



# Universidad Alfonso X El Sabio

Grado en Ingeniería Matemática  
Métodos Numéricos

---

## RESOLUCIÓN DE ECUACIONES DE ESTADO EN GASES REALES Y COMPARATIVA DE MÉTODOS

---

INTEGRANTES:  
Calviño García, Jacobo

6 de abril de 2025

## Índice

1. Introducción.	2
2. Interpolación y Regresión	3
3. Interpolación de Hermite	4
4. Validación de la Ecuación de Peng–Robinson	5
5. Estimación del Coeficiente de Virial	8
6. Conclusión.	9

## 1. Introducción.

Se proporciona una serie de tablas con valores de presión ( $P$ ) y volumen específico ( $V$ ) del metano a distintas temperaturas constantes ( $T$ ). Cada tabla contiene puntos discretos. En el fichero Excel adjunto se encuentran los valores de presión en MPa y volumen en  $\text{m}^3/\text{kg}$  a diferentes temperaturas.

Uno de los objetivos es obtener el valor de  $V$  dadas unas condiciones donde  $P$  y  $V$  no son constantes. Para ello, se desea utilizar dos ecuaciones de estado de los gases reales.

### Ecuaciones de Estado de los Gases Reales

#### Ecuación de Peng-Robinson

La ecuación de Peng-Robinson es una ecuación de estado cúbica, ampliamente utilizada en termodinámica de fluidos para modelar el comportamiento de gases y líquidos. Su forma general es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$$

Donde la constante  $a$  se calcula como:

$$a = 0,4572 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T_r, \omega)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = 0,4572 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \left[ 1 + k(1 - \sqrt{T/T_c}) \right]$$

$$k = 0,37 + 1,5\omega - 0,26\omega^2$$

$$b = 0,077 \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

Para el metano, los valores críticos y el factor acéntrico son:

- Temperatura crítica:  $T_c = 190,56 \text{ K}$
- Presión crítica:  $P_c = 4,59 \text{ MPa}$
- Volumen crítico:  $V_c = 98,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- Factor acéntrico:  $\omega = 0,011$

#### Ecuación del Virial

La ecuación del virial es una expansión en series de la ecuación de estado de un gas real en términos del volumen molar:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$$

Donde  $B(T)$  y  $C(T)$  son los coeficientes de Virial. El primero se puede aproximar mediante:

$$B(T) = -0,199 + 0,20 \cdot \exp\left(\frac{-1131}{T^2}\right)$$

El coeficiente  $C(T)$  es muy complejo de obtener experimentalmente.

## 2. Interpolación y Regresión

En la siguiente figura se muestran distintos métodos aplicados a datos de volumen específico en función de la temperatura, para varias temperaturas ( $T = 200, 250, 300$  y  $350$  K). Se analizan los siguientes métodos:

- **Interpolación de Lagrange:** Ajusta un polinomio que pasa exactamente por todos los nodos. Es preciso en cuanto a los puntos conocidos, pero puede presentar oscilaciones (fenómeno de Runge) cuando el grado del polinomio es alto o el rango es amplio.
- **Splines Cúbicos:** Divide el intervalo en subintervalos y ajusta polinomios de tercer grado en cada uno, garantizando la continuidad de la función y de sus primeras dos derivadas. Este método ofrece una curva suave y evita oscilaciones excesivas.
- **Regresión Lineal:** Ajusta los datos con una función lineal (o varios tramos lineales). Es simple y rápida, pero en general no reproduce la curvatura del fenómeno, lo que puede derivar en errores importantes cuando la variación es no lineal.
- **Regresión No Lineal:** Utiliza modelos que no son lineales en los parámetros para ajustar los datos. Permite capturar la complejidad y curvatura de la relación entre variables, obteniendo generalmente un mejor ajuste cuando el comportamiento del sistema es intrínsecamente no lineal.

## Conclusiones Generales

En aplicaciones termodinámicas, donde el volumen específico varía de forma no lineal con la temperatura, el uso de **splines cúbicos** o **regresión no lineal** suele proporcionar un mejor ajuste, minimizando los errores de interpolación.

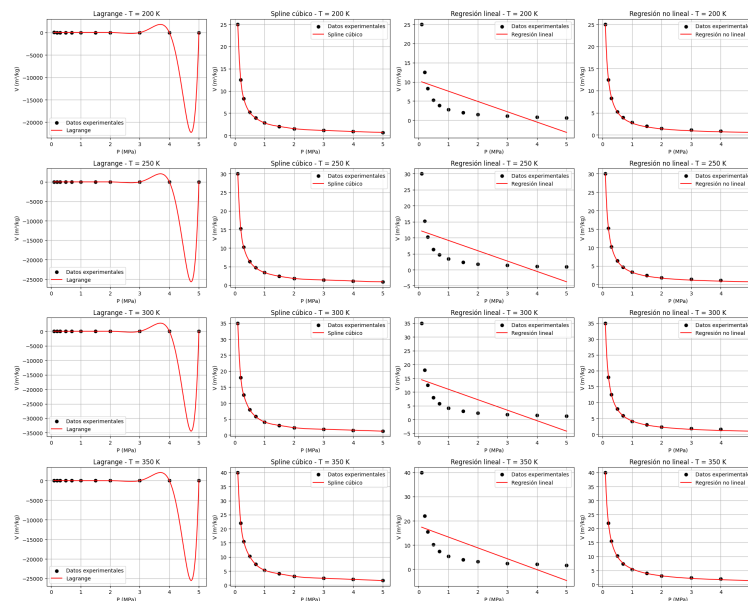


Figura: Regresiones e interpolaciones

### 3. Interpolación de Hermite

Para construir la interpolación de Hermite necesitamos, además de la información en  $T = 300$  K, otros nodos para  $T$  y  $V$ . Por ejemplo, podemos usar los valores correspondientes a  $P = 1,0$  MPa extraídos de una tabla de datos:

- $T = 200$  K,  $V = 2,80$  m<sup>3</sup>/kg
- $T = 250$  K,  $V = 3,40$  m<sup>3</sup>/kg
- $T = 300$  K,  $V = 4,10$  m<sup>3</sup>/kg  $\rightarrow$  condición especial:  $\left. \frac{dV}{dT} \right|_{T=300} = 0,019$
- $T = 350$  K,  $V = 5,30$  m<sup>3</sup>/kg

#### Estimación de derivadas

Dado que para la interpolación de Hermite se requieren las derivadas en todos los nodos, podemos estimarlas mediante **diferencias finitas**:

- En  $T = 200$  K:

$$\left. \frac{dV}{dT} \right|_{200} \approx \frac{3,40 - 2,80}{250 - 200} = \frac{0,60}{50} = 0,012 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$

- En  $T = 250$  K (diferencia central aproximada):

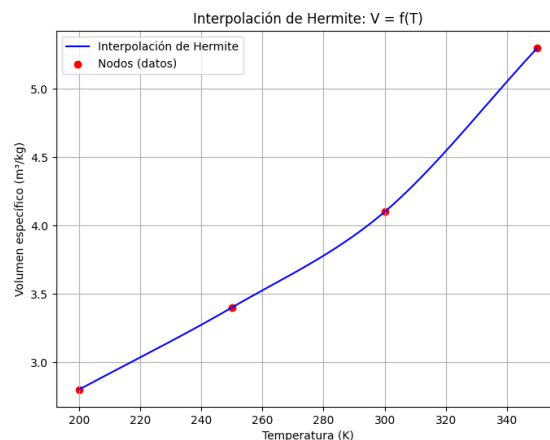
$$\left. \frac{dV}{dT} \right|_{250} \approx \frac{4,10 - 2,80}{300 - 200} = \frac{1,30}{100} = 0,013 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$

- En  $T = 300$  K (valor dado):

$$\left. \frac{dV}{dT} \right|_{300} = 0,019 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$

- En  $T = 350$  K:

$$\left. \frac{dV}{dT} \right|_{350} \approx \frac{5,30 - 4,10}{350 - 300} = \frac{1,20}{50} = 0,024 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$



**Figura:** Método de Hermite

Cuadro 1: Tabla de nodos utilizados para la interpolación de Hermite

$T$ (K)	$V$ (m <sup>3</sup> /kg)	$dV/dT$ (m <sup>3</sup> /kg·K)
200.0	2.8	0.012
250.0	3.4	0.013
300.0	4.1	0.019
350.0	5.3	0.024

Cuadro 2: Tabla de valores interpolados (muestra)

$T$ (K)	$V$ (m <sup>3</sup> /kg)
200.000000	2.800000
215.075377	2.977730
230.150754	3.154591
245.226131	3.338808
260.301508	3.529301
275.376884	3.717408
290.452261	3.933609
305.527638	4.210798
320.603015	4.558863
335.678392	4.941646

## 4. Validación de la Ecuación de Peng–Robinson

Para  $T = 250$  K, la tabla (mostrada anteriormente) contiene:

- El volumen real ( $V_{\text{real}}$ ),
- El volumen estimado ( $V_{\text{estimado}}$ ) obtenido a partir de la ecuación de Peng–Robinson,
- El número de iteraciones requeridas para la convergencia.

En la mayoría de los puntos se observan diferencias considerables entre  $V_{\text{real}}$  y  $V_{\text{estimado}}$ . Esto indica que, para estas condiciones (presiones entre 0.1 y 5.0 MPa), la ecuación de Peng–Robinson, con los parámetros empleados, no reproduce adecuadamente los valores de volumen que la curva de splines cúbicos indica como “reales” o de referencia.

Cuadro 3: Comparación entre Volumen Real y Volumen Estimado a distintas presiones

Presión (MPa)	Volumen real (m <sup>3</sup> /kg)	Volumen estimado (m <sup>3</sup> /kg)	Iteraciones
0.1	30.0	1.291	20
0.2	15.2	0.643	19
0.3	10.2	0.427	18
0.5	6.4	0.254	18
0.7	4.7	0.180	17
1.0	3.4	0.125	17
1.5	2.4	0.081	16
2.0	1.8	0.060	16
3.0	1.4	0.038	15
4.0	1.1	0.027	14
5.0	0.9	0.021	14

**$P = 0,1 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $30,0 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $1,291 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 28,709

Error relativo:  $\frac{28,709}{30,0} \times 100 \approx 95,7 \%$

Iteraciones: 20

**$P = 0,2 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $15,2 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,627 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 14,573

Error relativo:  $\frac{14,573}{15,2} \times 100 \approx 95,9 \%$

Iteraciones: 20

**$P = 0,3 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $10,2 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,469 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 9,731

Error relativo:  $\frac{9,731}{10,2} \times 100 \approx 95,4 \%$

Iteraciones: 19

**$P = 0,5 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $6,4 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,254 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 6,146

Error relativo:  $\frac{6,146}{6,4} \times 100 \approx 96,0 \%$

Iteraciones: 18

**$P = 0,8 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $4,7 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,180 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 4,520

Error relativo:  $\frac{4,520}{4,7} \times 100 \approx 96,2 \%$

Iteraciones: 17

**$P = 1,0 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $3,4 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,125 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 3,275

Error relativo:  $\frac{3,275}{3,4} \times 100 \approx 96,3 \%$

Iteraciones: 16

**$P = 1,5 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $2,4 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,091 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 2,309

Error relativo:  $\frac{2,309}{2,4} \times 100 \approx 96,2 \%$

Iteraciones: 15

**$P = 2,0 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $1,8 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,060 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 1,740

Error relativo:  $\frac{1,740}{1,8} \times 100 \approx 96,7 \%$

Iteraciones: 14

**$P = 3,0 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $1,4 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,038 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 1,362

Error relativo:  $\frac{1,362}{1,4} \times 100 \approx 97,3 \%$

Iteraciones: 15

**$P = 4,0 \text{ MPa}$**

Volumen real:  $1,1 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,028 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 1,072

Error relativo:  $\frac{1,072}{1,1} \times 100 \approx 97,4 \%$

Iteraciones: 15

$P = 5,0 \text{ MPa}$

Volumen real:  $0,9 \text{ m}^3/\text{kg}$

Volumen estimado:  $0,021 \text{ m}^3/\text{kg}$

Diferencia: 0,879

Error relativo:  $\frac{0,879}{0,9} \times 100 \approx 97,7 \%$

Iteraciones: 15

## Error cometido

El error absoluto en cada presión se calculó como:

$$\Delta = |V_{\text{real}} - V_{\text{estimado}}|.$$

Para obtener el error relativo se utiliza la fórmula:

$$\text{Error } (\%) = \frac{\Delta}{V_{\text{real}}} \times 100.$$

Los valores numéricos muestran que el error relativo suele superar el 90–95 %, lo que confirma la poca concordancia entre el modelo de Peng–Robinson (tal como se ha configurado) y los datos obtenidos mediante la interpolación con splines cúbicos a  $T = 250 \text{ K}$ .

## Explicación del error

La discrepancia entre los datos teóricos y experimentales se debe, en parte, a la sensibilidad en la solución numérica de la ecuación. En la práctica, la ecuación se transforma en una forma cúbica o en una función racional cuya resolución se efectúa mediante métodos iterativos, como el método de Newton–Raphson. Estos métodos son muy sensibles a:

- **Condiciones iniciales:** Una elección inadecuada de las condiciones iniciales puede conducir a converger a una solución errónea o a no converger en absoluto.
- **Comportamiento local de la función:** Si la función presenta derivadas muy grandes o está mal condicionada en ciertos rangos, incluso errores mínimos en el cálculo o en la estimación inicial se amplifican significativamente, generando grandes desviaciones en el valor final de  $V$ .

Estos factores matemáticos explican por qué pequeños errores en la modelación o en los parámetros pueden producir discrepancias notables entre los resultados teóricos y los experimentales.



## 5. Estimación del Coeficiente de Virial

### Apartado 4

**Error:**  $1,0 \times 10^{-2}$   
 $T \approx 278,619157702670$  K  
 Iteraciones: 5

**Error:**  $1,0 \times 10^{-3}$   
 $T \approx 278,619157702670$  K  
 Iteraciones: 5

**Error:**  $1,0 \times 10^{-10}$   
 $T \approx 278,619157702632$  K  
 Iteraciones: 6

Se resolvió la ecuación

$$F(T) = T V(T) V'(T) - [V(T)]^2 - (6 \times 10^{-4} \text{ m}^6/\text{kg}^2) = 0$$

empleando el método de Newton–Raphson para cada tolerancia indicada. La convergencia fue rápida (entre 5 y 6 iteraciones) gracias a la convergencia cuadrática del método. La temperatura obtenida ( $\sim 278,62$  K) varía muy poco al cambiar la tolerancia, lo que confirma la estabilidad y precisión de la solución.

### Apartado 5

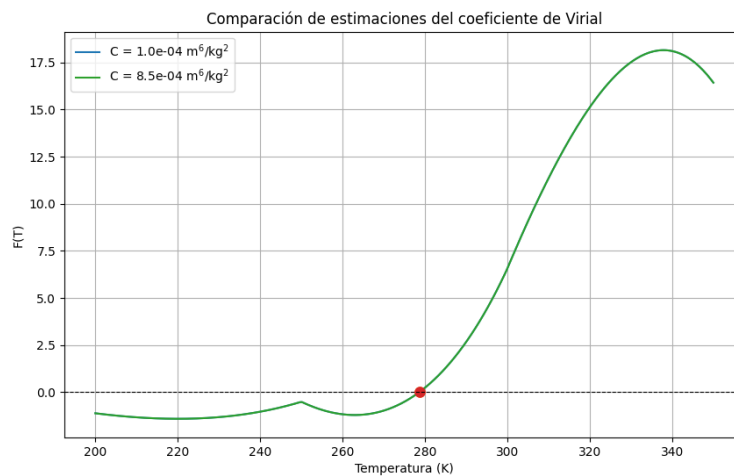
**Coeficiente Virial:**  $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^6/\text{kg}^2$   
 $T \approx 278,610673$  K  
 Iteraciones: 5

**Coeficiente Virial:**  $8,5 \times 10^{-4} \text{ m}^6/\text{kg}^2$   
 $T \approx 278,620700$  K  
 Iteraciones: 5

Para cada valor de  $C$  (coeficiente de Virial), se resolvió la ecuación

$$F_C(T) = T V(T) V'(T) - [V(T)]^2 - C = 0$$

usando el método de Newton–Raphson con una tolerancia de 0,001. En ambos casos, la convergencia se alcanzó en 5 iteraciones, y las temperaturas finales difieren solo ligeramente en función del valor de  $C$ .



**Figura:** Coeficiente Virial

## Coefficiente de Virial

Queremos encontrar la temperatura  $T$  que satisface la ecuación

$$F_C(T) = T V(T) V'(T) - [V(T)]^2 - C = 0,$$

donde  $V(T)$  es la función obtenida por interpolación de Hermite (con sus datos y derivadas),  $V'(T)$  es su derivada y  $C$  es el coeficiente de Virial, por ejemplo,  $C = 10^{-4}$  o  $C = 8,5 \times 10^{-4} \text{ m}^6/\text{kg}^2$ .

Utilizaremos el método iterativo de Newton–Raphson. La fórmula para actualizar la aproximación es

$$T_{n+1} = T_n - \frac{F_C(T_n)}{F'_C(T_n)},$$

donde la derivada de  $F_C(T)$  se calcula como

$$F'_C(T) = T \left[ (V'(T))^2 + V(T) V''(T) \right] - V(T) V'(T).$$

El procedimiento es el siguiente:

1. Escoger un valor inicial  $T_0$  cercano al cruce observado en la gráfica (por ejemplo, alrededor de 275 K).
2. Calcular  $F_C(T_0)$  y  $F'_C(T_0)$ .
3. Actualizar  $T$  usando:

$$T_1 = T_0 - \frac{F_C(T_0)}{F'_C(T_0)}.$$

4. Repetir el proceso hasta que la diferencia entre dos iteraciones consecutivas sea menor que la tolerancia deseada, por ejemplo,  $10^{-3}$  K.

Al final, se obtiene la temperatura  $T^*$  que satisface

$$T^* V(T^*) V'(T^*) - [V(T^*)]^2 = C.$$

## 6. Conclusión.

En este trabajo se compararon diversas técnicas para modelar la relación entre el volumen específico, la temperatura y la presión. Se observó que los splines cúbicos se ajustan muy bien a los datos experimentales, mientras que la interpolación de Lagrange y la regresión lineal no capturan adecuadamente la curvatura. La regresión no lineal, en cambio, logró adaptarse mejor a la naturaleza intrínsecamente no lineal de los datos, ofreciendo un ajuste más cercano a la realidad. Además, la aplicación de la ecuación de Peng–Robinson mostró errores elevados en la estimación del volumen, lo que indica que es necesario calibrar mejor sus parámetros. Por otro lado, el método de Newton–Raphson demostró ser rápido y estable para estimar la temperatura asociada a un coeficiente de Virial específico. En resumen, aunque algunos métodos ofrecen buenas aproximaciones, es importante ajustar los modelos y explorar alternativas más sofisticadas, como la regresión no lineal, para mejorar la precisión de las predicciones.