotas aproximadas y se grafica la función $f(X)$ resultante, se obtiene la figura 7.

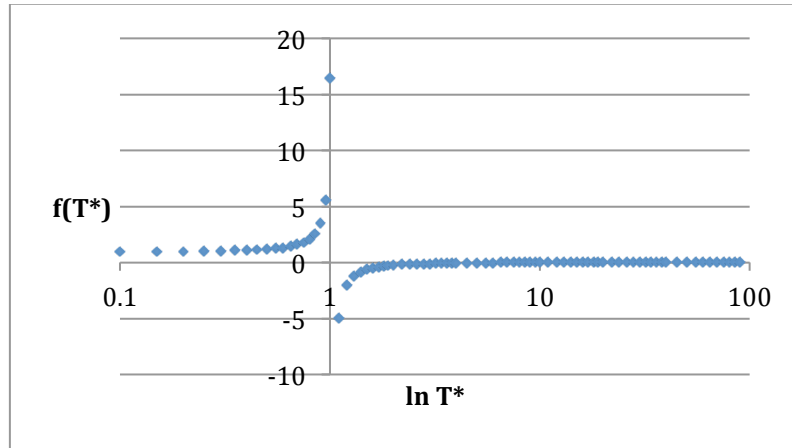


FIGURA 7. Representación de la función $f(X)$

Observando el gráfico anterior, se nota que la función $f(X)$ es muy peculiar, ya que tiene una asíntota vertical y dos asíntotas horizontales: la función tiende a 1 cuando $X \rightarrow -\infty$ y tiende a 0 cuando $X \rightarrow +\infty$. Una función que tiene estas características es la función cotangente hiperbólica, por tanto definimos $f(X)$ como:

$$f(X) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \coth(u - m) \quad (16)$$

$$u = n \cdot \ln X \quad (17)$$

y se procede a desarrollar la función $f(X)$ de la siguiente manera:

$$f(X) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \coth(n \cdot \ln X - m)$$

$$f(X) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{e^{n \cdot \ln X - m} + e^{-n \cdot \ln X + m}}{e^{n \cdot \ln X - m} - e^{-n \cdot \ln X + m}}$$

$$f(X) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{e^{-m} X^n + e^m X^{-n}}{e^{-m} X^n - e^m X^{-n}}$$

$$f(X) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{e^{-2m} X^{2n} + 1}{e^{-2m} X^{2n} - 1} \right)$$

$$f(X) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\alpha X^{2n} + 1}{\alpha X^{2n} - 1} \right)$$

$$f(X) = \frac{-1}{\alpha X^{2n} - 1} \tag{18}$$

Cuando se ajustan los datos de $\square^{*(1,1)}$ a este modelo, se obtiene el siguiente resultado:

$$\square^{*(1,1)} = A \cdot f(X) + B \cdot [1 - f(X)] \tag{19}$$

$$A = 0,986678 - 1,313675 \ln T^*$$

$$B = 0,957372 - 0,096491 \ln T^*$$

$$f(X) = \frac{-1}{0,939018X^{2,548548} - 1}$$

No. de constantes: 6

ECT = 0.00374 (N = 87 datos)

r² = 0.999914

error típico = 0.0065

Este modelo representa una mejora sustancial con respecto a los modelos anteriores, incluyendo el de Neufeld et al. (Figura 8). En la siguiente sección se presenta un modelo que, basado en principios similares, permite obtener el mejor ajuste posible de $\square^{*(1,1)}$.

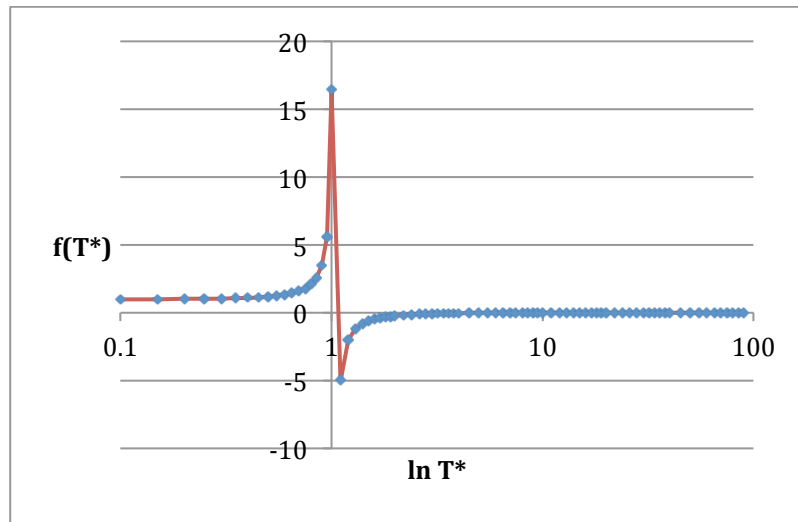


FIGURA 8. Resultado del ajuste de la función $f(X)$.

Etapa final de la modelización de $\square^{*(1,1)}$

Se parte ahora de la representación $\log X - \log Y$ de los datos, que se presentó en la Figura 6, para definir las asíntotas y plantear el siguiente modelo:

$$\square^{*(1,1)} = A \cdot f(X) + B \cdot [1 - f(X)] \tag{20}$$

$$A = C_1 X^{-n_1}$$

$$B = \frac{C_1 C_2}{C_3} X^{n_2 - n_1 - n_3}$$

$$f(X) = \frac{1}{C_3 X^{n_3} + 1}$$

El modelo anterior se puede presentar en una forma compacta de la forma siguiente, se muestran también los resultados del ajuste y los valores de las constantes en el Cuadro 2:

$$\Omega^{*(1,1)} = \frac{C_1}{X^{n_1}} \left(\frac{C_2 X^{n_2} + 1}{C_3 X^{n_3} + 1} \right) \text{ donde } X = T^* \quad (21)$$

No. de constantes: 6

ECT = 0.000241 (N = 87 datos)

r² = 0.9999945

error típico = 0.0016

CUADRO 2. Constantes de la Ecuación (21).

<i>constante</i>	<i>valor</i>
C ₁	2,17695147
n ₁	0,27902796
C ₂	0,91095715
n ₂	1,68362005
C ₃	1,88650609
n ₃	1,55878930

Este es el mejor modelo para la función $\Omega_D^* = \Omega^{*(1,1)}$, tanto en términos de exactitud porque es de un orden de magnitud superior a la de los modelos presentados antes, como en términos del esfuerzo computacional ya que posee dos constantes menos que el modelo de Neufeld et al. Los resultados del ajuste se presentan en la Figura 9.

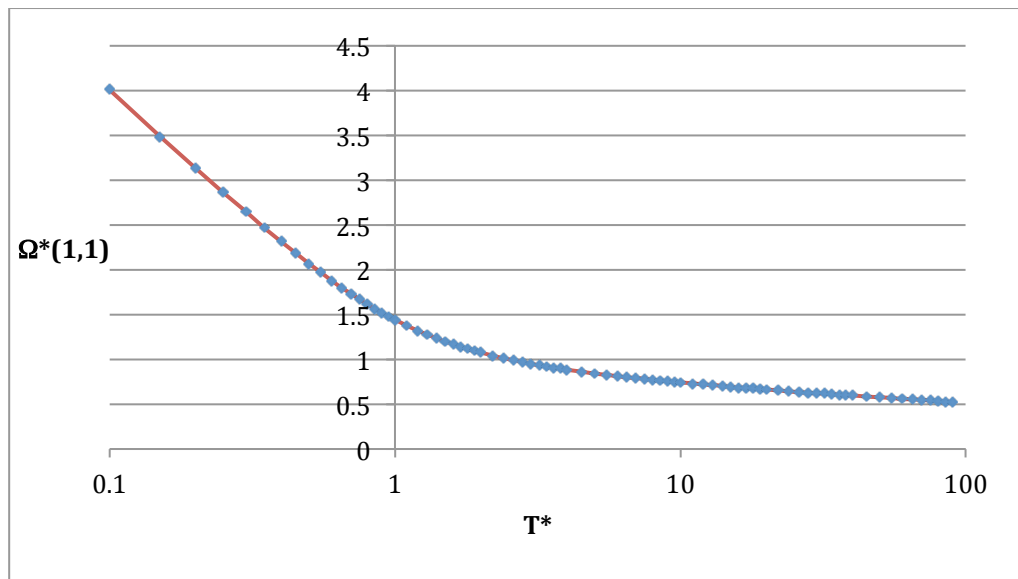


FIGURA 9. Ajuste de los datos de $\Omega^{*(1,1)}$ con el modelo propuesto.

El mismo modelo se puede utilizar en el ajuste de los datos de Klein & Smith para la integral $\int_{\mu}^* = \int_k^* = \int^{*(2,2)}$, el resultado se muestra en la Ecuación (22) y en el Cuadro 3:

$$\int^{*(2,2)} = \frac{C_1}{X^{n_1}} \left(\frac{C_2 X^{n_2} + 1}{C_3 X^{n_3} + 1} \right) \text{ donde } X = T^* \quad (22)$$

No. de constantes: 6
 $ECT = 0.00169$ (87 datos)
 $r^2 = 0.999961$
 error típico = 0.044

CUADRO 3. Contantes de la Ecuación (22).

<i>constante</i>	<i>valor</i>
C_1	2,15033147
n_1	0,28322801
C_2	0,68090899
n_2	2,03072745
C_3	1,26407270
n_3	1,89586766

Este modelo para $\int^{*(2,2)}$ no muestra una exactitud tan grande como la del modelo para $\int^{*(1,1)}$, ya que su error típico es 0,044 versus 0,016. Sin embargo, no se ha hecho la evaluación de otros modelos para la integral $\int^{*(2,2)}$ por lo que no se puede concluir que sea un mal modelo. El gráfico de la función ajustada a los datos de $\int^{*(2,2)}$ es muy similar al mostrado en la Figura 11. Solamente queda pendiente examinar la posibilidad de mejorar el modelo de Neufeld et al. mediante el cálculo de nuevas constantes.

Optimización del modelo de Neufeld et al.

En una sección anterior se mostró que el modelo de Neufeld et al. para $\int^{*(1,1)}$ tiene una exactitud muy pobre, comparada con otros modelos propuestos en este trabajo. Una forma de validar el uso de este modelo es optimizándolo en cualquiera de dos formas posibles:

- ajustándolo con base en los datos de Klein & Smith, para mejorar su exactitud;
- valorar la posibilidad de reducir el número de constantes.

La primera opción se puede realizar de manera directa usando la opción Solver del programa Microsoft Excel, que permite evaluar modelos no lineales con la misma facilidad que los modelos lineales. El resultado es el siguiente:

$$\int^{*(1,1)} = \frac{1,07176}{T^{*0,15892}} + \frac{0,58898}{\exp(0,82513T^*)} + \frac{2,16498}{\exp(2,99865T^*)} + \frac{1,73518}{\exp(16,9073T^*)} \quad (23)$$

8 constantes
 $ECT = 0.000303$ (87 datos)
 $r^2 = 0.999993$
 error típico = 0.00185

La mejora es notoria con respecto al modelo original: el error cuadrático total se redujo a un 0,54 % del valor previo, mientras que el error típico se redujo a un 7,35 % del valor previo. Se observa que las dos primeras constantes variaron muy poco (menos de un 1%), en cambio las demás sí sufrieron cambios importantes, en particular el exponente del último término que pasó de 3,89 a 16,9. La exactitud de este modelo solamente es superada por el modelo óptimo para $\overline{f}^{*(1,1)}$ presentado en la sección anterior.

Un modelo alternativo se obtiene al eliminar el último término del modelo original de Neufeld et al., con esto se consigue reducir el número de constantes a seis, por lo que se reduce el esfuerzo computacional. Cuando se realiza el ajuste con la ayuda del Solver, el resultado es el siguiente:

$$\overline{f}^{*(1,1)} = \frac{0,81414}{T^{*0,46407}} + \frac{0,46560}{\exp(0,000931T^*)} + \frac{1,47592}{\exp(2,23064T^*)} \quad (24)$$

No. de constantes: 6
 ECT = 0.00161 (87 datos)
 $r^2 = 0.999963$
 error típico = 0.0043

De todos los modelos presentados, este modelo para $\overline{f}^{*(1,1)}$ ocuparía el tercer lugar en cuanto a exactitud, siendo solamente superado por el modelo optimizado de Neufeld et al. y por el modelo óptimo ya citado. El Cuadro 4 muestra un resumen comparativo de los diferentes modelos analizados en este estudio.

CUADRO 4. Resumen de resultados de los modelos estudiados.

Descripción	ECT	Número constantes	Error típico	r^2
$\overline{f}^{*(1,1)} = \frac{C_1}{X^{n_1}} \left(\frac{C_2 X^{n_2} + 1}{C_3 X^{n_3} + 1} \right)$	0,000240972	6	0,0016548	0,9999945
Neufeld et al. mejorado	0,000303666	8	0,0018576	0,9999930
Neufeld et al. 6 constantes	0,001612487	6	0,0042806	0,999963
$f(X) = \frac{-1}{\alpha X^{2n} - 1}$	0,003744121	6	0,0065228	0,999914
lnY = polinomio (lnX)	0,01083602	7	0,0110967	0,999751
Neufeld et al. original	0,056208744	8	0,0252732	0,998708
$\frac{1}{\overline{f}^{*(1,1)}} = 0.7221 + 0.6115 \log T^*$	0,152547	2	0,0416352	0,995789

IV. CONCLUSIONES

Se propone una metodología para la modelización de datos experimentales, basadas en la visualización de los datos en diferentes escalas, como punto de partida para la identificación de posibles modelos, seguida de la optimización mediante la técnica de mínimos cuadrados. Se

demostró la utilidad de la metodología en el desarrollo de un modelo mejorado para la integral de colisión $\overline{\Gamma}^{*(1,1)}$, aplicable también a $\overline{\Gamma}^{*(2,2)}$. Para este propósito se utilizaron los datos teóricos tabulados por Klein & Smith (1968), los cuales se consideran de gran exactitud. Este modelo planteado se considera mejor que el de Neufeld et al. (1972), posee dos constantes menos y es el mejor de los modelos presentados en este estudio en cuanto a exactitud.

Por otra parte, se mejoró el modelo para $\overline{\Gamma}^{*(1,1)}$ propuesto por Neufeld et al. mediante el ajuste a los datos de Klein & Smith y la determinación de nuevas constantes. El modelo con las nuevas constantes ocupa el segundo lugar de todos los modelos examinados en este trabajo en cuanto a exactitud. Se mostró también un modelo para $\overline{\Gamma}^{*(1,1)}$ basado en los tres primeros términos del modelo de Neufeld et al. Este modelo posee seis constantes, dos menos que el de Neufeld et al., y ocupa el tercer lugar de los modelos estudiados en cuanto a exactitud. Como parte del estudio se analizaron otros tres modelos alternativos para $\overline{\Gamma}^{*(1,1)}$. Uno de ellos solo tiene dos constantes, lo cual hace que su esfuerzo computacional sea mínimo, y útil para cálculos rápidos preliminares o para incluirlo dentro de una calculadora programable.

Se demostró la aplicabilidad del programa de cálculo Microsoft Excel, y en especial la función Solver, para la evaluación y el ajuste de modelos complejos, tanto lineales como no lineales. Asimismo se expone la importancia de la combinación de las matemáticas, la estadística y la informática para el desarrollo de modelos aplicables al campo de la Ingeniería Química. Estas herramientas se pueden utilizar para mejorar continuamente los modelos físicos existentes para el cálculo de propiedades y procesos de importancia para la industria y la sociedad.

V. REFERENCIAS

1. Akhmatskaya, E. V.; Pozhar, L. A., *USSR Comput. Maths. Math. Phys.*, **1986**, 26(2), 185-190.
2. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N., *Fenómenos de Transporte* (2da. ed.), ed. Limusa: México D. F., 2002.
3. Colonna, G.; Laricchiuta, A., *Computer Physics Communications*, **2008**, 178(11), 809-816.
4. Hattikudur, U. R.; Thodos, G., *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 4313.
5. Hirschfelder, J.O.; Bird, R. B.; Spotz, E. L., *J. of Chem. Phys.*, **1948**, 16(10), 968-981.
6. Kestin, J.; Ro, S. T.; Wakeman, W., *Physica*, **1972**, 58, 165-211.
7. Kestin, J.; Knierim, K.; Mason, E. A.; Najafi, B.; Ro, S. T.; Waldman, M., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1984**, 13, 229-303.
8. Kim, S. U.; Moore, C. W., *Journal of Computational Physics*, **2014**, 273, 358-373.
9. Klein, M.; Smith, F. J., *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Sec. A Phys. Chem.*, **1968**, 72A (4), 359-423.
10. Laricchiuta, A.; Colonna, G.; Boruno, D.; Celiberto, R.; Gorse, C.; Pirani, F.; Capitelli, M., *Chem. Phys. Letters*, **2007**, 445(4-6), 133-139.
11. Lemmon, E. W.; Jacobsen, R. T., *Int. J. of Thermodynamics*, **2004**, 25(1), 21-69.
12. Lin, S. T.; Hsiu, H. W., *J. Chem. Eng. Data*, **1969**, 14(3), 328-332.
13. Monchick, L. & Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **1961**, 35, 1676-97.
14. Monnery, W. D.; Svrsek, W. Y.; Mehrothra, A. K., *Can. J. of Chem. Eng.*, **1995**, 73(2), 3-40.
15. Neufeld, P. D.; Janzen, A. R.; Aziz, R. A., *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, 57, 1100-1102.
16. Oh, S. K., *Journal of Thermodynamics*, **2013**, Article ID 828620, 1-29. Disponible en: <http://www.hindawi.com/journals/jther/2013/828620/cta/>
17. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, ed. McGraw Hill: New York, 2001.

18. Storck, U., *ZAMM Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, **1998**, 78(8), 555-563.
19. Treybal, R. E., *Operaciones de Transferencia de Masa* (2da ed. en español), ed. McGraw Hill: México D. F., 1980.
20. Trusler, J.P.M., Kinetic Theory of Gases. En *Thermopedia, A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat & Mass Transfer, and Fluids Engineering*. Disponible en: <http://www.thermopedia.com/content/907/>
21. Welty, J. R.; Wilson, R. E.; Wicks, C. E., *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer* (2nd ed.), ed. John Wiley & Sons: New York, 1976.