REVISIÓN DEL USO DE RESONADORES ACÚSTICOS EN LA METROLOGÍA PRIMARIA Y EN LA METROLOGÍA DE FLUIDOS

Andrés F. Estrada-Alexanders

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, CP 09340, México, DF Tel. 55-5804-4945, Fax 55-5804-4611, afea@xanum.uam.mx

Resumen: En este trabajo se presenta el panorama actual que guarda el uso de resonadores acústicos en la metrología primaria, en particular en la redeterminación de la constante de Boltzmann. También se menciona como sirven los resonadores acústicos en la precisa determinación de propiedades termodinámicas de fluidos.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 25 años se ha avanzado bastante en el entendimiento y la construcción de resonadores acústicos de diversas geometrías. Los usos dados a estos dispositivos en investigación son diversos y con distintos propósitos. En particular, en la campo de la metrología se aprecian dos grandes usos: primero, la metrología primaria o básica que busca determinar lo mejor posible constantes físicas fundamentales o bien unidades fundamentales del sistema internacional de unidades (SI). Segundo, en la determinación de propiedades termodinámicas de fluidos. Este último aspecto puede ser de interés para la industria.

La intención de este trabajo es mostrar las ventajas que el uso de resonadores acústicos tiene para la metrología e involucrar a más miembros de la comunidad metrológica en esta clase de técnicas.

2. **RESONADORES ACÚSTICOS**

En la literatura existen suficientes referencias que detallan la teoría y el funcionamiento de los resonadores acústicos.[1,2] En breve, un resonador acústico es un recipiente hueco, hecho de metal (o aleaciones metálicas) que se cierra y encierra el fluido de estudio en estado gaseoso. Lo que hace útil a los resonadores es que se puede conocer el campo acústico Φ a través de los llamados modos normales de la cavidad. El campo escalar $\Phi(\mathbf{r}, t)$ es función de las coordenadas espaciales \mathbf{r} y del tiempo t y es solución de la ecuación de onda en tres dimensiones sujeta a condiciones de frontera tipo Neumann. La parte estacionaria de la ecuación de asumir oscilaciones armónicas en el tiempo, esto

es, $\Phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\omega t)$; así $\phi(\mathbf{r})$ satisface la bien conocida ecuación de Helmholtz, que solo es separable en algunos sistemas de coordenadas curvilíneas. Afortunadamente para el diseño de un resonador, la ecuación de Helmholtz es separable en coordenadas cilíndricas y esféricas y se cuenta con una solución analítica sujeta a las condiciones de frontera del campo acústico; por ello, se han preferido resonadores con forma de cilindro y de esfera, aunque otras geometrías mas complicadas también se han diseñado y estudiado por sus posibles aplicaciones prácticas (resonadores de Helmholtz, anulares, cuasi-esféricos, etcétera).[3-5] Una geometría simple no es suficiente para que los resonadores sean apropiados en el campo de la metrología. De hecho, para que su uso fuera de valor metrológico, se necesitó desarrollar un modelo, que se conoce en la literatura como modelo acústico, en el que se incorporaron los detalles reales de una cavidad como perturbaciones (pequeñas) de una cavidad ideal. [1,2,6] Esta última se considera que tiene una geometría perfecta y que la admitancia acústica de la superficie interior de la cavidad es nula. Estas dos condiciones distan de cumplirse cabalmente aún en los resonadores fabricados con el mayor cuidado posible y con la tolerancia que alcanza un torno de control numérico. Además, hay otros elementos que son físicamente imposibles de evitar como orificios de admisión o ventilación de los gases bajo estudio, puertos para colocar transductores, uniones o sellos de las diversas piezas que forman la cavidad, entre los más importantes, y que hacen que los resonadores se aparten de la cavidad ideal. El modelo acústico ha dado cuenta de los efectos arriba señalados con una gran aproximación. No es el lugar apropiado para detallar la teoría que está detrás de este modelo pero más adelante se describen los elementos involucrados en las correcciones; esto justificará el uso de los resonadores acústicos en la metrología.

2.1. Diseño de resonadores.

Aquí se mencionan brevemente tres elementos centrales del diseño de resonadores acústicos, a saber, forma y tamaño de la cavidad, generación y detección de la señal acústica, y finalmente los materiales de que están hechos los resonadores.

En cuanto a la forma, las geometrías esférica y cilíndrica son las más explotadas. La primera de ellas por contar con modos normales de simetría radial que poseen la cualidad de ser resonancias sin degeneración; el resto de los modos normales de la cavidad esférica son degenerados y corresponden a multipletes con degeneración (2/ +1) donde / es un número entero positivo. Además, las frecuencias de los primeros modos normales radiales están aisladas de las frecuencias de los demás, siempre y cuando la geometría sea bastante cercana a una esfera. Para rematar, los modos radiales de la cavidad esférica tienen factores de calidad. $Q = f_r/2q$ definidos como la frecuencia de resonancia f_r entre el doble del semiancho de la resonancia g, debido a que para estos modos no hay disipación de energía debido a efectos viscosos en la superficie interna de la cavidad (la velocidad hidrodinámica es normal a la superficie y se anula en ella para cumplir la condición de frontera).

En contraste, un resonador acústico de geometría cilíndrica a pesar de contar con dos clases de modos no-degenerados (los puramente radiales y los puramente longitudinales), sus factores de calidad Q son menores que los de una esfera por haber disipación de energía en las tapas o en la superficie cilíndrica según sea el tipo de modo que se observe. La gran ventaja de un resonador cilíndrico sobre uno esférico es su fácil fabricación y ensamblaje.

El tamaño del resonador establece el intervalo de frecuencias de trabajo debido a que la frecuencia fundamental (correspondiente al modo de menor frecuencia) es inversamente proporcional a una distancia característica del resonador, como su diámetro interno, longitud o la raíz cúbica de su volumen. El resto de los modos normales se obtienen a partir de multiplicar la frecuencia fundamental por un cociente de valores propios típicos de cada geometría. El tamaño es entonces una variable importante para que el intervalo de frecuencias esperado coincida con la región en

frecuencia en donde los transductores son más eficientes.

Para la generación (controlada) y detección del sonido hay muchos tipos de transductores, como cristales piezoeléctricos, bocinas, micrófonos. entre otros, sin embargo, en el trabajo con resonadores generalmente los transductores que se usan son del tipo micrófono capacitivo; estos constan de una membrana delgada de polímero metalizada por un lado y del otro lado se pone en contacto con un electrodo para conformar un capacitor. Iа membrana está estirada bajo tensión la cual sirve como fuerza restauradora responsable de la vibración de la membrana. Al aplicarse una tensión eléctrica AC se fuerza a la membrana a oscilar a la frecuencia de la señal eléctrica. También resulta que una vibración mecánica en la membrana se transforma en una pequeña tensión eléctrica que es detectable en un amplificar sensible a la fase.

Una situación interesante es que en ausencia de una componente c.c. en la tensión eléctrica aplicada, la frecuencia de vibración se duplica; esto se debe a que la fuerza electrostática entre las placas de un capacitor es proporcional el cuadrado del voltaje aplicado.[1] Esto permite que se pueda aplicar una tensión con una frecuencia f (de la mitad de una frecuencia de resonancia) y se ponga a vibrar a la membrana a una frecuencia 2f (que sería la frecuencia de resonancia) produciendo sonido precisamente a la frecuencia 2f. Así se evita el llamado "cross-talking" entre el transductor emisor y el receptor. La disposición de los transductores es también muy importante. Estos deben estar lo más cercano posible a la superficie interna de la cavidad y en posiciones que "filtren" alguno de los modos normales no deseados. Por ejemplo, en una esfera, los transductores deben estar sobre un mismo meridiano pero formando ángulo polar entre ellos de 90 grados. Con esta disposición el receptor está sobre una línea nodal del modo no-radial cercano al segundo modo radial y por lo tanto, se atenúa el traslape del primero sobre el segundo.[7] En un resonador cilíndrico, los transductores pueden estar sobre una misma tapa dispuestos de tal manera que el emisor esté en el centro de la tapa y el receptor ligeramente apartado. Esta disposición favorece sólo los modos longitudinales, los radiales y el compuesto radial-longitudinal atenuando los modos doblemente degenerados no simétricos (con componente angular no nula) y permitiendo aislar aún más los modos puramente longitudinales.[1] La detección de la señal acústica tiene dificultades técnicas asociadas a la pequeña capacitancia del receptor (< 100 pF). Cualquier capacitancia de carga sobre la salida del micrófono (por ejemplo, la capacitancia de cables coaxiales de algunos centímetros de longitud) hace que la señal se reduzca drásticamente; por ello es muy importante acondicionar la señal a través de un preamplificador de ganancia unitaria colocado lo más cercano posible al micrófono receptor. Hay alternativas para manejar este problema: cables triaxiales, con lo que es posible colocar el preamplificador a distancias de varias decímetros del recetor;[8] guías de onda que permitan operar emisor y receptor a distancia lejanas del resonador.[9]

Los materiales de fabricación son usualmente metales permitiendo así que los resonadores sirvan también como celdas para trabajar a presión. Dependiendo de la aplicación se han fabricado resonadores de cobre, de acero inoxidable, de aluminio así como de otras aleaciones (por ejemplo monel). Cualquiera que sea el material, al final del maguinado debe pulirse la superficie interna para reducir al máximo las imperfecciones superficialas como las marcas de los instrumentos de corte y del torno. El acabado de la superficie externa no es relevante. Normalmente, el espesor de la pared del resonador es entre 1 cm o 2 cm, aportando la rigidez suficiente al recipiente y evitando un sobre peso innecesario. La pequeña deformación elástica de la cavidad a presiones mayores a la atmosférica es calculable a partir de las constantes elásticas del material con lo cual se puede corregir las mediciones por el efecto del cambio de volumen. También es útil que el material sea un metal para trabajar en el régimen de gas diluido; más adelante quedará clara la razón de trabajar en el límite de cero presión. Finalmente, al ser la cavidad metálica, los transductores pueden compartir la misma tierra y estar aterrizados al mismo recipiente, aunque hay casos en que los transductores trabajan con tierras flotantes e independientes.

2.2. Modelo Acústico.

Para estudiar el espectro de resonancias de una cavidad real, se parte como primera aproximación de la solución a la ecuación de Helmholtz para el campo $\phi(\mathbf{r})$ en el caso ideal. Dependiendo la geometría de la cavidad, la solución analítica es más o menos fácil de obtener, al considerar que la condición de frontera sobre el campo $\phi(\mathbf{r})$ es que su derivada normal sobre la superficie interior de la cavidad se anule. En otras palabras, $\phi(\mathbf{r})$ es solución de:

$$(\nabla^2 + k^2)\phi(\mathbf{r}) = 0 \tag{1}$$

donde *k* es el vector de onda y se debe cumplir la condición de frontera

$$\left(\partial\phi \,/\,\partial n\right)_{\rm S} = 0\tag{2}$$

donde esta derivada debe ser evaluada en cada punto de la superficie interna S. Ecuaciones (1) y (2) pueden verse como un problema de valores propios en donde las funciones propias son precisamente los modos normales de la cavidad y están etiquetadas por un conjunto de dos o tres índices, que denotamos como N. Diferentes combinaciones de índices etiquetan cada modo de acuerdo a la simetría que presenta la solución. Aún en el caso de una cavidad ideal, el vector de onda es complejo, y la parte real es mayor que la parte imaginaria en amplio intervalo de frecuencias. La parte imaginaria del vector de onda causa disipación de la onda misma que tiene su origen en el coeficiente de absorción α del gas que llena la cavidad. Por esta razón, las frecuencias F_N de los modos normales resultan ser complejas y cuando la absorción es pequeña se tiene:

$$F_N = (f_N + ig_N) . \tag{3}$$

Cuando la frecuencia del emisor se acerca a alguna f_{N} , el detector se tiene una respuesta resonante que es fácilmente medible. A primera aproximación, la f_N es el producto de la velocidad de propagación del sonido *u* con la parte real del vector de onda; este último factor es el valor propio de (1) y está dado en términos del inverso de la longitud característica del resonador. Por ejemplo, para una esfera ideal de radio *a*, la fórmula para encontrar las frecuencias de resonancias f_{Ln}^0 es simplemente:

$$f_{l,n}^{0} = (u/2\pi a)v_{l,n}$$
 (4)

donde $v_{l,n}$ corresponde al *n*-ésimo punto de retorno de la función esférica de Bessel de orden *l*. A esta primera aproximación, las resonancias no son descritas con la exactitud que requiere un trabajo metrológico. Además, la precisión con que se miden y ajustan los voltajes recibidos (conocidas como la señal en fase y su cuadratura) en el detector se desmerita (la forma de una resonancia es un pico muy agudo centrado alrededor de la frecuencia del modo normal). Aquí es donde el cálculo de correcciones (a primer orden en la frecuencia) de los valores propios de (1) hace que el acuerdo entre la frecuencia medida y el modelo sean del orden de unas cuantas partes por millón. Más aún, el método empleado (teoría de perturbaciones) para corregir las frecuencias de los modos normales simultáneamente proporciona una fórmula para calcular el verdadero valor del semiancho de la resonancia g_{N} .[1,2] El ancho de banda de la resonancia es determinado simultáneamente con la frecuencia de resonancia. de tal manera que una manera indirecta de verificar que las correcciones son acertadas es estudiando el acuerdo entre el ancho de banda experimental y el determinado con el modelo. Normalmente puede haber un residual de los anchos de banda Δg_{res} después de haber corregido las mediciones, pero este residual no es más de unas cuantas partes por millón de la frecuencia correspondiente, i.e. $10^{6} \cdot (\Delta g_{res}/f) \sim 1.[10]$

Este nivel de acuerdo es considerado excelente y permite que los resultados obtenidos sean altamente confiables y de utilidad para el trabajo metrológico. De hecho, la precisión con que se mide la frecuencia de resonancia es mucho mayor que el valor de las correcciones de tal manera que la incertidumbre final está acotada por la exactitud del modelo acústico y, de forma indirecta, por la incertidumbre de las variables que intervienen en el cálculo de las correcciones del modelo acústico.

Si se denota a la frecuencia resonante y el ancho de banda medidos como f_N y $2g_N$, respectivamente, y para las correspondientes de la cavidad ideal con un superíndice 0, entonces se tiene que: [2]

$$f_N + ig_N = f_N^0 + ig_N^0 + (\sum_j \Delta f_j + i\sum_j \Delta g_j)$$
 (5)

donde la suma en (5) se refieren a las correcciones que incluyen contribuciones por:

i) las capas viscosa y térmica en la frontera debidas a la viscosidad cortante η y la conductividad térmica λ del gas;

ii) imperfecciones en la geometría o rugosidad en la superficie interna de la cavidad;

iii) ranuras donde se montan los transductores;

iv) orificios para la admisión o ventilación del gas;

v) posibles ranuras en tapas o uniones de las partes que forman el resonador;

vi) acoplamientos entre el movimiento del gas y las vibraciones propias de la cavidad.

Las correcciones que aparecen en (5) se calculan independientemente de las mediciones de f_N pero las fórmulas resultantes son dependientes del tipo

de modo que se analice. En la literatura se pueden encontrar las expresiones de cada término.[1-3]

Normalmente, los resonadores acústicos se usan para medir *u* a partir del análisis de las resonancias de los primeros modos normales con la simetría apropiada. Una vez medido f_N y calculado todos los Δf_j , es directo el cálculo de *u*; combinando (4) y (5), para una esfera de radio *a*, se tiene que: [10]

$$u = (2\pi a / v_{l,n})(f_{l,n} - \sum_{j} \Delta f_{j})$$
 (6)

donde $f_N = f_{l,n}$. En (6) se ve que sin una medición precisa de *a*, de nada sirve hacer la corrección en f_N pues entonces la incertidumbre en *u* está dominada por la inexactitud de a. Además es evidente que a depende de la temperatura T y de la presión p del gas, debido a la dilatación térmica y la deformación elástica del metal. Hay algunas formas de resolver esta situación: la primera es calibrar el radio de la esfera a con un gas de velocidad del sonido conocida en el intervalo de T y p de trabajo [11]; otra es medir el volumen de la esfera por "pesada" cuando está lleno con un fluido de densidad conocida y determinar a de la fórmula geométrica del volumen (el mercurio es una buena opción para este fin);[12] otra más es usando microondas.[13] Desafortunadamente, cualquiera de estas opciones presenta dificultades e implica un aumento en la incertidumbre final de u. Más adelante se discute una propuesta que intenta resolver esta dificultad usando microondas para medir el tamaño del resonador.

Por ahora, se puede concluir que el modelo acústico ha permitido entender a detalle la estructura de una resonancia a tal grado que la incertidumbre con que se determina u está dominada por la incertidumbre en las dimensiones del resonador, cualquiera que sea su geometría. La razón de resaltar este hecho se aclara en la siguiente sección en la que se muestra que utilidad tiene la medición de u en la metrología primaria.

3. USO DE LOS RESONADORES ACÚSTICOS EN LA METROLOGÍA

3.1 Metrología primaria.

La pequeña incertidumbre con que se puede medir u en un resonador esférico (del orden de unas cuantas ppm) permite explotar este resultado de la siguiente manera. Desde el punto de vista de la termodinámica, u^2 se define como el cambio de la presión con la densidad de masa a entropía constante. Con una ecuación de estado de tipo virial en la presión, resulta que u^2 satisface una serie virial similar, que se escribe: [1]

$$u^{2} = (RT\gamma^{pg} / M)(1 + \beta_{a}\rho_{n} + \gamma_{a}\rho_{n}^{2} + \cdots)$$
 (7)

en donde ρ_n es la densidad molar, γ^{pg} es la razón de las capacidades caloríficas de gas ideal, *M* es la masa molar del gas, *R* es la constante universal de los gases y los coeficientes β_a , γ_a , ..., son funciones sólo de *T* y se conocen como segundo, tercero, ..., coeficiente virial acústico. Los coeficientes viriales acústicos están relacionados con los coeficientes viriales ordinarios y sus derivadas de primero y segundo orden en *T*, por medio de ecuaciones diferenciales no-lineales en *T* y en la medida en que el orden del coeficientes viriales ordinarios de menor orden así como a sus derivadas. De hecho se forma una jerarquía, entre ambos tipos de coeficientes.

La ecuación (7) se asemeja a la serie virial de la presión y por lo tanto se puede usar como un modelo para medir la temperatura termodinámica como se hace con un termómetro de gas. La ventaja que presenta (7) es que las mediciones de u no dependen de la cantidad de sustancia y por lo tanto no son afectadas por problemas de adsorción del gas en las paredes. Además, lo que realmente presenta una relación directa y simple con la *T*, es el límite de cero-presión de u^2 , es decir:

$$\lim_{p \to 0} u^2(p,T) = u_0^2(T) = RT\gamma^{pg} / M$$
 (8)

La manera de obtener este límite y por lo tanto u_0 , es mediante mediciones de u a lo largo de una isoterma en donde se reduce p gradualmente (como se hace en un termómetro de gas). Aún a presiones de unos cuantos kPa es posible medir resonancias acústicas con Q del orden de 10³ permitiendo efectuar el proceso límite ya señalado. Además, si se usa un gas noble para trabajar, en el límite de cero-presión se conoce de manera exacta γ^{pg} ; usualmente, la masa molar no presenta mayores dificultades y solo en caso de impurezas, (8) no podría aplicarse. De hecho, la pureza es uno de los puntos de cuidado para poder usar (8). Es claro que para medir temperatura con un resonador acústico se necesitaría conocer mejor R. Para lograr esto, se coloca el resonador en un baño termostático a una temperatura conocida, como la del punto triple del agua; así determinando u_0 , y usando (8) se puede redeterminar R. Haciendo lo anterior, Moldover y sus colaboradores [12] consiguieron redeterminar la constante universal de los gases en 1988, usando argón como gas de trabajo en su resonador. Recordando la relación de proporcionalidad entre R y la constante de Boltzmann k_B , es inmediato percatarse que los resonadores acústicos pueden ser una forma de medir esta constante fundamental con una incertidumbre menor a la actualmente aceptada. Hoy en día, varios laboratorios centrales de metrología en distintos países están involucrados en la tarea de redeterminar k_B usando resonadores. [14-16]

Una vez conocida k_B se podría redefinir el Kelvin, fijando por convención el valor de k_B a una constante universal sin incertidumbre [17] (similar a la actual definición de la velocidad de la luz en el vacío *c* = 299 792 458 m/s) [18].

Así el Kelvin se redefiniría en términos del cambio de energía cinética promedio traslacional de una molécula en 1.38065YY 10⁻²³ J, donde YY son dígitos por definir. [19] La mejor oportunidad para establecer k_B como una constante exacta proviene de las mediciones obtenidas con resonadores acústicos. Estos instrumentos pueden llegar incluso а definir una nueva escala internacional de temperaturas, más consistente que la actual ITS 90; "termómetros primarios" los nuevos serían resonadores acústicos en lugar de los comunes termómetros de resistencia de platino. [20]

Este gran avance se ha conseguido hace apenas unos cuantos años con la introducción de los llamados resonadores "cuasi-esféricos", en la figura 1 se muestra un esquema de esta nueva generación de resonadores.[5] El origen de estos resonadores es resolver el problema de la medición exacta de la geometría del resonador.

De acuerdo a (6) el conocimiento preciso de *u* en un resonador esférico depende del radio a. La manera de evitar la medición directa de a es usando ondas electromágneticas (microondas) en el resonador. El campo electromágnetico cumple con la misma ecuación que $\Phi(\mathbf{r},t)$ pero con una velocidad de propagación igual a c. Los modos normales que se establecen en la cavidad se conocen como modos TM y TE. Sin embargo, a diferencia de los modos radiales en una esfera, todos los modos de las microondas son degenerados; los modos TM1n, (con n = 1, 2, ...) son triplemente degenerado. Entonces el cociente de u/c se puede obtener como el cociente de las frecuencias (radiales) acústicas entre la frecuencia promedio de las microondas (de un triplete). La determinación de esta última frecuencia en una esfera es la que presenta más incertidumbre. debido al problema de la degeneración de los modos TM. Es aquí donde la

innovación de la cuasi-esfera juega un papel fundamental.

Fig. 1 Esquema de un resonador cuasi-esférico tomado de referencia 5; las extensiones cilindricas tiene una realción de anchuras 2:1.

Moldover y colaboradores [2] ya habían predicho que deformaciones en la geometría del resonador que preserven el volumen de la cavidad, no producen corrección a las frecuencias de resonancias, a primer orden; en todo caso la corrección debería ser a segundo orden en la frecuencia y presumiblemente menor que las correcciones a primer orden.[21] En otras palabras, pequeñas diferencias en radios (ecuatorial y polar) de una esfera, no modificaban el espectro de frecuencias resonantes, siempre y cuando el volumen de la cavidad era el mismo que el de una esfera perfecta de radio a. Esta observación, fue la que dió lugar a fabricar de manera intencional, esferas deformadas, con tres ejes cuyos radios difieren en 10⁻³ partes del radio principal a pero que se compensaban de tal suerte de tener el mismo volumen de una esfera perfecta.[5] Con esta deformación intencional se conseguía resolver las tres componentes del los modos TM1n sin afectar demasiado a los modos radiales acústicos y en particular sin que se traslaparan las componentes del triplete del modo (3, 1) acústico con el modo radial (0, 2).

Las mediciones que se han obtenido con este clase de resonadores son muy alentadoras; además el usar helio como gas de trabajo potencia los resultados. La gran ventaja de trabajar con helio es que tanto las propiedades de transporte como las termodinámicas (en la región de gas diluido) pueden ser calculadas con gran precisión; [22-23] con ellas las correcciones al modelo acústico correspondientes de las capas de frontera viscosa y térmica se calculan mejor de lo que se estiman con datos experimentales reduciendo más la incertidumbre de algunas de las correcciones que se aplican a las $f_{l,n}$.

3.2. Metrología de fluidos.

Aquí sólo se revisan los resultados obtenidos en fase gaseosa, donde los resonadores acústicos se usan. La gran precisión con que se determina u en un gas ha motivado la explotación de u para determinar tanto propiedades de equilibrio como las de transporte.

Valores de *u* han servido para ajustar parámetros en modelos de potenciales intermoleculares usando los coeficientes β_a y γ_a ;[24] para encontrar valores de γ^{pg} y por lo tanto de capacidad calorífica a presión constante de gas ideal,[25] así como otras propiedades que dependen no sólo de *T* sino también de ρ_n . Por ejemplo, el factor de compresibilidad $Z = p/RT\rho_n$, y la capacidad calorífica a volumen constante C_V o a presión constante C_n .[25]

Recientemente, se han desarrollado métodos de integración numérica o métodos iterativos para encontrar todas las propiedades de equilibrio en la región donde hay datos de u.[26-28] En cualquiera de estos métodos la ventaja es que con un poco de información adicional (condiciones iniciales o de frontera), todas las superficies termodinámicas se pueden obtener. Las incertidumbres estimadas para las propiedades calculadas de esta forma resultan ser similar o mejor que las obtenidas en mediciones directas de algunas de estas propiedades (C_p por ejemplo). Las principales desventajas son que no hay formas cerradas o bien la solución es numérica y que para cada sustancia hay que repetir el cálculo. En el caso de las propiedades de transporte, se ha explotado la relación simple que existe entre las capas de frontera y los coeficientes de transporte. En particular, los anchos de las resonancias tienen contribuciones de las llamadas difusividades térmica viscosa y, que varían de acuerdo al modo resonante que se esté analizando. Por ello, resonadores cilíndricos pueden ser de utilidad pues midiendo modos longitudinales y radiales, a las mismas condiciones de p y T, entonces las diferencias en las g_N permiten obtener información de η y λ .[1] También se han aprovechado los distintos planos

modales que presentan diferentes modos para medir modos normales en un cilindro con y sin difusores y determinar el número de Prandtl con una incertidumbre del 2 %; o bien, es posible medir la viscosidad con Incertidumbres de alrededor del 1% usando el llamado viscosímetro de Greenspan. [29,30]

Por si fuera poco, uno de los escasos medios para medir la llamada viscosidad volumétrica (diferente de η) es a través de resonadores acústicos, incluso cerca del punto crítico de la sustancia. [31]

La determinación de estas propiedades de equilibrio y de transporte, en un amplio intervalo de presión y temperatura, y con incertidumbres mas pequeñas, en algunos casos, que mediciones reportadas con otras técnicas hacen atractivo su uso para la industria o para el desarrollo de procesos que requieran de información precisa.

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las posibles aplicaciones de los resonadores acústicos tanto en la metrología primaria como en la de fluidos hacen evidente que se requieran más grupos de trabajo. En particular, varios centros nacionales de metrología están interesados en la utilización, mejoramiento y entendimiento de los resonadores acústicos como herramientas de trabajo en problemas metrólogicos. Problemas como el óptimo diseño de las cavidades, el desarrollo de transductores adecuados (tanto acústicos como de microondas) y la revisión del modelo acústico a órdenes superiores, entre otros, son temas de investigación básica permitirán el avance en la metrología en general. Así también, la metrología de fluidos se beneficia al tener técnicas de medición precisas para propiedades de equilibrio y de en el estado gaseoso.

Creo que en México se debería prestar mas atención a estos temas para mantenerse a la vanguardia, especialmente por que los costos para este tipo de investigación no son excesivos; la instrumentación necesaria (generador de señales, amplificadores sensibles a la fase, osciloscopio, computadora) es estándar y de costo moderado; sin embargo, es en el desarrollo técnico y de recursos humanos en el que hay resagos que abatir.

AGRADECIMIENTOS

Deseo dedicar este trabajo, en agradecimiento, a dos destacados colegas que me han introducido en el apasionante mundo de los resonadores, a los Profesores J.P.M Trusler y M.R. Moldover. Gracias Martin y Mike por sus enseñanzas y sobretodo por su amistad.

REFERENCIAS

- [1] JPM. Trusler, Physical Acoustics and Metrology of Fluids, Adam Hilger Bristol, 1991.
- [2] M. R. Moldover, J.B. Mehl y M. Greenspan, Gas-filled spherical resonators: Theory and experiment, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 79, 1986, 253.
- [3] K.A. Gillis, J.B. Mehl, M. R. Moldover, Theory of the Greenspan viscometer, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 114, 2003, 166.
- [4] K. Hong, J. Kim, Natural mode analysis of hollow and annular ellipical cylindrical cavities, J. Sound Vib., Vol. 183, 1995, 327.
- [5] J.B. Mehl, M.R. Moldover y L. Pitre, Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry, Metrologia., Vol. 41, 2004, 295.
- [6] C. Guianvarc'h, L. Pitre, M. Bruneau, A.M. Bruneau, Acoustic field in a quasi-spherical resonators: unified perturbation model, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 125, 2009, 1416.
- [7] M.B. Ewing, J.P.M. Trusler, Speeds of sound in CF4 between 175 and 300 K measured with a spherical resonator, J. Chem. Phys., Vol. 90, 1989, 1106.
- [8] J.P.M. Trusler, M. Zarari, The speed of sound and derived thermodynamics properties of methane at temperatures between 275 K and 375 K and pressures up to 10 MPa, J. Chem. Thermodynam., Vol. 24, 1992, 973.
- [9] K.A. Gillis, Thermodynamic properties of seven gaseous halogenated hydrocarborns from acoustic measurements, Int. J. Thermophys., Vol. 18, 1997, 73.
- [10] A.F. Estrada-Alexanders, J.P.M. Trusler, The speed of sound in argon at temperatures between 110 K and 450 K and pressures up to 19 MPa, J. Chem. Thermodynam., Vol. 27, 1995, 1075
- [11] A.F. Estrada-Alexanders, J.P.M. Trusler, Speed of sound in carbon dioxide at temperatures between (220 and 450) K and pressures up to

14 MPa, J. Chem. Thermodynam., Vol. 30, 1998, 1589

- [12] M.R. Moldover, J.P.M. Trusler, T.J. Edwards J.B. Mehl, R.S. Davis Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator, J. Res. Natl. Bur. Stand., Vol. 93, 1988, 85.
- [13] M.B. Ewing, J.B. Mehl, M.R. Moldover, J.P.M. Trusler, Microwave measurement of the thermal expansion of a spherical cavity, Metrologia, Vol. 25, 1988, 211.
- [14] J.T. Zhang, H. Lin, Y.Y. Duan, X.J. Feng, K.A. Gillis, M. R. Moldover, Cylindrical acoustic resonator for the re-determination of Boltzmann constant, Int. J. Thermophys., en prensa 2010.
- [15] R.M. Gavioso, G. Benedetto, P.A.G. Albo, D.M. Ripa, A. Merlone, C. Guianvarc'h, F. Moro, R. Cuccaro, A determination of the Boltzmann constant from speed of sound measurements in helium at a single thermodynamic state, Metrologia, Vol. 47, 2010, 387.
- [16] J.J. Segovia, D. Vega-Maza, M.C. Martin, E. Goméz, C. Tabacaru, D. del Campo, An apparatus based on a spherical resonator for measuring the speed of sound in gases and for determining the Boltzmann constant, Int. J. Thermophys., en prensa, 2010.
- [17] M.R. Moldover, D.C. Ripple, Comment on 'General principles for the definition of the base units in the SI', Metrologia, Vol. 40, 2003, L9.
- [18] The Nist Reference on Constant, Units and Uncertainty, Speed of light in vaccum, 2006, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?c>, julio 5, 2010
- [19] N. Jones, The new and improved Kelvin, Nature, Vol. 458, 2009, 902.
- [20] L. Pitre, M.R. Moldover, W.L. Tew, Acoustic thermometry: new results from 273 K to 77 K and progress towards 4 K, Metrologia, Vol. 43, 2006, 142.
- [21] J.B. Mehl, Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid, Metrologia., Vol. 46, 2009, 554.

- [22] J.B. Mehl, Experimental determination of Boltzmann's constant. Ab initio properties of gaseous helium, C.R. Physique, Vol. 10, 2009, 859.
- [23] J.J. Hurly, B. Mehl, ⁴He Thermophysical Properties: New Ab Initio Calculations, J. Res. Natl. Bur. Stand., Vol. 112, 2007, 75.
- [24] E. Ramos, F. del Rio, A.F. Estrada-Alexanders, Accurate effective potentials of real substances from acoustic virial coefficients, Int. J. Thermophys., Vol. 20, 1999, 631.
- [25] A.F. Estrada-Alexanders, J.P.M. Trusler, The speed of sound and derived thermodynamics properties of ethane at temperatures between 220 K and 450 K and pressures up to 10.5 MPa, J. Chem. Thermodynam., Vol. 29, 1997, 991.
- [26] A.F. Estrada-Alexanders, D. Justo, New Method for Deriving Accurate Thermodynamic Properties From Speed of Sound, J. Chem. Thermodynam., Vol. 36, 2004, 419.
- [27] S. Lago, P.A.G. Albo, A recursive equation method for the determination of density and heat capacity: Comparison between isentropic and isothermal integration paths, J. Chem. Thermodynam., Vol. 42, 2010, 462.
- [28] M. Bijedic, N. Neimarlija, Thermodynamic properties of gases from speed-of-sound measurements, Int. J. Thermophys., Vol. 28, 2007, 268.
- [29] M.R. Moldover, K.A. Gillis, J.J. Hurly, J.B. Mehl, y J. Wilhelm, Acoustic measurements in gases, Capítulo 10, en Modern acoustical techniques for the measurements of mechanical properties, Academic Press, 2001, 377-427.
- [30] A.F. Estrada-Alexanders, J.J. Hurly, Kinematic Viscosity and Speed of Sound in Gaseous CO, CO2, SiF4, SF6,C4F8 and NH3 from 220 K to 375 K and Pressures up to 3.4 MPa, J. Chem. Thermodynam., Vol. 40, 2008, 193.
- [31] K.A. Gillis, I.I. Shinder, M.R. Moldover, Bulk viscosity, thermoacoustic boundary layers, and adsorption near the critical point, Phys. Rev. Lett. Vol. 97, 2006, 104502