



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

**Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas
Centro de Investigación en Ciencias**

**Correcciones al problema de Stefan y sus implicaciones en el
rendimiento térmico en materiales de cambios de fase**

T E S I S

que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

presenta:

RUBÉN DARÍO SANTIAGO ACOSTA

Directores de Tesis:

Dr. Rolando Pérez Álvarez (Centro de Investigación en Ciencias, UAEM)

Dr. José Antonio Otero Hernández (Tecnológico de Monterrey. Campus Estado de México)

Dedicatoria

A Madeleine Itrel, Paulina Cuetzali y Aurora Nashieli, por ser mi fuente de inspiración.

A Geraldina, por su apoyo de toda la vida.

A Ignacio y Aurora, por su bondad y cariño.

A Andrés, Jesús, Virginia, Lux y Francisco por sus múltiples consejos.

A David y Diego, porque deseo tengan un futuro brillante y feliz.

Índice general

Agradecimientos	6
Publicaciones	7
Resumen	9
Abstract	11
Prólogo	13
Introducción	15
Motivación	15
Materiales de Cambio de Fase	16
Modelación de materiales de cambio de fase	18
Movimiento de la interfase en dominios finitos	19
Modelos con variación de densidad y conservación de la masa	20
Efectos al considerar densidades dependientes de la temperatura	22
Efectos al considerar condiciones de frontera no homogéneos	22
Objetivos del trabajo	24
1. Movimiento no parabólico de la interfase para el problema unidimensional de Stefan: condiciones de contorno de Dirichlet	25
1.1. Introducción	25

	3
1.2. Planteamiento del problema	26
1.3. Soluciones numéricas	27
1.3.1. Esquemas no clásicos de diferencias finitas (NC-FDS)	27
1.4. Método semi-analítico	28
1.5. Resultados y discusión	30
1.5.1. Solución en el estado estacionario	31
1.5.2. Movimiento de la interfase en aluminio	33
1.6. Conclusiones	36
2. Movimiento no parabólico de la interfase para el problema unidimensional de Stefan: condiciones de contorno de Neumann	37
2.1. Introducción	37
2.2. Planteamiento del problema	38
2.3. Soluciones numéricas	39
2.3.1. Esquema de diferencia finita no clásica para una malla móvil no homogénea (NC-FDS)	39
2.4. Método integral de balance de calor (Heat Balance Integral Method, HBIM)	41
2.5. Resultados y discusión	42
2.5.1. Comportamiento no parabólico cercano al equilibrio termodinámico en aluminio	44
2.6. Conclusiones	47
3. Modelo de masa constante para la transición de fase líquido-sólido en un problema de Stefan unidimensional: regímenes de estado transitorio y estable	49
3.1. Introducción	49
3.2. Modelo y Métodos Numéricos	50
3.2.1. Soluciones Numéricas	54
3.3. Resultados y Discusión	57
3.4. Conclusiones	72

4. Efectos de expansión térmica en la transición de fase líquida-sólida unidimensional en materiales de cambio de fase a alta temperatura	74
4.1. Introducción	74
4.2. Balance de masa-energía en la interfase y la ecuación del calor	75
4.2.1. Modelo	75
4.2.2. Calor sensible	79
4.3. Soluciones numéricas	81
4.3.1. Esquema de diferencias finitas de segundo orden	81
4.3.2. Método Refinado de integral de balance de calor (Refined Heat Balance Integral Method)	83
4.4. Resultados y Discusión	84
4.4.1. Parámetros Termodinámicos	85
4.4.2. Condiciones iniciales	85
4.4.3. Resultados numéricos y semianalíticos	87
4.5. Conclusiones	93
5. Efectos de cambios de volumen en el comportamiento térmico de capas de PCM sometidas a oscilaciones de la temperatura ambiente: regímenes periódicos transitorio y estacionario	97
5.1. Introducción	97
5.2. Descripción del Sistema Físico y Modelo Matemático	98
5.2.1. Dinámica de un frente: régimen periódico transitorio y estacionario	100
5.2.2. Dinámica de dos frentes	103
5.2.3. Ajustes volumétricos en la formación-aniquilación de frentes	108
5.3. Energía Térmica Liberada (Absorbida): Régimen Periódico Transitorio y Estacionario	115
5.3.1. Energía térmica liberada: configuración de dos frentes	115
5.3.2. Energía térmica liberada (absorbida): sólo fase sólida	119
5.3.3. Energía térmica absorbida (liberada): configuración de un frente	120

5.4. Métodos numéricos y semi-analíticos	125
5.4.1. Método integral de balance de calor (Heat Balance Integral Method: HBIM)	125
5.4.2. Método de elemento finito (Finite Element Method:FEM)	128
5.5. Resultados y discusión	129
5.5.1. Dinámica de un frente: regimen periódico transitorio y estacionario . . .	129
5.5.2. Dinámica de dos frentes: régimen periódico transitorio y estacionario . .	131
5.6. Conclusiones	139
Conclusiones generales y trabajo futuro	141
Conclusiones	141
Trabajo Futuro	143
Apéndice	145
Apéndice 1: Solución del estado estacionario para condiciones límite isotérmicas . . .	145
Apéndice 2: Método de Fourier	150
Bibliografía	166

Agradecimientos

Deseo agradecer a todas las personas e instituciones que me han apoyado en la realización de la presente investigación. A mis asesores de tesis: Dr. Rolando Pérez Álvarez y Dr. José Antonio Otero Hernández, a los miembros de mi comité tutorial: Dr. Miguel Eduardo Mora Ramos y Dr. Ernesto Hernández Cooper. De todos ellos recibí múltiples comentarios, orientaciones y sugerencias en el desarrollo de los modelos físicos y matemáticos utilizados, en la generación de los programas de computadora necesarios y en el análisis de las soluciones encontradas.

Agradezco a los doctores asignados por revisar este trabajo, por todas sus sugerencias y por formar parte de este tribunal: Miguel Eduardo Mora Ramos, Dr. Federico Vázquez Hurtado, Dr. Raúl Salgado García, Dr. Luis Manuel Gaggero Sager, Dr. Alejandro Morales Mori, Dr. Guillermo Monsiváis Galindo y Dr. Rolando Pérez Álvarez.

También deseo expresar mi agradecimiento al Posgrado en Ciencias del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Finalmente, muchas gracias a mi familia por su apoyo y paciencia de siempre.

Publicaciones

En el transcurso de trabajo de investigación se elaboraron varios artículos. En la lista que sigue se muestran sus referencias.

1. Santiago-Acosta, R.D., Hernández-Cooper, E.M., Pérez-Álvarez, R. and Otero, J.A., 2022. Effects of Volume Changes on the Thermal Performance of PCM Layers Subjected to Oscillations of the Ambient Temperature: Transient and Steady Periodic Regimes. *Molecules* (Basel, Switzerland), 27(7), p.2158.
2. Santiago Acosta, R.D., Hernández-Cooper, E.M., Otero, J.A. and Pérez-Álvarez, R., 2021, May. Complex Fourier series expansion for the liquid-solid phase transition in PCM layers: transient and steady state periodic regimes. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 294, p. 05001).
3. Santiago Acosta, R.D., Otero, J.A., Hernández Cooper, E.M. and Pérez-Álvarez, R., 2019. Thermal expansion effects on the one-dimensional liquid-solid phase transition in high temperature phase change materials. *AIP Advances*, 9(2), p.025125.
4. Hernández-Cooper, E.M., Santiago-Acosta, R.D., Castillo-Aranguren, F., Oseguera-Peña, J.E., Melo-Máximo, D.V. and Otero, J.A., 2021. Finite size corrections on the estimation of the effective diffusion coefficients through the dynamical behavior of the diffusion zone during gaseous nitriding of pure iron. *Thermal Science and Engineering Progress*, p.101096.
5. Martínez-Rosado, R., Castillo-Aranguren, F., Santiago-Acosta, R.D., Hernández-Cooper, E.M. and Otero-Hernández, J.A., 2021, June. Convergence of a higher order finite difference scheme for two-phase Stefan problems. In *Journal of Physics Conference Series* (Vol. 1936, No. 1, p. 012007).
6. Santiago, R.D., Hernández, E.M. and Otero, J.A., 2017. Constant mass model for the

liquid-solid phase transition on a one-dimensional Stefan problem: Transient and steady state regimes. *International Journal of Thermal Sciences*, 100(118), pp.40-52.

7. Hernández, E.M., Otero, J.A., Santiago, R.D, Martínez, R., Castillo, F. and Oseguera, J.E., 2017. Non parabolic interface motion for the 1-D Stefan Problem. *Thermal Science*, 21 (6A), pp 2327-2336.
8. Otero, J.A., Hernandez, E.M., Santiago, R.D., Martinez, R., Castillo, F. and Oseguera, J.E., 2017. Non-parabolic interface motion for the one-dimensional Stefan problem: Neumann boundary conditions. *Thermal Science*, 21(6B), p.2699.

Resumen

Los materiales de cambio de fase (PCM: Phase Change Materials) se caracterizan por experimentar cambios de fase sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-sólido a temperatura constante. La naturaleza isotérmica de la transición de fase de primer orden se ha aprovechado en varias aplicaciones relacionadas con áreas como el aislamiento térmico y el almacenamiento de energía. En la actualidad, estos materiales se siguen analizando por sus potenciales usos en las industrias de construcción, electrónica y generación de energía, por citar sólo algunas. Propiedades como el calor específico, conductividad térmica y calor latente, termodinámicas impactan directamente en parámetros clave como la capacidad de almacenamiento de energía y la rapidez de transferencia de calor.

La base de los modelos físicos que describen el comportamiento dinámico de los PCM son la ecuación del calor y la ecuación de Stefan. La primera es el resultado de un balance de energía, mientras que la segunda es una ecuación de movimiento que resulta de un balance de energía en la interfase del sólido.

Existen diversos métodos analíticos y numéricos que permiten capturar el comportamiento de un PCM (distribución de temperaturas y movimiento de la interfase). Destacan los métodos basados en diferencias finitas (FDM: Finite Differences Method) y los métodos de balance de energía (HBIM: Heat Balance Integral Method). Los métodos numéricos y semianalíticos se utilizan para predecir la dinámica de la transición de fase y la energía térmica absorbida o liberada por un sistema de almacenamiento que aprovecha el calor latente de un PCM.

En este trabajo se desarrollaron modelos unidimensionales en PCM con transición de fase líquido-sólido. Este cambio de fase es el más utilizado en aplicaciones de almacenamiento de energía y aislamiento térmico. Las transiciones de fase líquido-vapor y sólido-sólido tienen menor rango de aplicabilidad debido a los valores de las temperatura de saturación y la baja capacidad de almacenamiento por calor sensible.

En este trabajo se construye el modelo unidimensional de PCM con dos fases (líquido-sólido) y

se van incorporando diferentes elementos. Primero se consideran condiciones de contorno donde la temperatura en los extremos es constante, después se analiza el caso donde existe aislamiento térmico. Posteriormente, se incorpora la conservación de masa en el PCM para dar respuesta a casos anómalos que no fueron explicados correctamente considerando solo las ecuaciones de calor y de Stefan. Más adelante, se consideran propiedades físicas dependientes de la temperatura que cambian sustancialmente los resultados previos. Finalmente, se analiza el comportamiento térmico de un PCM cuando las condiciones de contorno son periódicas en el tiempo.

Los aportes más importantes en este trabajo son: incorporación de la conservación de masa, generalización de la ecuación de Stefan y el análisis cuando las propiedades físicas dependen de la temperatura y las condiciones de contorno son periódicas.

Los resultados obtenidos indican que el problema unidimensional de un PCM con dos fases debe analizarse considerando condiciones físicas diversas que permitan construir aplicaciones de estos materiales con suficientes ventajas con respecto al uso de otro tipo de materiales.

Abstract

Phase Change Materials (PCM) are characterized by undergoing their phase change from the solid to the liquid state at temperatures that allow multiple applications (thermal insulation, refrigeration, thermal storage). Currently, these materials are being analyzed for their potential uses in the construction, electronics, and power generation industries, to name just a few. Physical properties such as specific heat, thermal conductivity and latent heat, dependent or not on temperature, have a direct impact on PCM applications and on the efficiency of built devices.

The basis of the physical models that describe the dynamic behavior of PCMs are: the heat equation and the Stefan equation. The first describes the thermal behavior over time of any part of the material. The second is an energy conservation formula that allows us to describe the temporal behavior of the interface.

There are several analytical and numerical methods that allow analyzing the behavior of a PCM (temperatures in each phase and movement of the interface). The methods based on finite differences (FDM) and the Heat Balance Integral Method (HBIM) stand out. With these methods, the thermal resistance of PCM is calculated in order to determine the advantages in any application with respect to the use of other materials.

In this work, a one-dimensional PCM model is built with two phases (liquid-solid) where different elements are incorporated. First, the boundary conditions where the temperature at the ends is constant are considered, then the case where there is thermal insulation is analyzed. Subsequently, mass conservation is incorporated into the PCM to respond to anomalous cases that were not correctly explained considering only the heat and Stefan equations. Later, temperature-dependent physical properties that substantially change the above results are considered. Finally, the behavior of a PCM when the boundary conditions are periodic or time dependent is analyzed.

The most important contributions in this work are: incorporation of the conservation of mass, generalization of the Stefan equation and the analysis when the physical properties depend on temperature and the boundary conditions are periodic in time.

The results obtained indicate that the one-dimensional problem of a PCM with two phases must be analyzed considering different physical conditions that can build applications of these materials with the need for advantages with respect to the use of other types of materials.

Prólogo

Los materiales de cambio de fase (PCM: Phase Change Materials) tienen múltiples aplicaciones en la ingeniería, desde su uso en sistemas de aislamiento y blindaje térmico hasta aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía. En general, la propiedad física fundamental que se utiliza en estas aplicaciones es el calor latente de fusión que aparece al transformarse el PCM de su fase sólida a líquida o viceversa.

La modelación física de los PCM se basa en el uso de la ecuación del calor, descrita por Joseph Fourier en 1822, en cada fase y en una segunda ecuación para describir el movimiento de la interfase, conocida como ecuación de Stefan. En este trabajo se revisa el modelo físico que describe un PCM con dos fases (líquido-sólido) incorporando diferentes consideraciones físicas. Los métodos que se utilizan para determinar tanto el campo de temperatura en cada fase como la posición de la interfase en el tiempo son: el método de Balance de Calor de Goodman (HBIM: Heat Integral Balance Method), el método de diferencias finitas (DFM: Difference Finite Method) y el método de Elemento Finito (Finite Element Method) y algunas variantes que se explicarán en el cuerpo del trabajo.

La tesis se estructura de la siguiente forma. En la Introducción se discuten nuestra motivación para el estudio de los PCM y se resalta la importancia de este tema considerando aspectos como movimiento de la frontera en dominios finitos, necesidad de la conservación de la masa, de la dilatación térmica y de las condiciones de frontera dependientes del tiempo. En el capítulo [1](#) se presenta un modelo simple unidimensional para un barra de dos fases con condiciones de Dirichlet, temperaturas constantes en los extremos que resalta la importancia de considerar que los PCM tienen volumen finito. En el capítulo [2](#) se resuelve el modelo con condiciones de Neumann considerando también un espacio finito y aislamiento térmico en los extremos de la barra. En estos dos capítulos se utilizan los métodos HBIM y FDS para describir la temperatura en el tiempo de todos los puntos de la barra. El movimiento de la interfase se contrasta con los resultados límite esperados por las condiciones físicas del problema. En el capítulo [3](#) se incorpora la conservación de la masa. Se muestra que no considerarla lleva a resultados inconsistentes con el

movimiento de la interfase. En el capítulo 4 se agregan características físicas relacionadas con la expansión térmica y la energía absorbida por un PCM. Se obtienen resultados límite interesantes que permiten analizar cuantitativamente los resultados obtenidos con los modelos HBIM y FDS. En el capítulo 5, se consideran condiciones térmicas periódicas generales en el extremo externo de la barra. Se discute entonces la generación de frentes y la aparición de nuevas interfases. El modelo usado se describe a detalle considerando la creación y destrucción de frentes y la evolución de las fronteras móviles que aparecen. Se termina comparando las energías sensible, latente y total absorbidas en el proceso.

Finalmente, en el último capítulo se hace un recuento de las conclusiones generadas en cada capítulo de este trabajo y se formulan diferentes alternativas de investigación para el futuro.

Introducción

Motivación

Este trabajo surge por la necesidad de comprender mejor los fenómenos que ocurren en los problemas de frontera móvil. En general, en estos problemas se desconoce a priori la frontera o contorno total o parcialmente. La solución requiere de la determinación no sólo de la función o funciones incógnita del problema como en el caso de contornos conocidos, sino también de las funciones que determinan la posición de la frontera. El origen de este tipo de problemas se encuentra en un trabajo pionero de J. Stefan realizado en 1889, [75], donde se estudia el fenómeno de la formación de capas de hielo sobre el mar en zonas polares, y se plantea un problema de transmisión de calor que incorpora una condición a cumplir en la interfaz sólido-líquido. De ahí que estos problemas también se conozcan como problemas de Stefan.

Existen multitud de situaciones de las más variadas disciplinas científicas (Física, Ingeniería, Economía y Finanzas, Ciencias Sociales, Biología, etc.) donde las relaciones existentes entre las magnitudes representativas del fenómeno analizado, lleva de manera natural al planteamiento de una o varias ecuaciones diferenciales parciales (EDP) definidas sobre un dominio desconocido, en cuya frontera (o parte de ella) se requieren condiciones que permitan obtener tanto las funciones incógnita que aparecen en las EDP como la ubicación de la frontera. Por ejemplo, el frente sobre el que avanza una determinada especie biológica de carácter invasivo, el avance en la curación de tejido tras la ocurrencia de una herida, el frente de propagación de fenómenos naturales como los tsunamis, los incendios forestales o las avalanchas de nieve son problemas que describen el movimiento de una frontera [24]. Una situación donde aparecen varias fronteras móviles es el proceso de difusión de nitrógeno en hierro que se utiliza para mejorar cualidades físicas del material como la dureza y la maleabilidad [62]. En este proceso aparecen varias fases en el hierro nitrurado. El modelo utilizado para el análisis y descripción de las fronteras requiere de la ecuación de difusión y una ecuación de movimiento por cada una de las interfases generadas [33].

Los problemas de frontera móvil son tan complejos que no existen soluciones analíticas, salvo para algunos casos particulares. Para el análisis de las soluciones se debe recurrir a métodos semi-analíticos o numéricos. La idea es construir esquemas que garanticen ciertas propiedades de la solución numérica, como son la consistencia y la estabilidad, y aproximarse lo suficiente a la solución teórica desconocida, lo cual supone disponer de una importante fuente de información para profundizar en la comprensión de las propiedades de tal solución.

Materiales de Cambio de Fase

Un problema de frontera móvil interesante y que tiene muchas aplicaciones en ingeniería ocurre en los llamados Materiales de Cambio de Fase (PCM: Phase Change Materials). Estos materiales cambian de fase sólida a líquida utilizando gran cantidad de energía, si esta transición ocurre a temperaturas adecuadas puede almacenarse la energía y aprovecharse, posteriormente, en diferentes aplicaciones.

Por ejemplo, los materiales de cambio de fase se utilizan en la industria de la construcción para construir placas que aíslan térmicamente casas, edificios, bodegas y construcciones similares. En este caso, se utilizan materiales PCM con temperatura de fusión cercanas a una temperatura confortable. Se aprovecha su capacidad de aislar basado en el principio de que el cambio de fase de sólido a líquido requiere gran energía [26]. De suerte que si los PCM forman parte del material de construcción de la vivienda entonces la energía del exterior se utiliza para fundir el PCM reduciendo los costos (aire acondicionado) por mantener una temperatura adecuada en el interior. Varios estudios se han elaborado para analizar el rendimiento térmico de los materiales PCM en construcción. Por ejemplo, se han elaborado estudios sobre el uso de paneles hechos con PCM en techos y paredes [72, 7, 70, 78].

Por otra parte, la producción de energía solar requiere de dispositivos que puedan almacenar la energía de forma eficiente en una planta y, que además, sean capaces de transferirla en momentos adecuados, por ejemplo cuando exista mayor demanda en el exterior [31, 17]. Sistemas de almacenamiento de energía térmica latente (LHTES) se distinguen por su capacidad de controlar el proceso de cambio de fase a temperatura casi constante de diversos PCM usados en el sistema. Los PCM se utilizan como dispositivos de almacenamiento de calor latente (LHSD) para mejorar el rendimiento térmico en otras aplicaciones relacionadas con la industria de la construcción [44, 84]. Los PCM también se utilizan en unidades de almacenamiento de energía térmica (TES) como PCM de alta temperatura para aplicaciones de aprovechamiento solar, como calefacción doméstica [38] y generación de energía termoeléctrica [27] en plantas de concentra-

ción de energía solar (CSP), para reducir el consumo de combustibles fósiles. La mayoría de las unidades TES que se utilizan para la generación de energía termoeléctrica son unidades de almacenamiento de calor sensible [27]. Sin embargo, la capacidad de almacenamiento de las unidades TES puede mejorarse utilizando el calor latente del PCM [19].

Otra aplicación interesante es el enfriamiento de dispositivos electrónicos, como computadoras o teléfonos inteligentes. Estos dispositivos se calientan cuando están en operación y se requiere que trabajen a temperaturas relativamente bajas para ser eficientes y evitar daños en su estructura [66, 77, 81, 32].

Las aplicaciones, en general, determinan el tipo de PCM a utilizar. Para enfriamiento de aparatos electrónicos se usan PCM con rango de fusión de 30 a 50 grados centígrados. Para refrigeración se utilizan PCM con punto de fusión inferior a 15 grados centígrados. Para aislamiento térmico se pueden usar materiales con punto de fusión entre 25 y 30 grados centígrados.

Los PCM existen en diferentes formas, las más comunes son los orgánicos y los inorgánicos. Los primeros son abundantes, térmicamente estables, de bajo costo, no son corrosivos y son los que se usan, primordialmente, en refrigeración de dispositivos electrónicos. Los PCM inorgánicos tienden a ser más corrosivos y son más inestables térmica y químicamente. Este es el caso de las sales hidratadas, que, a pesar de ser corrosivas, tienen un calor latente muy alto y su uso aparece mucho en sistemas de almacenamiento de energía. Se aprovecha que las conductividades térmicas de los PCM suelen ser muy bajas, varían de entre 0.1 y 1.0 W/m²K, lo que provoca que la velocidad de transferencia del calor en el material sea reducida [8].

Existen muchas técnicas para mejorar la transferencia de calor en los PCM y, por ende, definir sus potenciales usos. Por ejemplo, se han diseñado técnicas de superficies extendidas como aletas [1, 88] que amplían las áreas donde se desarrolla el cambio de fase. Existen también estudios en el diseño, construcción y experimentación con estructuras de panal de miel [43, 25]. La técnica de PCM microencapsulado o el uso de nanopartículas en el interior del PCM permiten construir materiales compuestos donde uno de los elementos fundamentales es, desde luego, el PCM.

Las revisiones sobre posibles aplicaciones de PCM, modelos numéricos y analíticos que estudian la respuesta de PCM y los diseños experimentales para determinar las características de transporte térmico y la mejora del PCM se pueden encontrar en las referencias [89, 18].

Modelación de materiales de Cambio de Fase

Los mecanismos de transferencia de calor en los materiales de cambio de fase están relacionados con el estudio de la dinámica de las transiciones de fase de primer orden (problema de Stefan), donde se rastrea en el tiempo la interfase móvil que separa dos fases diferentes. El análisis estos mecanismos de transferencia de calor en el proceso de fusión y solidificación en un PCM, son complicados, sobre todo porque la interfase sólido-líquido se mueve dependiendo de la velocidad a la que se absorbe o pierde el calor latente en la interfase, de modo que la posición del límite no se conoce a priori y forma parte de la solución. Cuando la sustancia que se solidifica es pura, la solidificación se produce a una sola temperatura, mientras que en el caso opuesto, como en las mezclas de aleaciones y materiales impuros, la solidificación se lleva a cabo en un rango de temperaturas y, por lo tanto, aparece una zona de dos fases (región blanda) entre las zonas sólida y líquida. En general, si se considera un PCM que se encuentra en fases líquida y sólida, se modela la temperatura en cada región mediante

$$\frac{d}{dt} (\rho_i c_i U) = \nabla \cdot (k_i \nabla U) \quad i = s, \quad (1)$$

y el movimiento de la interfase se describe con la ecuación

$$\pm L_f \rho_p \nabla \vec{\xi} = k_s \nabla U_s|_{\vec{r}=\vec{\xi}} - k_l \nabla U_l|_{\vec{r}=\vec{\xi}} \quad (2)$$

donde U_s y U_l son las temperaturas en las fases, $\vec{\xi}$ es la posición de la interfase, ρ , c , k , L_f son las densidades, calores específicos, conductividades térmica y calores latentes de fusión de la región sólida (s) y de la región líquida (l). En la segunda ecuación se selecciona p y el signo dependiendo del movimiento de la interfase.

Por otra parte, para el análisis de frontera móvil existen métodos basados en la entalpía que permiten estudiar las dos fases y la interfase [73]. Para comprender el comportamiento termodinámico en los sistemas de almacenamiento de energía, también se han utilizado métodos energéticos [3]. El uso de métodos basados en la entropía también se han utilizado para diseñar sistemas óptimos de almacenamiento de energía térmica [3, 45]. Trabajos recientes consideran diferente geometrías y dimensiones de los PCM. Por ejemplo, Hamdan y colaboradores. [30] presentaron un modelo bidimensional, basado en la Primera Ley de la Termodinámica, para predecir la fracción fundida del PCM y, por lo tanto, la cantidad de energía almacenada. Mientras que Gong y colaboradores [28] desarrollaron un método basado en elementos finitos para simular el proceso térmico cíclico que ocurre en un intercambiador cilíndrico de almacenamiento térmico. En otros trabajos se ha analizado experimental y teóricamente el comportamiento de un PCM con estruc-

tura cilíndrica [74]. Saman y Vakialtojjar [78] analizaron un sistema con secciones de varios materiales con diferentes temperaturas de fusión para aplicaciones de aire acondicionado.

También, se han diseñado experimentos para determinar las propiedades de transporte térmico de PCMs durante la transición de fase [42]. Por ejemplo, la mejora de las propiedades termodinámicas, como la conductividad térmica y la constante de auto-difusión a través de la inclusión de una red de nanotubos de carbono de paredes múltiples y simples dentro del PCM, se ha estudiado experimentalmente [50]. Además, la respuesta del PCM durante los ciclos de carga y descarga se ha abordado mediante el estudio de la geometría del dispositivo de almacenamiento de calor [2]. Se han realizado enfoques numéricos mediante el método de elementos finitos (FEM) y el método de diferencias finitas (FDM) para describir la dinámica de la transición de fase y la distribución de temperatura dentro del PCM [18, 39, 40].

En general, este problema ha sido ampliamente estudiado por matemáticos, principalmente interesados en desarrollar estrategias analíticas y numéricas novedosas para resolver la no linealidad introducida por el balance térmico en la interfase. Por lo cual se han desarrollado y utilizado diversas técnicas analíticas, semianalíticas y numéricas para encontrar soluciones para varias geometrías [18, 46] y tipos de condiciones de contorno [47]. Algunos aspectos del problema de Stefan que se centran en cuestiones matemáticas, como el desarrollo de nuevas estrategias numéricas para mejorar la precisión de las soluciones y la velocidad de convergencia, también se han estudiado ampliamente.

Existen varios aspectos de los PCM importantes para este trabajo. En particular, interesa revisar resultados en el movimiento de la interfase para dominios finitos, efectos posibles debido a que las densidades son diferentes en las fases sólida y líquida, efectos en la transición debido a la dependencia en la temperatura de las características físicas como calor específico, conductividad y densidad, y finalmente, lo que se ha reportado cuando se consideran condiciones de frontera dependientes del tiempo.

Movimiento de la interfase en dominios finitos

En general, existen pocas situaciones donde existan soluciones analíticas exactas para el problema de frontera móvil. Se han reportado diversas estrategias numéricas para determinar el movimiento de la interfase. Por ejemplo, existen estudios semi-analíticos basados en el método integral de balance de calor (HBIM: Heat Balance Integral Method) [80, 60] y estudios numéricos basados en métodos de elementos finitos (FEM: Finite Element Method) y de diferencias finitas (FDM: Finite Differences Method) [68, 52, 82, 61]. En estos trabajos se comparan las so-

luciones numéricas con algunas soluciones exactas en dominios semi-infinitos [82, 41, 16]. Aquí se eluden los efectos cuando se considera que el PCM es finito [41] y se evita la discusión sobre el comportamiento no parabólico de la interfase [87]. El foco principal en todos estos trabajos ha sido consistentemente el desarrollo de métodos numéricos más precisos, estables y eficientes.

Recientemente, los efectos de tamaño finito se han considerado en un sistema unidimensional en el que tiene lugar una transición de fase líquido-sólido bajo condiciones de frontera isotérmicas o adiabáticas homogéneas [64, 64] o en condiciones de frontera periódicas [57]. La posición de la interfase para valores de tiempo grandes (en el régimen de estado estacionario) puede predecirse con los resultados encontrados en estos trabajos. Utilizando la teoría del transporte de calor [64] y la conservación de la energía [64] se pueden encontrar expresiones analíticas exactas para la posición de la interfase en el límite de tiempo asintótico. Estas expresiones se utilizan para validar las soluciones proporcionadas por los métodos numéricos y semi-analíticos. En general, son pocos los trabajos donde se han tomado en cuenta los efectos de tamaño finito, el impacto de la dilatación térmica y los cambios de volumen durante la transición de fase.

Modelos con variación de densidad y conservación de la masa

Los cambios de volumen debidos a diferencias en la densidad de las fases sólida y líquida también se han estudiado en dominios semi-infinitos [12]. En sistemas de tamaño finito, estos efectos se tienen en cuenta al imponer la conservación de la masa para el estudio de las transiciones de fase a presión constante [36]. Además, el comportamiento dinámico de la transición se ha estudiado en PCM encapsulados [51, 13, 14]. Sin embargo, en este trabajo el balance térmico propuesto en la interfase y la conservación de las ecuaciones de masa, no incorporan cambios de densidad debido a incrementos de presión durante la fusión del material confinado, como se muestra en la referencia [34]. Es decir, el estudio de las transiciones de fase a presión constante se ha considerado para materiales en los que se considera que la densidad de cada fase tiene un valor constante [12, 36]. Este supuesto puede restringir el rango de aplicabilidad del modelo, pero puede estar justificado según el tipo de PCM y el rango de temperatura considerado.

En trabajos recientes se ha mostrado que durante la transición de fase, la transferencia de calor en PCM debe estar limitada por la conservación de la masa y su importancia ha llevado al desarrollo de nuevos modelos [34]. Se han desarrollado modelos analíticos y numéricos que tienen en cuenta las variaciones de densidad asociadas con la transición de fase para determinar el comportamiento transitorio de las propiedades termodinámicas en PCM confinados [51, 67, 65, 13, 14]. Los modelos físicos destinados a estimar los efectos de las variaciones de densidad en la

evolución de las propiedades termodinámicas (temperatura de fusión, calor latente) son cruciales para determinar la energía térmica almacenada a través del calor sensible y latente. El desarrollo de modelos que incorporan acomodación masiva en PCM confinados es bastante retador debido a los cambios de densidad inducidos por la presión [13, 14]. En estos modelos se incorpora el cambio de densidad en los procesos de cambio de fase líquido-sólido en varios pasos.

Más recientemente, la deformación de la fase líquida durante la fusión de una sal esféricamente confinada se tomó en cuenta en el análisis del movimiento de la interfase [51, 67, 65]. Los autores consideran un sólido incompresible, y su modelo es capaz de predecir resultados consistentes a bajas presiones. Sin embargo, los cambios de densidad inducidos por los incrementos de presión no se tomaron en cuenta en la ecuación de balance de masa, lo que resultó en la creación de masa cuando la transición tuvo lugar cerca del régimen isocórico [35]. También recientemente, se analizó la congelación de agua líquida confinada en una cavidad con una pared elástica [13, 14]. Los cambios de volumen durante la congelación del agua se incorporaron a través de un balance de masa total que descuidó la contribución de los incrementos de presión al cambio en las densidades. Por un lado, se evitó la creación de masa durante el proceso de congelación al introducir un espacio de aire entre la fase líquida y la pared elástica. Por otro lado, se supuso que las fases eran incompresibles para obtener el equilibrio de masa adecuado. El modelo termomecánico solo tenía como objetivo considerar las variaciones de densidad debido al cambio de fase y no los cambios de densidad producidos por la compresión del sistema hielo-agua [13]. El modelo propuesto representaba el comportamiento correcto a bajas presiones, lo que está cerca del régimen isobárico. Las fases incompresibles también se han justificado cuando el PCM está confinado en un recipiente con amortiguadores que permiten una expansión libre del PCM durante la fusión [11].

Recientemente, se estableció el comportamiento termomecánico de las suspensiones de PCM microencapsuladas (MEPCMS) para el almacenamiento a baja temperatura en aplicaciones criogénicas [86]. El modelo termomecánico toma en cuenta el punto de saturación líquido-sólido a diferentes presiones, el salto de densidad producido por la transición de fase, la conservación local de la energía y la teoría de Lamé para describir las propiedades elásticas de la cubierta. La conservación de la masa se utiliza para obtener el cambio de volumen del PCM, pero las variaciones de densidad debido a los cambios de presión no se consideran en el balance de masa. El modelo propuesto también se aplicó para determinar el rendimiento del almacenamiento de energía de las sales eutécticas de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ confinadas en conchas esféricas de pequeño tamaño [85, 35]. Se analizaron los efectos de los cambios de presión y el grosor de la carcasa sobre el rendimiento de los PCM. El comportamiento de la temperatura de fusión y el calor latente se determinó considerando las variaciones de densidad del líquido. Se supuso que el sólido era incompresible,

pero las variaciones de densidad del líquido producidas por los cambios de presión durante la fusión del sólido no se consideraron en el balance de masa total del PCM. Recientemente, se han revisado los modelos termomecánicos utilizados para determinar el comportamiento de los PCM durante los procesos de carga o descarga en aplicaciones de energía renovable [49].

Efectos al considerar densidades dependientes de la temperatura

El efecto de las conductividades térmicas y capacidades caloríficas dependientes de la temperatura se han abordado para las transiciones de fase isobárica [4, 5, 63]. En estos trabajos, los efectos volumétricos se ignoran al considerar las fases con la misma densidad. En consecuencia, no se estiman los efectos por cambios de masa.

Estos enfoques se basan principalmente en soluciones semianalíticas, como el Método Integral de Balance de Calor (HBIM) y métodos numéricos como el FEM y el FDM.[87]. Para incorporar la dilatación térmica, donde la conservación de la masa y la energía restringe la dinámica de la transición de fase, se requiere incorporar una ecuación de balance de masa de energía (EMB) en la interfase y una ecuación general de conservación de la masa. Estos modelos se complican porque ahora la primera ecuación es una ecuación integro-diferencial y la temperatura en cada región está acoplada al movimiento de la interfase. Por otra parte, los calores sensible y latente absorbidos son propiedades importantes en la eficiencia de unidades de almacenamiento de energía térmica y se reportan para diferentes tipos de PCM en las referencias [12, 36].

Efectos al considerar condiciones de frontera no homogéneas

A diferencia de las aplicaciones relacionadas con la generación termoeléctrica, los PCM con baja conductividad térmica son muy deseables cuando se usan como barrera térmica para brindar confort térmico en aplicaciones de construcción. El desempeño de los PCM utilizados como escudos térmicos a través de paneles de PCM [72, 6], techos de PCM [48] y unidades de almacenamiento de energía para refrigeración diurna/nocturna para reducir el consumo de energía [78], ha sido previamente estudiados. Se han utilizado simulaciones numéricas para analizar el rendimiento térmico de las paredes PCM, donde la superficie exterior está sujeta a condiciones de contorno periódicas diarias y bajo datos meteorológicos reales [54].

Los efectos de la convección natural sobre capas PCM con diferentes orientaciones han sido

previamente estudiados [53]. Los autores concluyen que las tasas de transferencia de energía se reducen en los techos PCM cuando la superficie exterior está por encima de la temperatura de fusión T_m y la fase líquida está en régimen conductivo.

En las Refs. [47, 57] se reportaron soluciones semianalíticas del problema de Stefan en espacios finitos con condiciones de contorno periódicas. En estas referencias se consideraron placas de PCM usadas en aplicaciones de blindaje térmico que están sujetas a oscilaciones de temperatura producidas por variaciones térmicas diarias. También se analizó el rendimiento térmico de paredes y techos de PCM con condiciones de contorno periódicas [57]. El problema se simplifica suponiendo oscilaciones de temperatura en la superficie externa que siempre están por encima de la temperatura de fusión del PCM. Además, se supusieron variaciones de temperatura en la superficie interior y por debajo de la temperatura de fusión del PCM. La situación produce la formación de una interfaz líquido-sólido en la capa PCM que oscila con la misma frecuencia que las oscilaciones térmicas en los límites de la capa [57]. El problema también se abordó en la Ref. [37], donde los autores utilizan un método de entalpía y desprecian los cambios de volumen producidos por las oscilaciones de la interfaz. Por otra parte, se ha reportado evidencia experimental y numérica en capas de PCM sujetas a oscilaciones de temperatura por encima de la temperatura de fusión en la superficie externa [9]. La temperatura en la superficie interior se fijó a un valor constante y por debajo de la temperatura de fusión del PCM a través de un sistema de enfriamiento. En la fase líquida se observó una buena concordancia entre los resultados experimentales y un modelo en el que no se consideraron los cambios de volumen. Se observaron discrepancias entre las predicciones numéricas y los resultados experimentales sobre las oscilaciones de temperatura en la fase sólida. Según los autores, las discrepancias observadas podrían deberse a la suposición de una transferencia de calor unidimensional.

El clima o las condiciones experimentales pueden producir la formación de varias interfaces o frentes líquido-sólido. También se han considerado [10] las oscilaciones de temperatura alrededor de la temperatura de fusión de la capa de PCM en la superficie externa y las temperaturas homogéneas por debajo del punto de fusión del PCM en la superficie interna. Los autores encontraron que durante el proceso de calentamiento, el PCM sólido se derrite en la superficie exterior y la interfaz o frente se mueve hacia la superficie interior. Además, cuando la temperatura ambiente está por debajo de T_m , se forma una fina capa sólida en contacto con la superficie externa. La capa PCM se divide luego en tres regiones y en presencia de dos frentes durante el proceso de enfriamiento. También puede ocurrir la formación de tres interfaces líquido-sólido, dividiendo la capa PCM en cuatro regiones. La configuración de fases y número de frentes existentes depende de la amplitud de las oscilaciones de temperatura, el espesor de la capa de PCM y las propiedades termodinámicas de la PCM [10]. También se han considerado condiciones de contorno periódicas

cas y no sinusoidales para abordar los efectos de las variaciones climáticas debido a los cambios de estación durante todo un año [55, 56]. La configuración de fase en la capa PCM, cuando la superficie exterior está sujeta a condiciones de contorno periódicas variables, puede cambiar durante cada estación. El problema estudiado por los autores mencionados tiene un tratamiento unidimensional y no se incorporan cambios de volumen. La literatura que se enfoca en el problema de Stefan con aplicaciones en blindaje térmico, frecuentemente descuida los cambios de volumen al describir la dinámica de transición de fase.

Objetivos del trabajo

En este trabajo se considera un modelo unidimensional de una muestra de PCM con dos fases (sólido líquida) y el objetivo general es analizar los efectos en la transición cuando se incorporan densidades diferentes entre fases sólida y líquida, propiedades físicas dependientes de la temperatura y condiciones de frontera dependientes del tiempo.

Los objetivos específicos se enlistan a continuación

1. Estudiar los efectos de tamaño finito mediante métodos de diferencias finitas y de balance de energía cuando se consideran condiciones de frontera constantes (condiciones de Dirichlet).
2. Estudiar los efectos de tamaño finito cuando se considera un PCM de dos fases con aislamiento térmico (condiciones de Neumann).
3. Estudiar los efectos en la dinámica de la interfase cuando se considera que las densidades de las fases líquida y sólida son diferentes.
4. Obtener expresiones analíticas generales exactas para diferentes situaciones en el régimen estacionario
5. Generalizar el modelo clásico de Stefan considerando conservación de la masa para encontrar solución a comportamientos anómalos
6. Analizar los efectos cuando las densidades en las fases sólida y líquida del PCM dependen de la temperatura
7. Discutir sobre los efectos en el desempeño térmico del PCM al introducir condiciones de frontera periódicos en el tiempo

Capítulo 1

Movimiento no parabólico de la interfase para el problema unidimensional de Stefan: condiciones de contorno de Dirichlet

1.1. Introducción

En el primer capítulo de ese trabajo, estudiaremos las consecuencias físicas de tener condiciones de frontera isotérmicas en ambos lados de una muestra con dos fases, donde los efectos de tamaño finito se vuelven significativos cerca del estado estacionario. El objetivo de este capítulo es ofrecer una interpretación física del transporte de calor unidimensional con condiciones de frontera isotérmicas (condiciones de Dirichlet), donde se está produciendo una transición de fase líquido-sólido en una sustancia pura. Para el proceso de solidificación de la fase líquida, se supondrá que el flujo de calor es lo suficientemente bajo, por lo que no se forma una fase de sobreenfriamiento. Dado que la naturaleza de la solución depende en gran medida de las condiciones de frontera impuestas a la muestra, nos centramos en las implicaciones físicas de las condiciones de frontera de Dirichlet homogéneas y verificamos nuestras predicciones con el método HBIM (Heat Balance Integral Method) y un nuevo esquema de diferencia finita no clásico (NC-FDS: No Classic-Finite Difference Scheme).

Este capítulo está organizado como sigue. En la sección [1.2](#) se proporciona una breve descripción del problema; en la sección [1.3](#) describimos el NC-FDS propuesto para resolver el problema

y en la sección 1.4 se describe el método analítico aproximado HBIM de Goodman. Posteriormente, se comparan los resultados obtenidos por ambos métodos entre si y se analiza su comportamiento a tiempos grandes para observar si hay convergencia o no con el resultado del límite de tiempo asintótico exacto. Se muestra un ejemplo del comportamiento de la interfase líquido-sólido en aluminio en la sección 1.5. Finalmente, conclusiones sobre este capítulo se presentan en la sección 1.6.

1.2. Planteamiento del problema

Considere una fase líquida en contacto con una fase sólida, ambas separadas por una interfase con la posición ξ a una temperatura de fusión T_f , donde el flujo de calor total a través de la interfase provoca su desplazamiento, ver figura 1.1. Supongamos que las fases líquida y sólida tienen

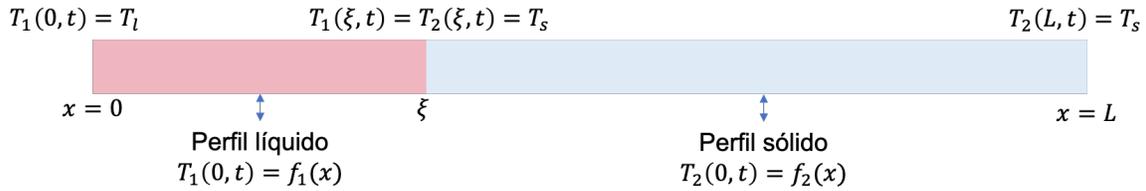


Figura 1.1: **Bloque unidimensional con dos fases: sólida y líquida**

un perfil de temperatura $T_1(x, t)$ y $T_2(x, t)$ respectivamente, donde la temperatura en cualquier punto dentro de la fase líquida está por encima de la temperatura de fusión T_f y dentro de la fase sólida está por debajo de T_f . Los perfiles de temperatura tienen las siguientes condiciones de frontera homogéneas de Dirichlet

$$T_1(0, t) = T_l, \quad T_2(L, t) = T_s, \quad \text{y} \quad T_1(\xi, t) = T_2(\xi, t) = T_f \quad (1.1)$$

donde el subíndice 1 (2) representa la fase líquida (sólida). El borde izquierdo de la muestra en contacto con el líquido se fija a cierta temperatura T_l , y el borde derecho en contacto con la fase sólida se fija en otra cierta temperatura T_s . Asumiremos perfiles de temperatura que en general son funciones de la posición.

$$T_i(x, 0) = f_i(x), \quad i = 1, 2; \quad (1.2)$$

donde $f(x)$ se puede obtener para satisfacer las condiciones de frontera dadas por la ecuación (1.1); donde $\xi(0) = B$, con $B > 0$.

Las otras ecuaciones que modelan este problema son las ecuaciones de calor de difusión en los

medios 1 y 2,

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}, \quad \text{con } (i-1)\xi \leq x \leq (2-i)\xi + (i-1)L, \quad (1.3)$$

donde $\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$ es el coeficiente de difusión de calor en la fase i . Estas constantes de difusión dependen de la capacidad calorífica específica C_i , la densidad ρ_i y la conductividad térmica k_i en cada fase. Asumiremos que estas variables termodinámicas no dependen de la temperatura y, en el caso de la solidificación, no consideramos la formación de un líquido sobreenfriado para impulsar la transición de fase. Con estos supuestos, la velocidad de la interfase $d\xi/dt$, entre los dos materiales, viene dada por la Condición Clásica de Stefan (SC: Stefan Condition).

$$\rho_i L_f \frac{d\xi}{dt} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=\xi^+} - k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=\xi^-}, \quad (1.4)$$

donde L_f es el calor latente de fusión y ρ_i es la densidad de la fase sólida o líquida, dependiendo de en qué dirección se esté llevando a cabo la transición de fase. El problema está completamente definido por las ecuaciones (1.1)-(1.4), y algunos autores ya han mostrado que el problema está bien planteado [22]. Por lo tanto, se sabe que el sistema de ecuaciones (1.1)-(1.4) tiene una solución clásica única, que se aproximará utilizando los métodos de diferencias finitas (NC-FDS) y de integral de balance de calor (HBIM).

1.3. Soluciones numéricas

Los métodos numéricos basados en diferencias finitas son de los más populares para encontrar soluciones aproximadas para problemas de frontera descritos por ecuaciones diferenciales parciales (EDP). En cualquiera de estos métodos, una región continua se transforma en un número finito de puntos (nodos) y sólo se encuentra una solución aproximada en estos puntos, que constituyen una cuadrícula o malla. Por esta razón, los operadores diferenciales son aproximados o discretizados en los puntos o nodos de la malla.

1.3.1. Esquemas no clásicos de diferencias finitas (NC-FDS)

Para determinar las soluciones numéricas de la ecuación de difusión del calor se utilizó un esquema implícito. En este caso, la derivada de tiempo parcial de la temperatura se expresa como una aproximación de primer orden de la diferencia de tiempo hacia atrás, dada por

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} \approx \frac{m,n T_i - m,n-1 T_i}{\Delta t}, \quad (1.5)$$

donde Δt representa la longitud del paso en la variable temporal t . La discretización del argumento x , está representada por m , y el argumento t está representado por n . Por lo tanto, en esta notación; ${}^{m,n}T_i = T_i(x_m, t_n)$. Para obtener el NC-FDS propuesto, comenzamos sumando los desarrollos de Taylor para ${}^{m+1,n}T_i$ y ${}^{m-1,n}T_i$ hasta el cuarto orden en Δx_i , que es la longitud del paso en x ; y teniendo en cuenta que ${}^{m,n}T_i^{(j)} = \partial^j T_i(x_m, t_n) / \partial x^j$, obtenemos

$${}^{m+1,n}T_i + {}^{m-1,n}T_i = 2 {}^{m,n}T_i + \Delta x_i^2 {}^{m,n}T_i^{(2)} + \frac{\Delta x_i^4}{12} {}^{m,n}T_i^{(4)} + \dots \quad (1.6)$$

Si aplicamos la definición de diferencia central a la cuarta derivada como

$${}^{m,n}T_i^{(4)} = \frac{{}^{m+1,n}T_i^{(2)} - 2 {}^{m,n}T_i^{(2)} + {}^{m-1,n}T_i^{(2)}}{\Delta x_i^2} + o(\Delta x_i^2), \quad (1.7)$$

y sustituimos esta expresión en la ecuación (1.6), obtenemos la siguiente relación

$$\frac{{}^{m+1,n}T_i - 2 {}^{m,n}T_i + {}^{m-1,n}T_i}{\Delta x_i^2} = \frac{{}^{m+1,n}T_i^{(2)} + 10 {}^{m,n}T_i^{(2)} + {}^{m-1,n}T_i^{(2)}}{12} + o(\Delta x_i^4). \quad (1.8)$$

En lugar de sustituir los desarrollos de Taylor en la ecuación de calor; en este esquema de orden superior, la ecuación de calor discretizada se sustituye en la ecuación (1.8) para obtener el siguiente modelo de seis puntos o nodos, que hemos definido como NC-FDS

$$\beta_i^{(1)} {}^{m-1,n}T_i + \beta_i^{(2)} {}^{m,n}T_i + \beta_i^{(1)} {}^{m+1,n}T_i - {}^{m+1,n-1}T_i - 10 {}^{m,n-1}T_i - {}^{m-1,n-1}T_i = 0, \quad (1.9)$$

con $\beta_i^{(1)} = (1 - 12\lambda_i)$, $\beta_i^{(2)} = (10 + 24\lambda_i)$ y $\lambda_i = \alpha_i \Delta t / \Delta x_i^2$, for $i = 1, 2$. Las derivadas que aparecen en el SC, ecuación (1.4), también se obtienen usando una aproximación de cuarto orden como

$${}^{m,n}T_i^{(1)} = \frac{j}{12\Delta x_i} \left(-25 {}^{m,n}T_i + 48 {}^{m+j,n}T_i - 36 {}^{m+2j,n}T_i + 16 {}^{m+3j,n}T_i - 3 {}^{m+4j,n}T_i \right), \quad (1.10)$$

donde $j = -1$ para $i = 1$ (medio 1), y $j = 1$ para $i = 2$ (medio 2).

1.4. Método semi-analítico

Goodman [29] propuso un método analítico aproximado para buscar soluciones a los problemas de frontera móvil, donde las ecuaciones que gobiernan los fenómenos de transporte son las ecuaciones de difusión de calor, y la dinámica de la frontera móvil se rige por el equilibrio en el flujo

de calor. En el caso que nos ocupa, supondremos que los perfiles de temperatura a lo largo de cada medio son constantes. También consideraremos casos donde los perfiles son parabólicos en la posición. Sin embargo, se pueden considerar otras formas de perfil ya que, como mostraremos más adelante, el comportamiento físico del sistema en valores de tiempo grandes es completamente independiente del perfil inicial. En este marco, HBIM [23] sugiere representar los perfiles de temperatura como

$$T_i(x, t) = a_i(\xi - x) + b_i(\xi - x)^2, \quad \text{con } (i-1)\xi \leq x \leq (2-i)\xi + (i-1)L, \quad (1.11)$$

donde a_i y b_i con $i = 1, 2$ para medios 1 y 2, son funciones del tiempo. La ecuación (1.11) obedece las condiciones de frontera de Dirichlet dadas por la ecuación (1.1).

Las constantes a_i y b_i en $t = 0$ s con $i = 1, 2$, se determinan para satisfacer las condiciones de contorno. Se necesitan algunas condiciones adicionales para determinar los valores iniciales de a_i y b_i que se pueden obtener del perfil de temperatura inicial. Después de aplicar las condiciones de contorno de Dirichlet a estos perfiles parabólicos, se obtienen las siguientes relaciones entre las funciones a_i y b_i para las fases líquida y sólida:

$$a_1\xi + b_1\xi^2 = T_l, \quad \text{and} \quad a_2(L - \xi) + b_2(L - \xi)^2 = T_s. \quad (1.12)$$

Una vez que se han aplicado las condiciones de contorno a los perfiles de temperatura, la dinámica de la frontera móvil se puede obtener mediante la sustitución de la ecuación (1.12) en el la ecuación de Stefan SC, ecuación (1.4). La ecuación resultante es una ecuación diferencial ordinaria en el tiempo (EDO), para la posición ξ de la interfase

$$L_f \frac{d\xi}{dt} = k_1 a_1 + k_2 a_2. \quad (1.13)$$

El elemento clave de este método es promediar las ecuaciones de difusión sobre la variable de posición, integrando la ecuación de difusión en el medio 1, desde $x = 0$ hasta $x = \xi$, y de manera similar, integrando la ecuación de difusión en el medio 2, de $x = \xi$ a $x = L$. Después de promediar en la fase líquida (medio 1), se obtiene una ecuación diferencial ordinaria en el tiempo, dada por

$$\frac{1}{3} \frac{db_1}{dt} \xi^2 + \frac{d\xi}{dt} (b_1 \xi + a_1) + \frac{1}{2} \frac{da_1}{dt} \xi - 2\alpha_1 b_1 = 0. \quad (1.14)$$

De manera similar para la fase sólida, la ecuación diferencial obtenida después del promedio sobre la posición viene dada por

$$\frac{1}{3} \frac{db_2}{dt} (L - \xi)^2 - \frac{d\xi}{dt} b_2 (L - \xi) + \frac{1}{2} \frac{da_2}{dt} (L - \xi) - a_2 \frac{d\xi}{dt} - 2\alpha_2 b_2 = 0. \quad (1.15)$$

Resolviendo a_1 y a_2 de la ecuación (1.12) y sustituyendo en las ecuaciones (1.13), (1.14) y (1.15); Se obtiene un conjunto de tres EDO en el tiempo que se resuelven con las condiciones de contorno iniciales.

1.5. Resultados y discusión

En esta parte de los resultados mostramos los límites del estado estacionario (asintóticos) encontrados para este problema y algunos experimentos numéricos que validan el NC-FDS y el HBIM. Para estos experimentos, estableceremos las variables termodinámicas de densidad y calor específico igual a uno. Por lo tanto, la difusividad se reduce a $\alpha_1 (\alpha_2) = k_1 (k_2)$ para la fase líquida (sólida). La ecuación de calor en cada medio se simplifica correspondientemente, y la ecuación de Stefan, (1.4) se reduce a:

$$L_f \frac{d\xi(t)}{dt} = k_2 \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi(t)^+} - k_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi(t)^-}, \quad (1.16)$$

ya que estamos considerando fases con la misma densidad $\rho_i = 1$.

En los siguientes ejemplos se muestra una comparación entre los resultados obtenidos con los métodos NC-FDS y el HBIM, se indica también la desviación máxima que resulta en la interfase $|\xi_{\text{HBIM}} - \xi_{\text{NC-FDS}}|_{\text{max}}$ y en la temperatura $|T_{\text{HBIM}} - T_{\text{NC-FDS}}|_{\text{max}}$ en ambos tipos de enfoque y en cada ejemplo. Para las simulaciones con diferencias finitas, los resultados presentados en estas figuras, usan una malla fina y un valor de $\Delta t = 2.5 \times 10^{-5}$.

La figura 1.2 es un ejemplo donde la interfase se establece inicialmente en $\xi(0) = 0.20$. La figura muestra la solución obtenida con el NC-FDS y el HBIM. Se utiliza un calor latente de $L_f = 2.0$, y las temperaturas en las fronteras son $T_l = 1.0$ y $T_s = -0.4$. Las difusividades utilizadas son $k_1 = 1.5$ y $k_2 = 2.0$. El intervalo de tiempo donde se estudió el movimiento de la interfase es $t_{\text{max}} = 2.0$ con $N_t = 8.0 \times 10^4$ particiones de tiempo, y la malla espacial en este ejemplo tenía $N_1 = 41$ y $N_2 = 81$ nodos. La figura 1.2 también muestra la evolución temporal de la temperatura en $x = 0.40$. Todas las cifras restantes indican el valor límite para la interfase y la temperatura, y como se mostrará en la sección 1.5.1, estos valores se obtienen al estudiar el comportamiento físico adecuado de la interfase y el perfil de temperatura para valores grandes de t .

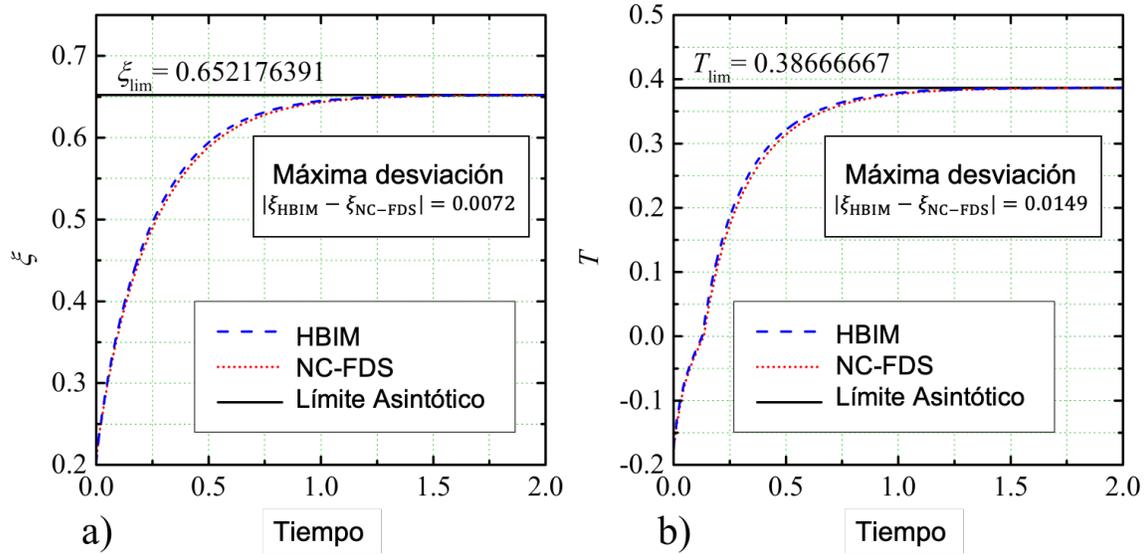


Figura 1.2: a) Movimiento de la interfase y b) Historia de la temperatura en $x = 0.4$.

1.5.1. Solución en el estado estacionario

En esta sección ofreceremos una visión física de las soluciones obtenidas de acuerdo con las condiciones de contorno consideradas. El fenómeno se describe mediante la transición de fase entre las dos fases y el transporte de calor dentro de cada fase, dado que la muestra está sujeta a las condiciones de contorno de Dirichlet. Estas condiciones de frontera implican que la muestra se calienta constantemente desde el borde izquierdo por una fuente de calor, manteniendo la temperatura fija en un valor T_l , por encima del punto de fusión T_f de la sustancia. En el otro lado de la muestra, el calor está siendo drenado por un depósito frío, manteniendo el borde derecho a cierta temperatura T_s por debajo del punto de fusión.

El calor del depósito caliente fluirá a la interfase a una tasa constante $k_1(T_l - T_f)/\xi$, y al mismo tiempo, el depósito frío eliminará el calor de la interfase a una tasa constante $k_2(T_f - T_s)/(L - \xi)$. Por lo tanto, el flujo neto a través de la interfase, determinado por estas dos cantidades, dictará cuánto sólido se derrite o cuánto líquido se solidifica. En algún momento, que depende de las difusividades en cada fase y el calor latente de fusión, el flujo neto a través de la interfase será igual a cero. Cuando la interfase alcanza una posición específica, donde el flujo neto es cero, no queda energía para sostener la transición de fase, y la interfase líquido-sólido dejará de moverse. El valor exacto de la posición de la interfase, donde esto sucede, se puede obtener a través de

este análisis; por lo tanto, esta posición está dada por

$$\xi_{lim} = \frac{k_1(T_l - T_f)}{k_2(T_f - T_s) + k_1(T_l - T_f)}L, \quad (1.17)$$

lo que sucederá en algún momento $t \gg 0$, dependiendo de la posición inicial de la interfase. Según este argumento, cualquier solución para la posición de la interfase debe acercarse asintóticamente a este valor. Este límite se muestra en la figura 1.2, y se compara con el valor obtenido mediante el uso de NC-FDS y HBIM. Durante las simulaciones numéricas se observó que el movimiento de la interfase prácticamente se detuvo en $t_{max} = 2$, por lo que el valor exacto dado por la ecuación (1.17) se compara con las soluciones numéricas correspondientes, como se muestra en figura 1.2.

Para valores grandes de t , el flujo neto a través de cualquier punto x dentro de la muestra también es cero. Podemos usar la ecuación de flujo en cualquier posición y obtener un valor asintótico para la temperatura $T_{lim}(x)$. Al igualar el flujo de entrada y de salida en una posición determinada x , la temperatura de un punto dentro de la fase líquida o sólida para valores grandes de t viene dada por

$$T_{1lim}(x) = T_l \left(\frac{\xi_{lim} - x}{\xi_{lim}} \right) + T_f \frac{x}{\xi_{lim}} \quad \text{and} \quad T_{2lim}(x) = T_f \left(\frac{L - x}{L - \xi_{lim}} \right) + T_s \left(\frac{x - \xi_{lim}}{L - \xi_{lim}} \right), \quad (1.18)$$

respectivamente. Aquí ξ_{lim} viene dado por la ecuación (1.17), L es la longitud de la muestra y x es la posición de cualquier punto donde el valor asintótico de la temperatura es ser determinado. En la figura 1.2, también se muestra la temperatura asintótica en $x = 0.4$, y se compara con las temperaturas obtenidas del NC-FDS y HBIM en $t_{max} = 2$.

El poder de predicción de la ecuación (1.17) también radica en el hecho de que podemos calcular la cantidad de líquido o sólido que permanecerá en la muestra, independientemente de la posición inicial de la interfase. En la figura 1.3, la interfase se coloca inicialmente en el lado derecho de la posición límite dada por la ecuación (1.17). En este caso, el líquido cercano a la interfase se transformará en fase sólida, acercándose al valor asintótico predicho por la ecuación (1.17). Las temperaturas en los límites y las variables termodinámicas del calor latente y las difusividades del primer ejemplo también se usaron en este ejemplo, solo que la interfase se coloca intencionalmente en $\xi(0) = 0.80$, por lo que se mueve hacia la izquierda, según lo predicho por la ecuación (1.17). Todo esto se muestra en la figura 1.3, donde también es evidente que el comportamiento del movimiento de la interfase no es parabólico cuando se acerca a la posición asintótica.

Se utilizó una malla fina con $N_1 = 81$ y $N_2 = 41$, para los medios 1 y 2 respectivamente. El intervalo de tiempo completo estudiado fue $t_{max} = 2.0$, y $N_t = 8 \times 10^4$ se utilizaron particiones

de tiempo como en el ejemplo anterior. Como se esperaba, el NC-FDS y HBIM capturan el movimiento de la interfase con una pequeña diferencia observable entre ellos. También en este caso, ambas soluciones se acercan asintóticamente al valor límite, que según la ecuación (1.17) es: $\xi_{lim} = 0.65217391$. La figura 1.3 también muestra el historial de temperatura en el punto $x = 0.70$, donde ambas soluciones se acercan al valor asintótico para la temperatura en esta posición $T_{lim} = -0.055$, de acuerdo con la ecuación (1.18).

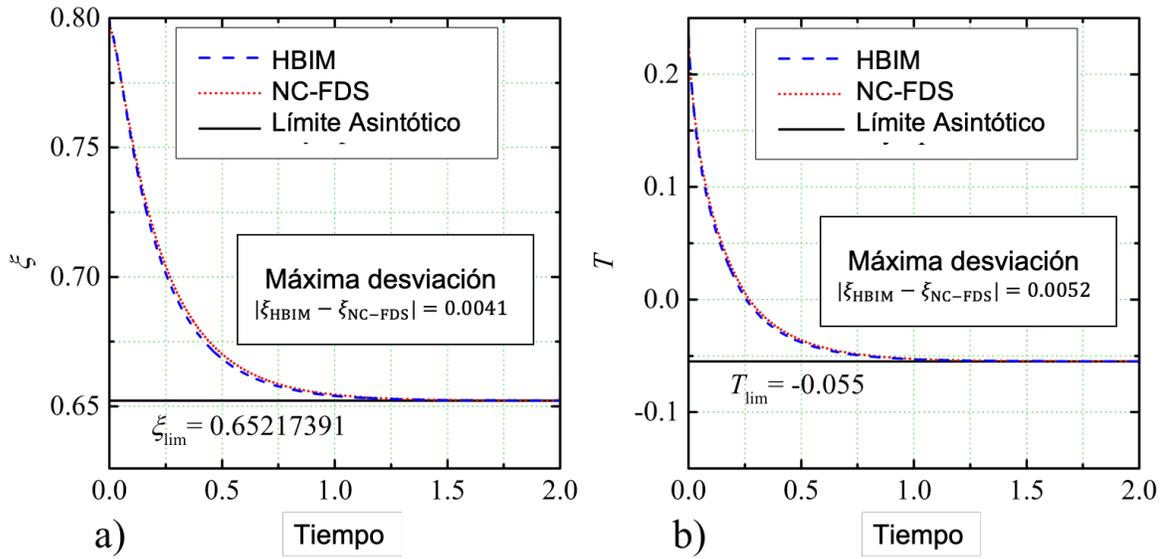


Figura 1.3: a) Movimiento de la interfase y b) historial de temperatura en $x = 0.70$.

1.5.2. Movimiento de la interfase en aluminio

En esta parte de los resultados discutiremos las consecuencias de las ecuaciones (1.17)-(1.18) para la transición de fase en aluminio puro. Las variables termodinámicas se obtienen de la referencia [83], y se supone que son constantes. Para esta parte de la discusión, usamos la ecuación de Stefan como se muestra en la ecuación (1.4), y las ecuaciones de difusión deben tener en cuenta la densidad y la capacidad calorífica específica de cada fase en las difusividades $\alpha_1 = k_1/\rho_1 C_1$ y $\alpha_2 = k_2/\rho_2 C_2$. Las variables termodinámicas tomadas de la referencia [83] son: $\rho_1 = 2380 \text{ kg/m}^3$, $\rho_2 = 2545 \text{ kg/m}^3$, $C_1 = 1130 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C_2 = 1016 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $k_1 = 215 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $k_2 = 225.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $L_f = 396 \times 10^3 \text{ J/kg}$, y usamos temperaturas constantes en las fronteras; $T_i = 1073\text{K}$ y $T_s = 573\text{K}$. Como en la sección 1.5.1, consideraremos dos casos; a) uno, donde la interfase se colocará inicialmente en $\xi(0 \text{ s}) = 0.10 \text{ m}$ y b) cuando $\xi(0\text{s}) = 0.90 \text{ m}$.

En la figura 1.4, mostramos la posición de la interfase en función del tiempo; obtenido del NC-

FDS y HBIM, asumiendo inicialmente, un perfil de temperatura de la forma discutida en la sección 1.4. En el caso a), la interfase se mueve a la derecha de su posición inicial de acuerdo con la ecuación (1.17), por lo que para obtener una solución físicamente viable, debemos usar la densidad del sólido ρ_2 en la ecuación (1.4). En el caso b), debemos usar la densidad de la fase líquida ρ_1 en la ecuación de Stefan, ya que se espera la formación de sólido de acuerdo con la ecuación (1.17). Sustituyendo las conductividades térmicas del aluminio y las temperaturas en los bordes de la muestra en la ecuación (1.17), podemos predecir la posición asintótica de la interfase ($\xi_{lim} = 0.26947$ m). Para obtener el comportamiento adecuado con el método de diferencia finita, encontramos que una aproximación de segundo orden en la variable espacial, sobrestimó el valor predicho, y desarrollamos un NC-FDS para acercarse asintóticamente al valor esperado. Aunque el NC-FDS utiliza una aproximación de cuarto orden, se necesitaba una malla muy fina. En el ejemplo que se muestra en la figura 1.4, utilizamos una malla con $N_1 = 160$ y $N_2 = 360$ nodos en a) y una malla con $N_1 = 360$ y $N_2 = 160$ nodos en b). El paso usado en el tiempo fue $\Delta t = 1/3$ s por un total $t_{max} = 50 \times 10^3$ s de simulación.

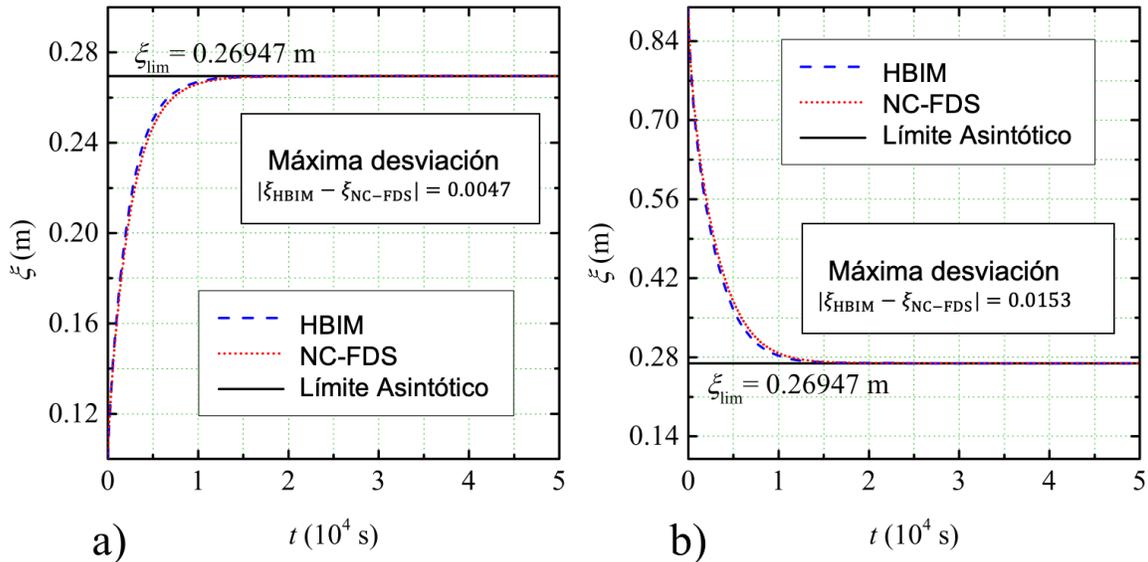


Figura 1.4: **Movimiento de la interfase en aluminio.**

Al usar la ecuación (1.18), también podemos predecir el perfil de temperatura dentro de la muestra en este límite. La ecuación (1.18) predice un perfil de temperatura lineal diferente dentro del líquido y sólido a valores de tiempo grandes. Estos perfiles asintóticos solo dependen de las condiciones de contorno, la temperatura de fusión, el tamaño de la muestra y las conductividades térmicas. Como no deben depender de la posición inicial de la interfase y del perfil de temperatura inicial, también probamos esta predicción en la figura 1.5, donde se muestra la evolución temporal del perfil dentro de la muestra para cada caso. La solución se obtuvo con el NC-FDS, y

se comparó con el valor exacto en el límite asintótico. También utilizamos dos perfiles iniciales diferentes en cada caso, para ilustrar la generalidad del resultado predicho por la ecuación (1.18). La evolución temporal del perfil se muestra para perfiles parabólicos iniciales y de función escalonada, que alcanzan la misma temperatura asintótica en ambas situaciones, independientemente del perfil inicial o la posición de la interfase.

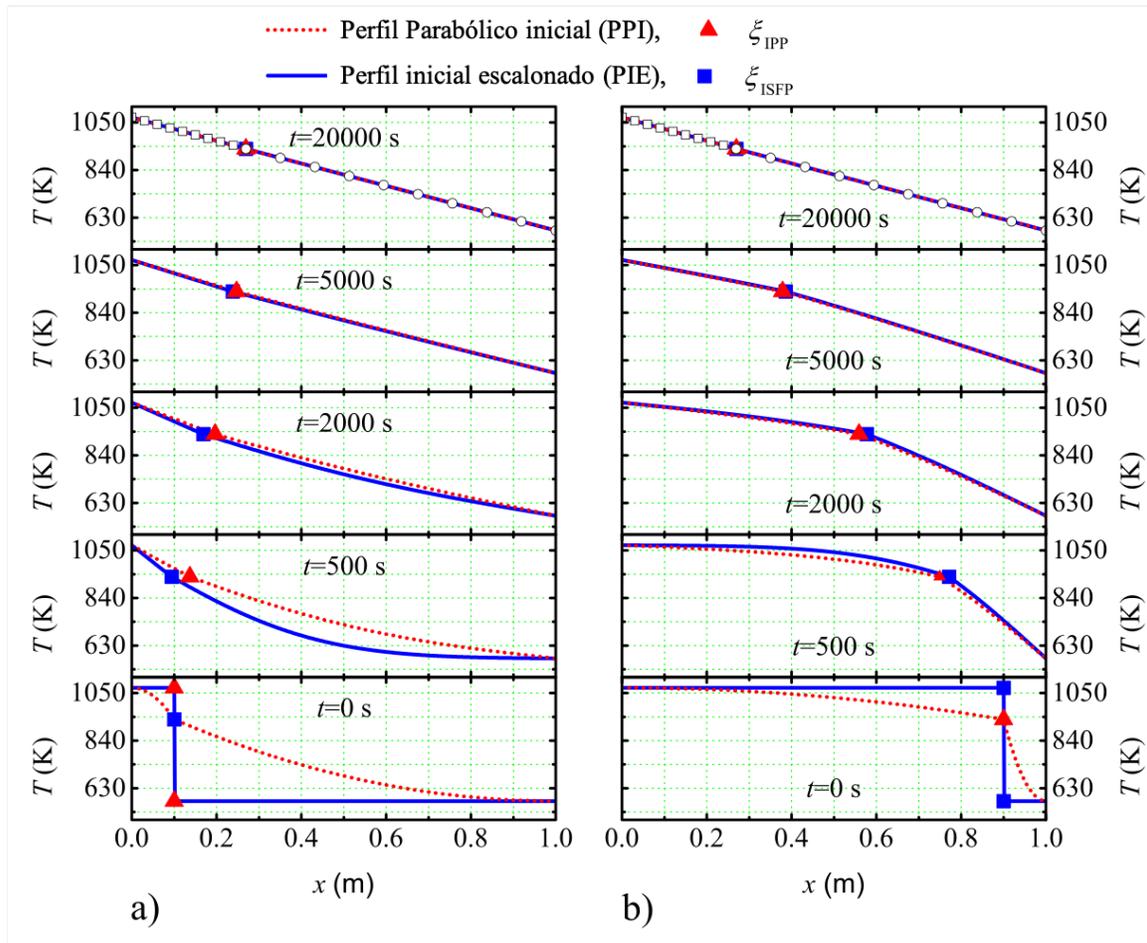


Figura 1.5: Evolución temporal de dos perfiles de temperatura diferentes en aluminio obtenidos con el NC-FDS. Estas soluciones corresponden a las condiciones de contorno y las posiciones iniciales de la interfase utilizadas en la figura 1.4. Los cuadrados blancos y los círculos blancos pertenecen a la solución exacta predicha por la ecuación (1.18).

1.6. Conclusiones

Utilizando condiciones de frontera de Dirichlet homogéneas aplicadas sobre una muestra unidimensional con una transición de fase líquido-sólido, se han encontrado varios resultados que, según hasta donde se sabe, no se mencionan en la literatura:

- El movimiento no parabólico de la interfase podría explicarse utilizando la teoría del transporte de calor.
- La naturaleza de las condiciones de frontera impuestas sobre la muestra, implica un comportamiento asintótico que puede predecirse, y permite encontrar la cantidad de líquido y sólido que permanecerá en la muestra.
- El flujo neto de energía a través de la interfase determinará su posición en valores de tiempo grandes, de acuerdo con la ecuación (1.17), independientemente de la cantidad inicial de líquido o sólido.
- Para valores de tiempo grandes, el perfil de temperatura en cada fase es exactamente lineal según la ecuación (1.18).
- La ecuación (1.18) predice un perfil de temperatura asintótica dentro de la fase líquida y sólida, que es independiente del perfil inicial y la posición inicial de la interfase.
- El NC-FDS y HBIM capturan la física predicha por las ecuaciones (1.17)-(1.18).
- Dado que un esquema de diferencia finita de segundo orden sobreestima la posición de la interfase en valores de tiempo grandes, se desarrolló un nuevo NC-FDS, para obtener el comportamiento asintótico adecuado.
- Los resultados generales presentados en este capítulo proporcionan una comprensión más profunda de los fenómenos de transporte de calor en sustancias puras, los experimentos deben planearse para validar estos resultados.

Capítulo 2

Movimiento no parabólico de la interfase para el problema unidimensional de Stefan: condiciones de contorno de Neumann

2.1. Introducción

Para el problema de las condiciones de frontera de Dirichlet, analizado en el capítulo previo, el comportamiento de la interfase está lejos de ser parabólico en grandes valores de tiempo. Una de las implicaciones físicas de este tipo de condiciones de frontera es que los perfiles de temperatura dentro de cada fase de la muestra y la posición de la interfase a valores de tiempo grandes son completamente independientes del perfil de temperatura inicial. Al usar condiciones de contorno adiabáticas (aislamiento térmico perfecto) de Neumann, la imagen física cambia drásticamente, ya que en este caso, la solución del problema depende completamente del perfil de temperatura inicial, debido a la conservación de la energía.

En este capítulo, los objetivos son mostrar que el movimiento de la interfase no es parabólico como en el problema del valor límite del capítulo anterior [64], y segundo, mostrar que la solución depende completamente del perfil de temperatura inicial cuando se consideran condiciones de Neumann. Aún más, dado que la conservación de energía debe satisfacerse en cada paso de la simulación, desarrollamos una generalización del esquema de diferencias finitas no clásicas (NC-FDS). También se utiliza una versión generalizada del método integral de equilibrio térmi-

co (HBIM), para considerar varios perfiles de temperatura y mostrar que los métodos numéricos están en perfecto acuerdo con nuestras predicciones. Se muestran algunos resultados obtenidos de experimentos numéricos y se comparan con la posición de interfase predicha. Finalmente, comparamos estas predicciones con soluciones obtenidas del HBIM general y NC-FDS en aluminio.

2.2. Planteamiento del problema

Consideramos una muestra de tamaño L preparada con fases líquida y sólida de una sustancia pura, donde la interfase líquido-sólido está inicialmente en alguna posición ξ , y tiene una temperatura igual a la temperatura de fusión T_f . Se supondrá que cada medio tiene un perfil de temperatura $T_1(x, t)$ y $T_2(x, t)$ para las fases líquida y sólida, respectivamente. La temperatura en cualquier punto dentro de la fase líquida es superior a T_f y dentro de la fase sólida es inferior a T_f . En este capítulo, consideramos perfiles de temperatura con condiciones de contorno de Neumann homogéneas

$$\left. \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad (2.1)$$

y una condición de frontera de Dirichlet homogénea en la interfase

$$T_1(\xi, t) = T_2(\xi, t) = T_f, \quad (2.2)$$

donde el subíndice 1 (2) representa la fase líquida (sólida) y L es el tamaño de la muestra. La ecuación (2.1) significa que la barra está aislada térmicamente del entorno, lo que implica que la energía solo se transfiere entre las fases líquida y sólida. Estas condiciones límite exigen la conservación de energía y, como veremos más adelante, esto implica que la posición de la interfase resultante depende del perfil de temperatura inicial. Por esta razón, se considerarán varios perfiles de temperatura como

$$T_i(x, 0) = f_i(x), \quad i = 1, 2; \quad (2.3)$$

donde las funciones $f_i(x)$ se pueden obtener para satisfacer las condiciones de contorno dadas por la ecuación (2.1); con $\xi(0) = B$ y $B > 0$. Para encontrar la solución de las ecuaciones de calor en cada fase, se supondrá que las variables termodinámicas no dependen de la temperatura.

Por lo tanto, la ecuación de calor en cada medio se escribe como

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}, \quad \text{con } (i-1)\xi \leq x \leq (2-i)\xi + (i-1)L, \quad (2.4)$$

donde $\alpha_i = k_i/\rho_i C_i$ es el coeficiente de difusión de calor, con capacidad de calor C_i , densidad ρ_i y conductividad térmica k_i en cada fase i ; y la condición de Stefan (SC) que describe el movimiento de la interfase

$$\rho_i L_f \frac{d\xi}{dt} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=\xi^+} - k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=\xi^-}, \quad (2.5)$$

donde L_f es el calor latente de fusión y ρ_1 (ρ_2) es la densidad de la fase líquida (sólida).

2.3. Soluciones numéricas

Dado que el problema del valor límite de Neumann implica que la energía total del sistema debe conservarse, el NC-FDS se ha generalizado para satisfacer la conservación de energía en cada intervalo de tiempo. En este NC-FDS consideraremos una malla no homogénea dentro de cada fase.

2.3.1. Esquema de diferencia finita no clásica para una malla móvil no homogénea (NC-FDS)

Se utiliza un esquema implícito; por lo tanto, la derivada parcial respecto al tiempo de la temperatura se expresa como una aproximación de primer orden de la diferencia hacia atrás en el tiempo.

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} \approx \frac{{}^{m,n}T_i - {}^{m,n-1}T_i}{\Delta t}, \quad (2.6)$$

donde Δt representa la duración del intervalo de tiempo. La discretización de la posición x , está representada por m y la discretización del tiempo t , está representada por n . Por lo tanto, en esta notación, ${}^{m,n}T_i = T_i(x_m, t_n)$. La generalización del NC-FDS sobre una malla no homogénea se realiza agregando los desarrollos de Taylor para ${}^{m+1,n}T_i$ y ${}^{m-1,n}T_i$ hasta el cuarto orden en Δx_i usando un tamaño de paso de diferente longitud a la derecha como $\Delta x_{R_i} = {}^{m+1,n}x_i - {}^{m,n}x_i$, y $\Delta x_{L_i} = {}^{m,n}x_i - {}^{m-1,n}x_i$ a la izquierda. Teniendo en cuenta que ${}^{m,n}T_i^{(j)} = \partial^j T_i(x_m, t_n) / \partial x^j$,

obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{m+1,nT_i}{\Delta x_{R_i}} + \frac{m-1,nT_i}{\Delta x_{L_i}} &= m,nT_i \left(\frac{1}{\Delta x_{R_i}} + \frac{1}{\Delta x_{L_i}} \right) + \frac{1}{2} m,nT_i^{(2)} (\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i}) \\ &+ \frac{1}{6} m,nT_i^{(3)} (\Delta x_{R_i}^2 - \Delta x_{L_i}^2) + \frac{1}{24} m,nT_i^{(4)} (\Delta x_{R_i}^3 + \Delta x_{L_i}^3) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Y, usando una definición de diferencia central más general, que se aplica a la cuarta derivada, se escribe como

$$m,nT_i^{(4)} = \frac{2}{\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i}} \left(\frac{m+1,nT_i^{(2)} - m,nT_i^{(2)}}{\Delta x_{R_i}} - \frac{m,nT_i^{(2)} - m-1,nT_i^{(2)}}{\Delta x_{L_i}} \right) + o(\Delta x_{R_i}^2, \Delta x_{L_i}^2). \quad (2.8)$$

La clave para obtener el NC-FDS que se puede usar sobre una malla no homogénea es encontrar una expresión para la tercera derivada en términos de la segunda derivada. Sustituimos la ecuación anterior y la expresión para la tercera derivada en la ecuación (2.7) para obtener una ecuación en términos de segundas derivadas. A continuación, cada término donde aparece la segunda derivada se reemplaza por la ecuación de calor discretizada, y después de la simplificación de la expresión resultante, obtenemos un modelo más general de seis puntos que se puede resolver sobre una malla no homogénea.

$$\begin{aligned} (\gamma_i^{(L)} - \lambda_i^{(L)}) m-1,nT_i + \left(2\lambda_i + \frac{5}{6} \right) m,nT_i + (\gamma_i^{(R)} - \lambda_i^{(R)}) m+1,nT_i = \\ \gamma_i^{(L)} m-1,n-1T_i + \frac{5}{6} m,n-1T_i + \gamma_i^{(R)} m+1,n-1T_i, \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde hemos definido

$$\lambda_i = \frac{\alpha_i \Delta t}{\Delta x_{R_i} \Delta x_{L_i}}, \quad \lambda_i^{(L)} = \frac{2\alpha_i \Delta t}{\Delta x_{L_i} (\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})}, \quad \lambda_i^{(R)} = \frac{2\alpha_i \Delta t}{\Delta x_{R_i} (\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})},$$

y

$$\gamma_i^{(L)} = \frac{2\Delta x_{L_i} - \Delta x_{R_i}}{6(\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})}, \quad \gamma_i^{(R)} = \frac{2\Delta x_{R_i} - \Delta x_{L_i}}{6(\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})}.$$

Con las definiciones anteriores, al establecer $\Delta x_{R_i} = \Delta x_{L_i}$ en la ecuación (2.9), podemos obtener el modelo de seis puntos para una malla homogénea. En general, para una malla no homogénea, la aproximación de cuarto orden de las derivadas que aparecen en la ecuación (2.1) y

en la condición de Stefan SC, ver la ecuación (2.5), viene dada por

$${}^{m,n}T_2^{(1)} = \frac{1}{12\Delta x_{R_2}} \left(-25 {}^{m,n}T_2 + 48 {}^{m+1,n}T_2 - 36 {}^{m+2,n}T_2 + 16 {}^{m+3,n}T_2 - 3 {}^{m+4,n}T_2 \right), \quad (2.10)$$

y

$${}^{m,n}T_1^{(1)} = \frac{1}{12\Delta x_{L_1}} \left(25 {}^{m,n}T_1 - 48 {}^{m-1,n}T_1 + 36 {}^{m-2,n}T_1 - 16 {}^{m-3,n}T_1 + 3 {}^{m-4,n}T_1 \right). \quad (2.11)$$

2.4. Método integral de balance de calor (Heat Balance Integral Method, HBIM)

En esta sección, generalizamos el HBIM como en [23], para considerar varios perfiles de temperatura. En general, representamos el perfil de temperatura como

$$T_i(x, t) = a_i (\xi - x) + b_i (\xi - x)^n + T_f, \quad \text{with } (i-1)\xi \leq x \leq (2-i)\xi + (i-1)L, \quad (2.12)$$

donde n debe ser igual o mayor que 2 para satisfacer las condiciones límite dadas por las ecuaciones (2.1) y (2.2). Como de costumbre, a_i y b_i con $i = 1, 2$ para los medios 1 y 2, son funciones del tiempo. Para obtener el perfil inicial, los valores de a_i y b_i en $t = 0$ s, con $i = 1, 2$, se determinan mediante la sustitución de la ecuación (2.12) en la ecuación (2.1) y estableciendo la temperatura inicial en cada lado de la muestra como $T_1(0, 0) = T_l$ para la fase líquida y $T_2(L, 0) = T_s$ para la fase sólida. Después de aplicar las condiciones de contorno de Neumann a estos perfiles, se obtienen las siguientes relaciones entre las funciones a_i y b_i para las fases líquida y sólida

$$a_1 + nb_1\xi^{n-1} = 0 \quad \text{y} \quad a_2 + nb_2(L - \xi)^{n-1} = 0. \quad (2.13)$$

Después de sustituir la ecuación (2.12) en la condición de Stefan SC, ecuación (2.5), la ecuación resultante adquiere la forma

$$\rho_i L_f \frac{d\xi}{dt} = k_1 a_1 + k_2 a_2. \quad (2.14)$$

Integrando la ecuación de difusión en el medio 1, de $x = 0$ a $x = \xi$, y de manera similar, integrando la ecuación de difusión en el medio 2, desde $x = \xi$ a $x = L$, Se obtiene el siguiente

conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) en el tiempo

$$\frac{1}{n+1} \frac{db_i}{dt} \zeta_i^n + \frac{d\zeta_i}{dt} (b_i \zeta_i^{n-1} + a_i) + \frac{1}{2} \frac{da_i}{dt} \zeta_i - n\alpha_i b_i \zeta_i^{n-2} = 0 \quad (2.15)$$

con $\zeta_1 = \xi$ en el medio 1 y $\zeta_2 = L - \xi$ en el medio 2. Resolviendo a_1 y a_2 de la ecuación (2.13) y sustituyendo en las ecuaciones (2.14) y (2.15) obtenemos un conjunto de tres ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo para las funciones b_i y ξ que se pueden resolver con el perfil de temperatura inicial.

2.5. Resultados y discusión

En esta sección, se obtienen las soluciones por el método de diferencias finitas para varios ejemplos y se comparan con las soluciones analíticas aproximadas para intervalos de tiempo grandes. Estas soluciones se validarán con el comportamiento asintótico predicho de la interfase, que se puede obtener mediante el uso de la conservación de la energía. Este valor asintótico se utilizará en cada experimento numérico presentado en esta sección, para ajustar las soluciones obtenidas del NC-FDS y el HBIM. Cada experimento numérico será diseñado de modo que la temperatura en equilibrio termodinámico de toda la muestra sea igual a T_f . Para el problema del valor límite de Neumann, el cambio en la energía interna del sistema debe ser igual a la energía necesaria para la transición de fase. Usando el cambio de energía interna en cualquier posición

$$dU_1(x) = dm_1 C_1 (T_{eq} - T_1(x, 0)) \quad \text{and} \quad dU_2(x) = dm_2 C_2 (T_{eq} - T_2(x, 0)) \quad (2.16)$$

donde $dm_1 = \rho_1 A dx$ y $dm_2 = \rho_2 A dx$ para las fases líquidas (sólidas). A continuación, integramos las ecuaciones anteriores para obtener el cambio total en la energía interna ΔU . Para un sistema aislado, el cambio en la energía interna se usa solo para la transición de fase, $\Delta U = A \rho_i (\xi_{eq} - \xi) L_f$, donde el valor de ξ es la inicial posición de la interfase. A partir de esto, podemos encontrar una expresión exacta para la posición de la interfase en equilibrio termodinámico ξ_{eq} . Al usar los perfiles de temperatura iniciales que se muestran en la ecuación (2.12), la expresión para cualquier valor de n , en caso de un proceso de fusión es

$$\xi_{eq} = \xi + \frac{\rho_1 C_1}{\rho_2 L_f} \left(\frac{a_1}{2} \xi^2 + \frac{b_1}{n+1} \xi^{n+1} \right) + \frac{C_2}{L_f} \left(\frac{a_2}{2} (L - \xi)^2 + \frac{b_2}{n+1} (L - \xi)^{n+1} \right) \quad (2.17)$$

donde se supone que $T_{eq} = T_f$, y para un proceso de solidificación

$$\xi_{eq} = \xi + \frac{C_1}{L_f} \left(\frac{a_1}{2} \xi^2 + \frac{b_1}{n+1} \xi^{n+1} \right) + \frac{\rho_2 C_2}{\rho_1 L_f} \left(\frac{a_2}{2} (L - \xi)^2 + \frac{b_2}{n+1} (L - \xi)^{n+1} \right) \quad (2.18)$$

Tengamos en cuenta que las ecuaciones (2.17) y (2.18) se derivaron de los perfiles de temperatura iniciales que aparecen en la ecuación (2.12). Por lo tanto, la posición de la interfase ξ y los valores de las funciones a_i y b_i en el medio i se evalúan en $t = 0$ s. Es importante tener en cuenta que, simplemente usando condiciones de contorno de Neumann, obtenemos las ecuaciones (2.17) y (2.18), que son de naturaleza completamente diferente a la posición de la interfase en el límite asintótico para un problema con condiciones de contorno de Dirichlet [64]. Aún más, para el problema de valor límite de Dirichlet, la posición de la interfase asintótica solo depende de las conductividades térmicas de cada fase, ver capítulo previo [64].

Por otro lado, para el problema del valor límite de Neumann, la posición de la interfase durante largos intervalos de tiempo depende de las densidades, las capacidades de calor específicas y el calor de fusión latente. Ilustraremos algunos ejemplos en los que la no parabolicidad de la dinámica de la interfase es evidente, pero también mostraremos mediante el uso de NC-FDS y HBIM, que la posición de la interfase depende en gran medida de la forma del perfil de temperatura inicial, según lo predicho por las ecuaciones (2.17) y (2.18).

Para la primera parte de la discusión, estableceremos las variables termodinámicas de densidad y calor específico iguales a uno y la temperatura de fusión se tomará como $T_f = 0$. Como en [41], la difusividad se reduce a $\alpha_1 (\alpha_2) = k_1 (k_2)$ para la fase líquida (sólida). En este sistema de unidades, las ecuaciones de Stefan y de difusión se simplifican correspondientemente [76]. Todos los ejemplos presentados en esta parte de los resultados se obtienen de la solución de las ecuaciones de difusión simplificadas y de la condición de Stefan SC sobre una muestra de longitud $L = 1.0$, y el incremento de tiempo para las simulaciones de diferencias finitas es $\Delta t = 2.5 \times 10^{-4}$.

En la figura 2.1 mostramos los resultados de dos experimentos numéricos. En la figura 2.1-a, el perfil inicial en cada fase se obtuvo usando $\xi = 0.6$, $T_l = 0.8$ y $T_s = -1.0$. Los valores iniciales de $\xi = 0.4$, $T_l = 1.0$ y $T_s = -0.8$ se utilizaron para obtener los resultados que se muestran en la figura 2.1-b. Al usar estas condiciones y ecuaciones iniciales (2.1), los valores de a_i y b_i en $t = 0$ se pueden obtener en cada caso. Al establecer las densidades y las capacidades de calor específicas iguales a una en las ecuaciones (2.17) y (2.18) podemos obtener la posición de la interfase en el equilibrio termodinámico, que también se muestra en la figura 2.1.

A través de las ecuaciones (2.17) y (2.18), hemos diseñado los experimentos para alcanzar una

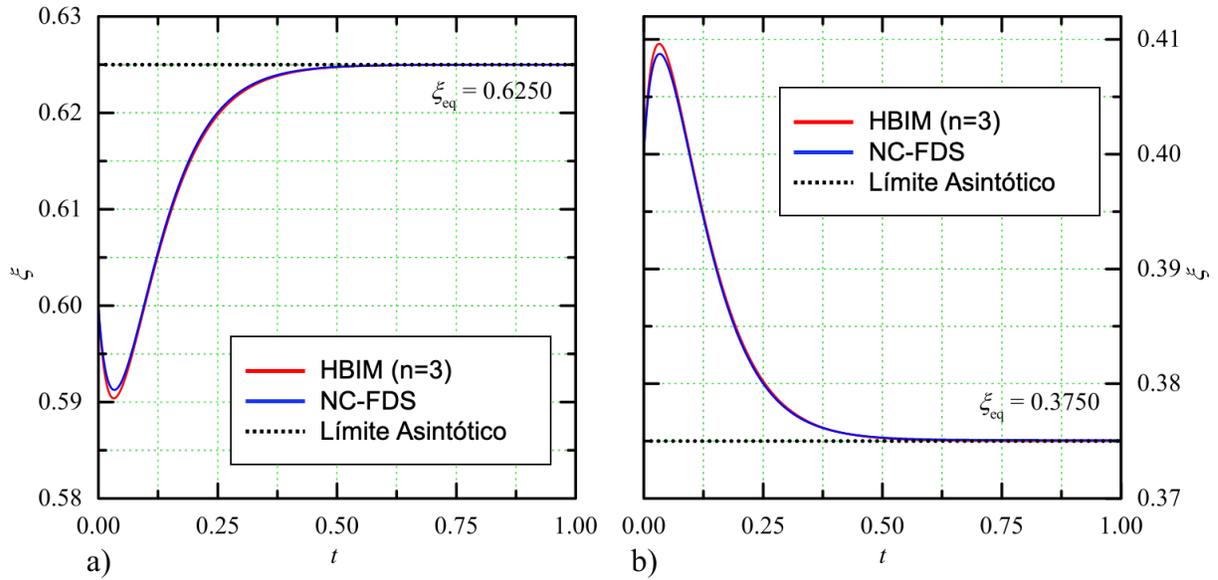


Figura 2.1: **Movimiento de interfase para un perfil de temperatura inicial de la forma dada por la ecuación (2.12) con $n = 3$, un punto de fusión de $T_f = 0$ y un calor de fusión latente $L_f = 2.0$. Dinámica de interfase con a) $k_1 = 2.0, k_2 = 1.5$ y una posición inicial de interfase de $\xi = 0.6$. b) $k_1 = 1.5, k_2 = 2.0$ y la posición inicial de la interfase es $\xi = 0.4$.**

posición de interfase deseada en el equilibrio termodinámico. También hemos elegido la posición inicial de la interfase para que, durante pequeños tiempos, el flujo neto a través de la interfase produzca solidificación para el ejemplo que se muestra en la figura 2.1-a y se funde para el caso que se muestra en la figura 2.1-b. El experimento se diseñó de esta manera para mostrar la precisión de los métodos numéricos y semianalíticos comparando los resultados con la posición prevista de la interfase, y también para demostrar que incluso en pequeños intervalos de tiempo, podemos encontrar casos en los que la dinámica de la interfase no es parabólica. La no parabolicidad de ξ para pequeños intervalos de tiempo en el ejemplo que se muestra en la figura 2.1 es una consecuencia de las condiciones límite impuestas a la muestra, y este es un comportamiento particular que no se puede observar en un problema con condición de frontera de Dirichlet [64].

2.5.1. Comportamiento no parabólico cercano al equilibrio termodinámico en aluminio

Aquí discutiremos las consecuencias de las ecuaciones (2.17) y (2.18) para la transición de fase en una muestra aislada térmicamente de $L = 1.0$ m que contiene una interfase líquido-sólido-

do en aluminio puro. Utilizaremos las mismas variables termodinámicas que en el capítulo previo [83], que se supondrá que son independientes de la temperatura. Para la fase líquida, $k_1 = 215 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho_1 = 2380 \text{ kg/m}^3$ y $C_1 = 1130 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Para la fase sólida, $k_2 = 225.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho_2 = 2545 \text{ kg/m}^3$ y $C_2 = 1016 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Un calor de fusión latente de $L_f = 396 \times 10^3 \text{ J/kg}$ y una temperatura de fusión $T_f = 933.52 \text{ K}$ se utilizan en los ejemplos que se muestran a continuación.

La figura 2.2 ilustra el movimiento de interfase resultante para un perfil de temperatura inicial con $n = 3$, obtenido con el NC-FDS y el HBIM. Para el ejemplo que se muestra en la figura 2.2-a la posición inicial de la interfase es $\xi = 0.60 \text{ m}$, la temperatura inicial en $x = 0 \text{ m}$ es $T_l = 1020 \text{ K}$, y en $x = L$, la temperatura inicial es $T_s = 525.25 \text{ K}$. El paso de tiempo utilizado por el NC-FDS fue de 0.10 s , y se resolvió utilizando una malla no homogénea en movimiento con $N_1 = 720$ nodos en el lado líquido y $N_2 = 480$ nodos en la parte sólida de la muestra. Como se observa en la figura 2.2-a, la solución obtenida del NC-FDS y HBIM captura el comportamiento a largo plazo predicho por la ecuación (2.18), donde mostramos los resultados para $1 \times 10^4 \text{ s}$ de simulación.

La figura 2.2-b ilustra la dinámica de la interfase obtenida de un experimento, diseñado para mostrar el poder predictivo de la ecuación (2.17). En este caso, los valores iniciales de $\xi = 0.40 \text{ m}$, $T_l = 1173 \text{ K}$ y $T_s = 873.25 \text{ K}$ se usaron en un perfil de temperatura inicial con $n = 3$. Con estos valores, y las condiciones de contorno dadas por la ecuación (2.1), es posible encontrar a_i y b_i en cada fase i , para obtener la posición de la interfase en equilibrio termodinámico, ξ_{eq} , de acuerdo con la ecuación (2.17). Este valor se muestra en la figura 2.2-b, y se prueba con NC-FDS y HBIM. Para este ejemplo, el NC-FDS se resolvió sobre una malla no homogénea con $N_1 = 480$ y $N_2 = 720$ nodos con el mismo paso de tiempo de 0.10 s . En este ejemplo, se eligió el perfil de temperatura inicial en cada fase, por lo que la pérdida de energía interna por la fase líquida es mayor que la energía interna absorbida por la fase sólida. En esta situación, la energía adicional perdida por el líquido se usa para fundir una sección de sólido, por lo que la ecuación (2.17) predice exactamente la cantidad de líquido y sólido que permanecerá en la muestra en equilibrio termodinámico. Como se muestra en la figura 2.2-b, los métodos NC-FDS y HBIM capturan el comportamiento que se acaba de discutir.

Finalmente, en los dos ejemplos siguientes se utilizan varios perfiles de temperatura para mostrar que para el caso del problema con condiciones de frontera de Neumann, los resultados dependen en gran medida de la forma del perfil, al contrario del comportamiento esperado de la interfase en un problema de valor límite de Dirichlet, donde la posición de la interfase resultante para largos intervalos de tiempo, es completamente independiente del perfil de temperatura inicial [64].

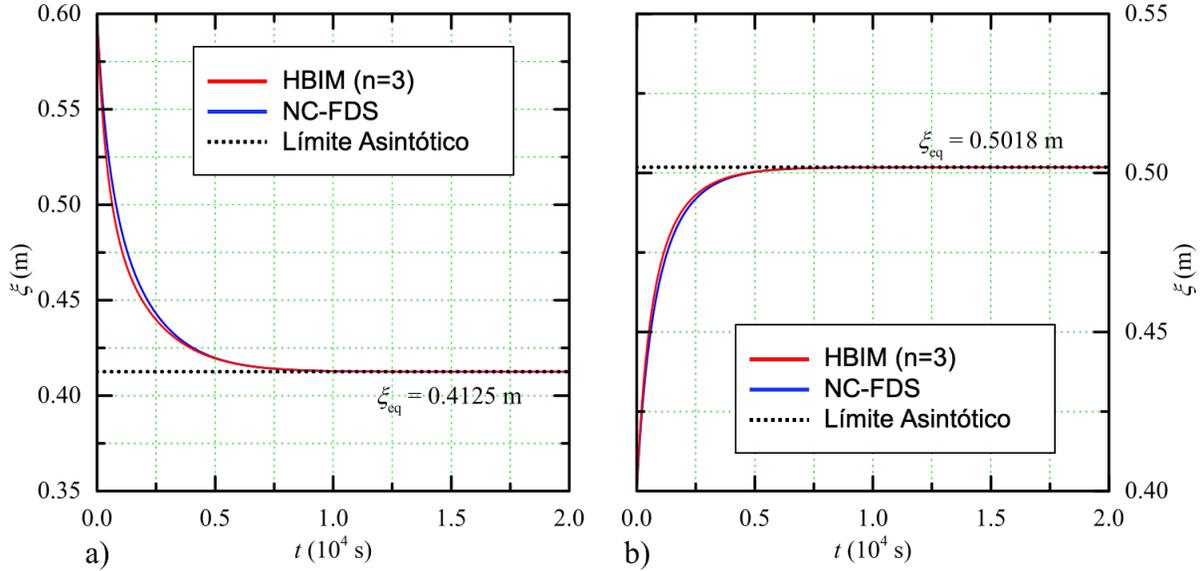


Figura 2.2: **Movimiento de la interfase para aluminio en una muestra de $L = 1.0\text{m}$, con un perfil de temperatura inicial de la forma dada por la ecuación (2.12), con $n = 3$. Las condiciones iniciales se eligen para observar: a) solidificación de aluminio líquido, de acuerdo con la ecuación (2.18), y b) fusión de aluminio sólido de acuerdo con la ecuación (2.17).**

Las figuras 2.3-a y 2.3-b muestran la dinámica de interfase resultante obtenida con el NC-FDS, para las mismas temperaturas T_l , T_s y la posición inicial de la interfase del anterior ejemplo, pero usando diferentes valores de n para los perfiles de temperatura dados por la ecuación (2.12). Los resultados que se muestran en la figura 2.3 también consideran un perfil de temperatura escalonado, donde la temperatura en las regiones líquida y sólida de la muestra son funciones constantes de la posición, e igual a T_l (T_s) para las fases líquidas (sólidas). Para la función del perfil que se muestra en la figura 2.3-a, se usaron $N_1 = 720$ y $N_2 = 480$. En la figura 2.3-b utilizamos los nodos $N_1 = 480$ y $N_2 = 720$ para la función del perfil. Al calcular el cambio de energía interna en el sistema, también es sencillo encontrar la posición de la interfase en equilibrio termodinámico. Para un proceso de fusión, ξ_{eq} está dado por

$$\xi_{eq} = \xi + \left(\frac{\rho_1 C_1}{\rho_2 L_f} \right) \xi (T_l - T_f) + \frac{C_2}{L_f} (L - \xi) (T_s - T_f), \quad (2.19)$$

y para un proceso de solidificación

$$\xi_{eq} = \xi + \frac{C_1}{L_f} \xi (T_l - T_f) + \left(\frac{\rho_2 C_2}{\rho_1 L_f} \right) (L - \xi) (T_s - T_f). \quad (2.20)$$

Se observa que el NC-FDS captura el comportamiento asintótico predicho por las ecuaciones (2.17)-(2.20), donde el movimiento obtenido de la interfase depende en gran medida del perfil de temperatura inicial.

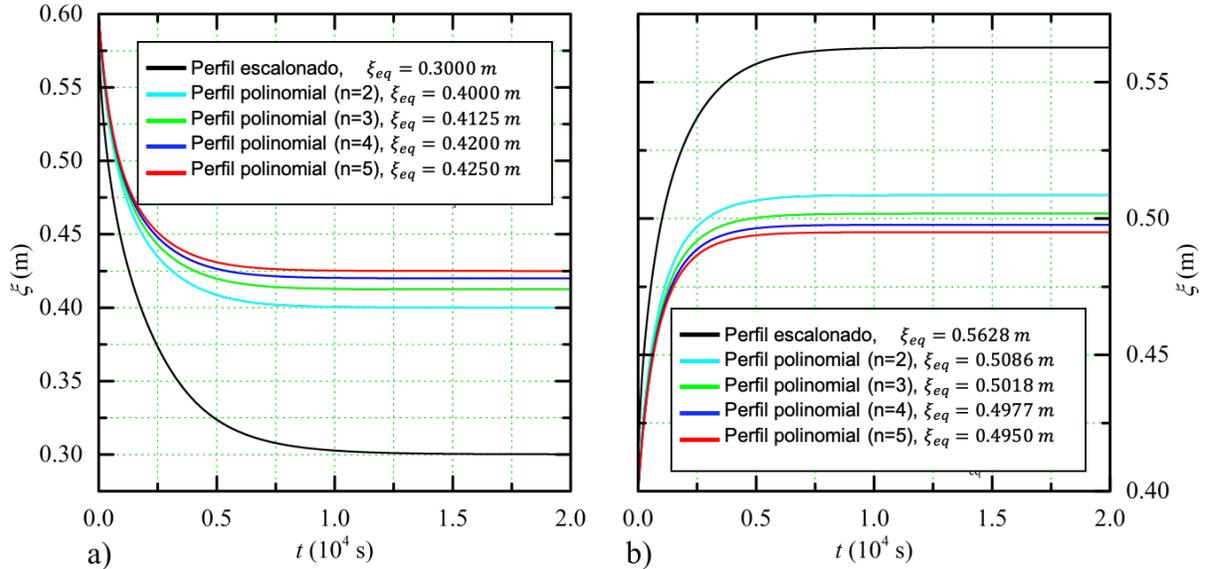


Figura 2.3: **Movimiento de la interfase para aluminio obtenido con el NC-FDS sobre diferentes perfiles polinómicos y para un perfil escalonado. a) Solidificación de aluminio líquido con $T_l = 1020\text{K}$ y $T_s = 525\text{K}$ y b) Fusión de aluminio sólido con $T_l = 1173\text{K}$ y $T_s = 873.25\text{K}$. Los valores de equilibrio termodinámico de la posición de la interfase según las ecuaciones (2.17)-(2.20) también se muestran para comparar con la solución numérica.**

2.6. Conclusiones

En este capítulo hemos encontrado, para el problema de Stefan con condiciones de frontera de Neumann homogéneas, resultados generales sobre la dinámica de la transición de fase dentro de la muestra que no se informan en la literatura, y que , además, proporcionan una comprensión más amplia sobre los problemas de Stefan.

- Al usar la conservación de la energía, se predice un movimiento no parabólico de la interfase cerca del equilibrio termodinámico.
- Las condiciones iniciales en el sistema y la naturaleza de las condiciones límite, pueden dar lugar a ejemplos, donde la no parabolicidad de la dinámica de la interfase también se

puede observar en pequeños intervalos de tiempo.

- Al usar la ecuación (2.17), es posible diseñar un experimento donde una sección de sólido se derrita en equilibrio termodinámico. Sin embargo, al utilizar el transporte de calor, se puede elegir la posición inicial de la interfase para obtener un flujo neto que produzca la solidificación del líquido por pequeños tiempos.
- Al usar la ecuación (2.18) y el transporte de calor, podemos diseñar experimentos con un efecto opuesto al ejemplo mencionado anteriormente.
- De acuerdo con las ecuaciones (2.17)-(2.20), la posición de la interfase se puede predecir exactamente y los métodos numéricos se pueden ajustar y desarrollar para capturar la física predicha por estas ecuaciones.
- En un sistema aislado térmicamente, la física principal que gobierna la dinámica de la interfase es la conservación de la energía. Por lo tanto, el comportamiento a largo plazo de la interfase depende en gran medida de las densidades, las capacidades de calor específicas en cada fase y el calor de fusión latente, según lo predicho por las ecuaciones (2.17)-(??).
- Dado que el sistema está aislado térmicamente y el perfil de temperatura inicial está relacionado con la cantidad de energía total, al contrario de un problema con condiciones de contorno de Dirichlet, la posición resultante de la interfase en equilibrio termodinámico depende en gran medida de la forma del perfil, como se muestra en las ecuaciones (2.17)-(2.20).
- Se observa que los NC-FDS y HBIM generalizados capturan la posición predicha de la interfase en el equilibrio termodinámico.

Capítulo 3

Modelo de masa constante para la transición de fase líquido-sólido en un problema de Stefan unidimensional: regímenes de estado transitorio y estable

3.1. Introducción

En los capítulos previo el interés estuvo en analizar el comportamiento de la interfase cuando las densidades de las fases sólida y líquida son iguales. Sin embargo, los efectos del cambio de volumen durante la transición de fase también deben ser considerados. En este capítulo, se estudia el efecto de la diferencia de densidades entre las dos fases en la dinámica de la transición de fase. El objetivo del capítulo es extender el modelo introducido en los capítulos previos [64] considerando el cambio en el volumen durante la transición de fase y obtener expresiones analíticas exactas en el régimen de estado estacionario que se utilizan para validar las soluciones numérica y semianalítica. Por lo tanto, el modelo clásico de Stefan se generaliza incorporando la masa total del sistema como una constante del movimiento. Esta idea puede extenderse a los mecanismos de difusión no reactivos, como la nitruración de hierro puro [62], [33] y los mecanismos de difusión reactiva [15], donde la interfase, que separa las dos fases que son estructural o químicamente diferentes, obedece a un comportamiento dinámico que se rige por el balance de masa en la posición de la interfase.

Este capítulo se organiza de la siguiente manera: en la sección 3.2, se generaliza el modelo, con

las ecuaciones de difusión térmica en cada fase y el equilibrio térmico en la interfase, teniendo en cuenta los efectos volumétricos causados por la diferencia de densidades entre las dos fases. Al aplicar la conservación en masa, se tienen en cuenta estos efectos. Más adelante, en esta misma sección, se muestra que es necesario considerar un cambio sutil en la ecuación para el equilibrio térmico en la interfase, que es consecuencia de la conservación de la masa. Al final de esta sección, se analizan brevemente los métodos numéricos y semianalíticos utilizados en [64]. En la sección 3.3, se muestran expresiones analíticas exactas para el comportamiento asintótico del tiempo de la posición de la interfase, el tamaño del sistema y las masas líquidas y sólidas. Se discuten e ilustran las comparaciones entre las soluciones numéricas y semianalíticas con las expresiones analíticas exactas. Finalmente, en la sección 3.4, se resumen los principales hallazgos.

3.2. Modelo y Métodos Numéricos

En este capítulo se estudia una barra unidimensional finita con una interfase líquido-sólido sujeta a condiciones límite isotérmicas y adiabáticas. Se supone que las variables termodinámicas de conductividad térmica k , capacidad calorífica específica C y densidad ρ en cada fase son constantes y no dependen de la temperatura. En tal caso, la ecuación de difusión en cada fase se reduce a:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

donde α es la constante de difusión y viene dada por $\alpha = k/\rho C$. Se analizan dos casos: a) una barra o sistema con condiciones de límite isotérmicas, donde los límites izquierdo y derecho de la barra se mantienen a temperatura constante, como se muestra en la figura 3.1;

$$T_\ell(x_\ell, t) = T_{\mathbb{H}}, \quad \text{and} \quad T_s(x_s, t) = T_{\mathbb{C}}, \quad (3.2)$$

donde $T_{\mathbb{H}}(T_{\mathbb{C}})$ es la temperatura en el límite izquierdo (derecho) ubicado en $x = x_\ell(x = x_s)$ y está por encima (debajo) de la temperatura de fusión T_f . b) una barra o sistema con condiciones límite adiabáticas, donde el flujo de calor en cada límite es cero de la siguiente manera:

$$\left. \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right|_{x=x_\ell} = 0, \quad \text{and} \quad \left. \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right|_{x=x_s} = 0. \quad (3.3)$$

En el capítulo previo, se demostró que el movimiento de la interfase se rige por la conservación de la energía y, en base a esto, se obtuvo una relación para la posición de la interfase en el equilibrio

termodinámico. Esta relación se usó para predecir la cantidad de líquido y sólido que queda en la muestra después de largos intervalos de tiempo, y estas predicciones se confirmaron utilizando un esquema de diferencias finitas no clásicas de cuarto orden (NC-FDS) junto con una solución analítica aproximada obtenido del HBIM. Se observó que los resultados obtenidos del NC-FDS y el HBIM coincidían con la posición predicha de la interfase en el equilibrio termodinámico, posición que se obtuvo aplicando la conservación de la energía:

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{\Delta U}{\rho_i L_f} + \xi(0) \quad \text{donde} \quad \Delta U = \rho_\ell C_\ell \int_{x_\ell}^{\xi(0)} (T_\ell(x, 0) - T_f) dx - \rho_s C_s \int_{\xi(0)}^{x_s} (T_f - T_s(x, 0)) dx, \quad (3.4)$$

donde $\xi(0)$ es la posición inicial de la interfase. Las coordenadas $x_\ell(x_s)$ se muestran en la figura 3.1, y representan la posición de los límites izquierdo (derecho) de la barra unidimensional; por lo tanto, la longitud de la barra se puede obtener como $L = x_s - x_\ell$. Como de costumbre, L_f es el calor de fusión latente, $C_\ell(C_s)$ son calores específicos del líquido (sólido), T_f la temperatura de fusión y ρ_i es la densidad de la fase i , que puede ser $\rho_\ell(\rho_s)$, dependiendo de la dirección de la transición de fase. La variación en energía (ΔU definida como $\Delta U = \Delta U_\ell - \Delta U_s$) es igual a la diferencia entre la energía perdida por el líquido y la energía absorbida por la fase sólida. Se expresa como una integral del perfil de temperatura inicial $T_\ell(x, 0)(T_s(x, 0))$ dentro de cada fase, y es igual a la energía utilizada para transformar una masa de fase i sobre una superficie de sección transversal A .

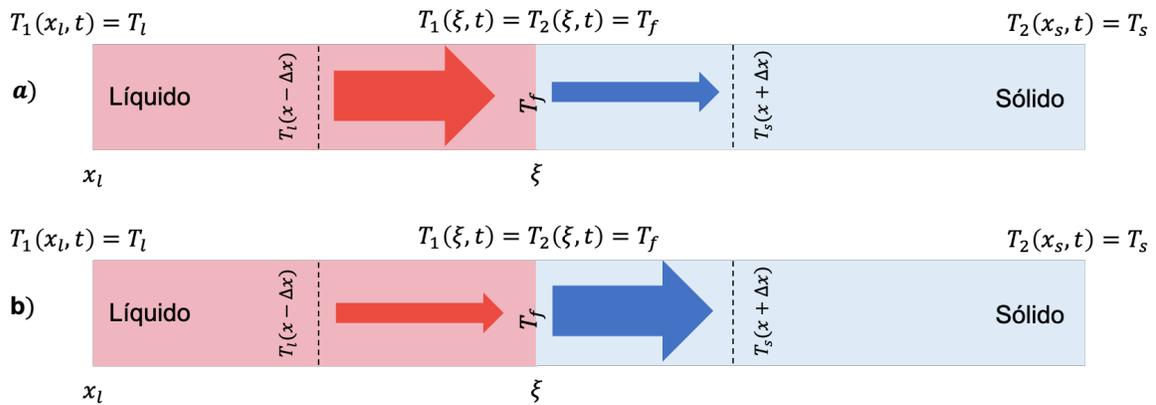


Figura 3.1: Esquemas de la barra unidimensional con dos fases. a) Ejemplo donde la diferencia de flujo de calor provoca la fusión de la fase sólida y, b) ejemplo donde la diferencia de flujo de calor causa la formación de la fase sólida.

En la figura 3.1 se muestra un sistema con una interfase líquido-sólido. Si el sistema está sujeto a condiciones límite adiabáticas, la posición de la interfase en equilibrio termodinámico, ξ_{eq} , se dará por la ecuación (3.4). La posición inicial de la interfase $\xi(0)$ y los perfiles de temperatura

$T_\ell(x, 0)$ y $T_s(x, 0)$, se pueden elegir para que $\xi_{\text{eq}} < \xi(0)$. Esto corresponde a un ejemplo de solidificación, donde $\rho_i = \rho_s$ debe usarse en la ecuación (3.4) para obtener la posición de la interfase en equilibrio termodinámico. Sin embargo, si la interfase está muy cerca de x_ℓ en $t = 0$, la variación en el flujo de calor neto es la siguiente:

$$k_\ell \frac{T_\ell(0, 0) - T_f}{\xi(0)} - k_s \frac{T_f - T_s(0, 0)}{x_s - \xi(0)} > 0, \quad (3.5)$$

Esta variación producirá fusión dentro del dominio del tiempo donde se cumple la condición anterior. Esta condición se ilustra en la figura 3.1 a donde el flujo de calor se indica con flechas gruesas. Por lo tanto, el sistema experimenta fusión en los primeros segundos. Sin embargo, la ecuación (3.4) predice la solidificación para valores de tiempo grandes. Esto sugiere que en algún momento t^* , entre el régimen de tiempo pequeño y el régimen de tiempo asintótico, la interfase cambiará su dirección de movimiento.

El comportamiento mencionado en el ejemplo anterior es causado por las condiciones iniciales elegidas. Por lo tanto, en el dominio del tiempo donde la variación en el flujo de calor a través de la interfase es positiva, es decir, para $t < t^*$, se debe usar ρ_ℓ para obtener el equilibrio térmico en la interfase :

$$\rho_\ell L_f \frac{d\xi}{dt} = -k_\ell \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi} + k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi}, \quad (3.6)$$

donde $k_\ell(k_s)$ es la conductividad térmica líquida (sólida). Para tiempos superiores a t^* , el líquido se transforma en sólido, y ρ_s debe usarse en la ecuación para el equilibrio térmico en la interfase:

$$\rho_s L_f \frac{d\xi}{dt} = -k_\ell \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi} + k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi}. \quad (3.7)$$

Si la densidad, en la ecuación para el equilibrio térmico en la interfase, se cambia de acuerdo con la dirección en la que se lleva a cabo la transición de fase, se encuentra que las soluciones obtenidas con los métodos numéricos y semianalíticos pueden sobreestimar considerablemente la posición de la interfase que pronostica la ecuación (3.4). Esto se observa porque la masa total del sistema no se conserva a medida que tiene lugar la transición de fase.

Los modelos típicos de este problema son inconsistentes con la conservación de masa. Se observan inconsistencias entre las soluciones numérica y semianalítica y los valores pronosticados porque el líquido ocupa más espacio que la fase sólida, debido a su menor densidad. Por lo tanto, una forma de preservar la masa es cambiar la longitud del sistema a medida que se realiza la transición de fase. Esto conducirá a una generalización del problema clásico de Stefan al

proporcionar una ecuación diferencial adicional para la conservación de masa:

$$\rho_\ell A \left(\frac{d\xi}{dt} - \frac{dx_\ell}{dt} \right) + \rho_s A \left(\frac{dx_s}{dt} - \frac{d\xi}{dt} \right) = 0, \quad (3.8)$$

donde $x_\ell(x_s)$ es la posición de la frontera izquierda(derecha) del sistema, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.1.

Como consecuencia de la ecuación (3.8), hay un cambio sutil en la ecuación para el equilibrio térmico en la interfase, que se discutirá a continuación. Si la sustancia experimenta fusión, la interfase se mueve hacia la derecha, como se muestra en la figura 3.1a. Como se ve en esta figura, el flujo de calor en el dominio líquido es mayor que el flujo de calor en la región sólida. Luego, una masa Δm_s , se derretirá en un intervalo de tiempo Δt . La contribución de cada fase a la variación del flujo de calor viene dada por

$$\frac{\Delta Q_\ell}{\Delta t} = k_\ell A \frac{T_\ell(\xi - \Delta x, t) - T_\ell(\xi, t)}{\Delta x} \quad \text{and} \quad \frac{\Delta Q_s}{\Delta t} = k_s A \frac{T_s(\xi, t) - T_s(\xi + \Delta x, t)}{\Delta x}, \quad (3.9)$$

donde $T_\ell(\xi, t) = T_s(\xi, t) = T_f$. Si $\Delta Q_\ell/\Delta t > \Delta Q_s/\Delta t$ (condición de fusión), la variación de flujo de calor a través de la interfase cuando $\Delta t \rightarrow 0$ es como sigue:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_\ell A \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi} + k_s A \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi}. \quad (3.10)$$

Durante este pequeño intervalo de tiempo, una masa Δm_s de sólido se fundirá y ocupará espacio como fase líquida. Por lo tanto, la muestra crecerá de acuerdo con la ecuación (3.8). Cualquiera de los límites se puede mover, por lo que suponiendo primero que $dx_\ell/dt \neq 0$ y $dx_s/dt = 0$, la ecuación (3.8) se simplifica a:

$$\rho_\ell A \left(\frac{d\xi}{dt} - \frac{dx_\ell}{dt} \right) - \rho_s A \frac{d\xi}{dt} = 0. \quad (3.11)$$

La masa del sólido Δm_s , que se transforma en líquido durante el intervalo de tiempo Δt , se calcula utilizando la densidad del líquido, ya que ocupa espacio en su forma líquida. Luego, para pequeños intervalos de tiempo, la cantidad de energía necesaria para derretir una masa Δm_s de sólido es la siguiente:

$$\frac{dQ}{dt} = \rho_\ell L_f A \left(\frac{d\xi}{dt} - \frac{dx_\ell}{dt} \right). \quad (3.12)$$

Esta energía proviene del gradiente de temperatura cerca de la interfase, por lo que la ecuación

para el equilibrio térmico en la interfase en este caso viene dada por

$$L_f \rho_l \left(\frac{d\xi}{dt} - \frac{dx_\ell}{dt} \right) = -k_\ell \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \Big|_{x=\xi} + k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=\xi}. \quad (3.13)$$

Mediante la sustitución de dx_ℓ/dt de la ecuación (3.11) en la expresión anterior, se obtiene la ecuación (3.7). Argumentos similares se aplican cuando la interfase se mueve hacia la izquierda (solidificación), como se muestra esquemáticamente en la figura 3.1b. Aquí, x_ℓ se moverá hacia la derecha ya que el líquido transformado ocupa menos espacio como sólido. En este caso, la variación del flujo de calor a través de la interfase viene dada por

$$\frac{dQ}{dt} = -k_s A \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=\xi} + k_\ell A \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \Big|_{x=\xi}, \quad (3.14)$$

y la masa de líquido transformada en fase sólida es $dm_\ell/dt = -\rho_s A d\xi/dt$. Por lo tanto, incluso si la interfase se mueve hacia la izquierda, el balance térmico en $x = \xi$ es exactamente el mismo que se muestra en la ecuación (3.7). Esto es una consecuencia sólo de la conservación de la masa. En la sección ??, cuando se compara con los valores pronosticados en equilibrio termodinámico, se observa que las soluciones numérica y semianalítica son más consistentes para este modelo general.

Se aplican argumentos similares cuando $x = x_s$ es la frontera móvil. En la fusión o solidificación, la ecuación resultante para el equilibrio térmico en la interfase estará dada por la ecuación (3.6). En este caso, los resultados calculados con los métodos NC-FDS y HBIM también serán consistentes con los valores de equilibrio.

3.2.1. Soluciones Numéricas

En el primer capítulo de este trabajo [64] se describen los métodos NC-FDS y el HBIM utilizados para resolver el modelo que se acaba de analizar, junto con los perfiles de temperatura iniciales utilizados para resolver el problema. En esta sección se proporciona una breve descripción del método NC-FDS generalizado, que se aplica a una malla móvil no homogénea. Sin embargo, este método se analiza brevemente en el capítulo anterior [64].

Un esquema de diferencias finitas no clásico para una malla móvil no homogénea (NC-FDS)

Se utiliza un esquema implícito donde la derivada de tiempo parcial de la temperatura se expresa como una aproximación de primer orden de la diferencia de tiempo hacia atrás:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} \approx \frac{{}^{m,n}T_i - {}^{m,n-1}T_i}{\Delta t}, \quad (3.15)$$

donde Δt representa la duración del intervalo de tiempo. La discretización de la posición x se representa por m , y la discretización del tiempo t está representada por n . Por lo tanto, en esta notación, ${}^{m,n}T_i = T_i(x_m, t_n)$ en la fase i . La generalización del NC-FDS sobre una malla no homogénea se realiza agregando los desarrollos de Taylor para ${}^{m+1,n}T_i$ y ${}^{m-1,n}T_i$ hasta cuarto orden en Δx_i y usando un tamaño de paso de diferente longitud a la derecha como $\Delta x_{R_i} = {}^{m+1,n}x_i - {}^{m,n}x_i$, y a la izquierda como $\Delta x_{L_i} = {}^{m,n}x_i - {}^{m-1,n}x_i$.

En la expresión que resulta de la suma de estos desarrollos de Taylor, aparecen algunos términos con las tercera y cuarta derivadas en x , que pueden expresarse convenientemente en términos de derivadas de segundo orden. La ecuación de calor discretizada se sustituye en cada término con una derivada de segundo orden, y después de la simplificación de la expresión restante, se obtiene el siguiente modelo de 6 puntos:

$$\begin{aligned} & (\gamma_i^{(L)} - \lambda_i^{(L)}) {}^{m-1,n}T_i + \left(2\lambda_i + \frac{5}{6}\right) {}^{m,n}T_i + (\gamma_i^{(R)} - \lambda_i^{(R)}) {}^{m+1,n}T_i = \\ & \gamma_i^{(L)} {}^{m-1,n-1}T_i + \frac{5}{6} {}^{m,n-1}T_i + \gamma_i^{(R)} {}^{m+1,n-1}T_i, \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde se definieron las siguientes cantidades

$$\lambda_i = \frac{\alpha_i \Delta t}{\Delta x_{R_i} \Delta x_{L_i}}, \quad \lambda_i^{(L)} = \frac{2\alpha_i \Delta t}{\Delta x_{L_i} (\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})}, \quad \lambda_i^{(R)} = \frac{2\alpha_i \Delta t}{\Delta x_{R_i} (\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})},$$

y

$$\gamma_i^{(L)} = \frac{2\Delta x_{L_i} - \Delta x_{R_i}}{6(\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})}, \quad \gamma_i^{(R)} = \frac{2\Delta x_{R_i} - \Delta x_{L_i}}{6(\Delta x_{R_i} + \Delta x_{L_i})}.$$

La aproximación de cuarto orden de las derivadas que aparecen en la ecuación (3.3) para condiciones límite adiabáticas y en el equilibrio térmico en la interfase, ecuaciones (3.6) y (3.7), viene dada por

$${}^{m,n}T_s^{(1)} = \frac{1}{12\Delta x_{R_s}} \left(-25 {}^{m,n}T_s + 48 {}^{m+1,n}T_s - 36 {}^{m+2,n}T_s + 16 {}^{m+3,n}T_s - 3 {}^{m+4,n}T_s \right), \quad (3.17)$$

y

$${}^{m,n}T_\ell^{(1)} = \frac{1}{12\Delta x_{L_\ell}} (25 {}^{m,n}T_\ell - 48 {}^{m-1,n}T_\ell + 36 {}^{m-2,n}T_\ell - 16 {}^{m-3,n}T_\ell + 3 {}^{m-4,n}T_\ell). \quad (3.18)$$

Estas aproximaciones de cuarto orden de la primera derivada que aparece en el balance térmico en la interfase se utilizan para obtener una estimación de la posición de la interfase. La posición estimada de la interfase en el tiempo $t + \Delta t$, que se escribe en esta notación como ${}^{n+1}\xi$, se usa para calcular la posición de la frontera móvil utilizando la conservación de masa. Para todos los cálculos realizados con el método NC-FDS, la conservación de la masa se impone de la siguiente manera:

$$\rho_\ell (\xi(t) - x_\ell(t)) + \rho_s (x_s(t) - \xi(t)) = \rho_\ell (\xi(t + \Delta t) - x_\ell(t + \Delta t)) + \rho_s (x_s(t + \Delta t) - \xi(t + \Delta t)). \quad (3.19)$$

Por lo tanto, si x_ℓ es el límite móvil, su nueva posición se calcula como sigue:

$${}^{n+1}x_\ell = {}^n x_\ell - \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} - 1 \right) ({}^{n+1}\xi - {}^n \xi), \quad (3.20)$$

Si x_s es el límite dependiente del tiempo, de acuerdo con la conservación de la masa, la ecuación de movimiento discretizada está dada por

$${}^{n+1}x_s = {}^n x_s + \left(1 - \frac{\rho_\ell}{\rho_s} \right) ({}^{n+1}\xi - {}^n \xi). \quad (3.21)$$

Solución analítica aproximada

Este método está basado en el método original HBIM de Goodman, donde se supone que los perfiles de temperatura son funciones parabólicas en la posición. Sin embargo, también es posible considerar polinomios de orden superior [64]. La solución analítica aproximada descrita en los capítulos previos se extiende al modelo presentado en este capítulo, donde los perfiles de temperatura están dados por

$$T_\ell(x, t) = a_\ell (\xi - x) + b_\ell (\xi - x)^2 + T_f, \quad \text{con } x_\ell \leq x \leq \xi, \quad (3.22)$$

para la fase líquida y

$$T_s(x, t) = a_s (x - \xi) + b_s (x - \xi)^2 + T_f, \quad \text{con } \xi \leq x \leq x_s \quad (3.23)$$

para la fase sólida, donde $a_\ell(a_s)$ y $b_\ell(b_s)$ son funciones de tiempo que pertenecen al perfil de temperatura en la fase líquida (sólida). El valor de estas funciones en $t = 0$ s se puede determinar a partir de las condiciones de contorno dadas por la ecuación (3.2) para condiciones de límite isotérmicas o ecuación (3.3), para condiciones de límite adiabáticas.

El comportamiento temporal de la interfase se obtiene sustituyendo estos perfiles en la ecuación por el equilibrio térmico en la interfase. Si x_ℓ es el límite dependiente del tiempo y x_s es constante, los perfiles de temperatura deben sustituirse en la ecuación (3.7). La ecuación resultante es una ecuación diferencial ordinaria en el tiempo (EDO) para ξ . De manera similar, si x_ℓ es constante y x_s depende del tiempo, la ecuación diferencial ordinaria resultante se puede obtener sustituyendo los perfiles de temperatura en la ecuación (3.6). Además, la conservación en masa se impone mediante el uso de la ecuación (3.8), que ya es otra ecuación diferencial ordinaria en el tiempo. Si x_s es constante, la conservación de masa se reduce a la ecuación (3.11). Si x_ℓ se mantiene constante, la ecuación (3.8) se reduce de la siguiente manera:

$$\rho_\ell A \frac{d\xi}{dt} + \rho_s A \left(\frac{dx_s}{dt} - \frac{d\xi}{dt} \right) = 0. \quad (3.24)$$

Finalmente, los perfiles de temperatura dados por las ecuaciones (3.22) y (3.23) deben sustituirse en la ecuación de difusión para cada fase, ecuación (3.1), y promediar la variable de posición, integrando las ecuaciones resultantes de $x = x_\ell$ a $x = \xi$ en la fase líquida y de $x = \xi$ to $x = x_s$ en la fase sólida. Las dos ecuaciones obtenidas de este proceso, junto con el balance térmico en la interfase, la ecuación (3.6) o (3.7) y la conservación de masa, ecuación (3.11) o (3.24), constituyen un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo, que se resuelven para la posición de la interfase, el perfil de temperatura en cada fase y la posición del límite dependiente del tiempo x_ℓ o x_s .

3.3. Resultados y Discusión

En esta sección, se obtiene una expresión general para el límite de tiempo asintótico de la posición de la interfase en un sistema con condiciones límite isotérmicas. Los límites izquierdo y derecho se mantienen a temperatura constante $T_\ell(x_\ell, t) = T_H$ y $T_s(x_s, t) = T_C$ debido a un baño de calor y un depósito frío, como se muestra en la figura 3.1. La interfase se moverá a una posición ξ_{lim} donde la variación en el flujo de calor llegue a ser cero:

$$k_\ell A \frac{T_H - T_f}{\xi_{\text{lim}} - x_{l_{\text{lim}}}} = k_s A \frac{T_f - T_C}{x_s - \xi_{\text{lim}}}, \quad (3.25)$$

donde $x_{\ell_{\text{lim}}}$ es la posición de la frontera izquierda en este límite (se supone que la otra frontera está fija en el tiempo). La conservación en masa se puede aplicar de la siguiente manera:

$$\rho_{\ell} A (\xi_{\text{lim}} - x_{\ell_{\text{lim}}}) + \rho_s A (x_s - \xi_{\text{lim}}) = \rho_{\ell} A (\xi(0) - x_{\ell}(0)) + \rho_s A (x_s - \xi(0)), \quad (3.26)$$

donde el lado izquierdo es la masa total para valores de tiempo grandes y el lado derecho es la masa total en $t = 0$. El valor de ξ_{lim} se puede obtener de las dos últimas ecuaciones de la siguiente manera:

$$\xi_{\text{lim}} = \frac{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) x_s + k_s (T_f - T_{\text{C}}) \left(\rho_{\ell} x_{\ell}(0) + (\rho_s - \rho_{\ell}) \xi(0) \right)}{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}})}. \quad (3.27)$$

En la ecuación anterior, la dependencia del tiempo se muestra explícitamente en la frontera móvil, $x_{\ell}(0)$, mientras que x_s es constante.

La longitud del sistema, $L_{\text{lim}} = x_s - x_{\ell_{\text{lim}}}$, se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$L_{\text{lim}} = \frac{\left(k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + k_s (T_f - T_{\text{C}}) \right) \left(\rho_s x_s - \rho_{\ell} x_{\ell}(0) - (\rho_s - \rho_{\ell}) \xi(0) \right)}{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}})}. \quad (3.28)$$

Si en cambio, x_s es el límite dependiente del tiempo, la posición de la interfase en el límite de tiempo asintótico se puede obtener de la siguiente manera:

$$\xi_{\text{lim}} = \frac{\rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}}) x_l + k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) \left(\rho_s x_s(0) - (\rho_s - \rho_{\ell}) \xi(0) \right)}{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}})}. \quad (3.29)$$

Las ecuaciones (3.27) y (3.29) predicen una posición diferente en este límite porque estas ecuaciones predicen la coordenada de la interfase en relación con el marco de referencia elegido. Sin embargo, la longitud de la muestra no debe depender del marco de referencia, lo que significa que la ecuación (3.28) es válida, independientemente de qué límite se pueda mover libremente. Usando la conservación de masa y la ecuación (3.29), es sencillo mostrar que la ecuación (3.28) todavía se cumple cuando x_s es la frontera dependiente del tiempo. Las expresiones resultantes que aparecen en las ecuaciones (3.27) y (3.29) son una generalización de los resultados presentados en [57] y [64], donde el tamaño de la muestra era constante en el tiempo y se encontró que

la posición de la interfase en el límite estaba dado por

$$\xi_{\text{lim}} = \frac{k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f)}{k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + k_s (T_f - T_{\text{C}})} L. \quad (3.30)$$

Si las densidades en cada medio son iguales, lo que se puede hacer estableciendo $\rho_{\ell} = \rho_s$ en las ecuaciones (3.27) y (3.29), y $x_{\ell} = 0$, la ecuación (3.30) se recupera. En [57], la ecuación (3.30) representa el componente de estado estable de la solución para un sistema con condiciones de frontera que son periódicas en el tiempo. Es la misma expresión que se encuentra en [64], donde este resultado se utiliza para diseñar casos en los que se ilustra el poder predictivo de la ecuación (3.30) para un sistema con condiciones de frontera isotérmicas.

El comportamiento en el tiempo de la interfase se describe mejor en términos de la masa porque esta cantidad física no debe depender del marco de referencia elegido. Por lo tanto, se puede demostrar que las masas líquidas y sólidas se comportan asintóticamente como

$$\begin{aligned} m_{\ell_{\text{lim}}} &= \left(\frac{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) M}{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}})} \right) y \\ m_{s_{\text{lim}}} &= \left(\frac{\rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}}) M}{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\text{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\text{C}})} \right), \end{aligned} \quad (3.31)$$

donde M es la masa total del sistema. Las ecuaciones (3.31) se obtienen, si x_{ℓ} o si x_s se eligen como la frontera móvil.

Para todos los ejemplos discutidos a continuación, las variables termodinámicas se toman de [82], todas las cantidades se calculan usando el sistema de unidades mks, y los valores de masa se obtienen de una barra con una unidad cuadrada de sección transversal.

En la figura 3.2, se muestra la dinámica de la interfase para aluminio. Los límites izquierdo (derecho) se mantienen en 1100 K (820 K), y el punto de fusión del aluminio se toma como $T_f = 933.52\text{K}$. La longitud inicial del sistema es $L(0) = 1\text{m}$, y la posición inicial se elige como $\xi(0\text{s}) = 0.80\text{m}$ para que sólo se observe la formación de la fase sólida. Los resultados de este ejemplo se ilustran en la figura 3.2, donde el comportamiento temporal del límite derecho e izquierdo de la muestra se calcula utilizando la conservación de masa.

La figura 3.2a muestra en líneas continuas la solución calculada con los métodos numérico y semianalítico moviendo el límite derecho x_s , junto con la posición de la interfase asintótica según la ecuación (3.29). El resultado obtenido al mover el límite izquierdo x_{ℓ} , junto con el límite de tiempo asintótico según la ecuación (3.27), se muestra en líneas de puntos. En la figura 3.2b, también se muestra el comportamiento del tiempo resultante de L y su límite asintótico

correspondiente. Se observa que en ambos casos, el comportamiento del tiempo de L es el mismo y ambos tienen el mismo límite de tiempo asintótico como lo predice la ecuación (3.28).

Finalmente, en las figuras 3.2c, 3.2d y 3.2e, se muestran la masa total de la muestra M y la masa de las fases líquida y sólida obtenida de los métodos NC-FDS y HBIM, junto con los valores asintóticos correspondientes de la ecuación (3.31). Como se observó, la evolución temporal de las masas líquida y sólida no depende del límite elegido para moverse y tiene el mismo límite de tiempo asintótico como lo predice la ecuación (3.31).

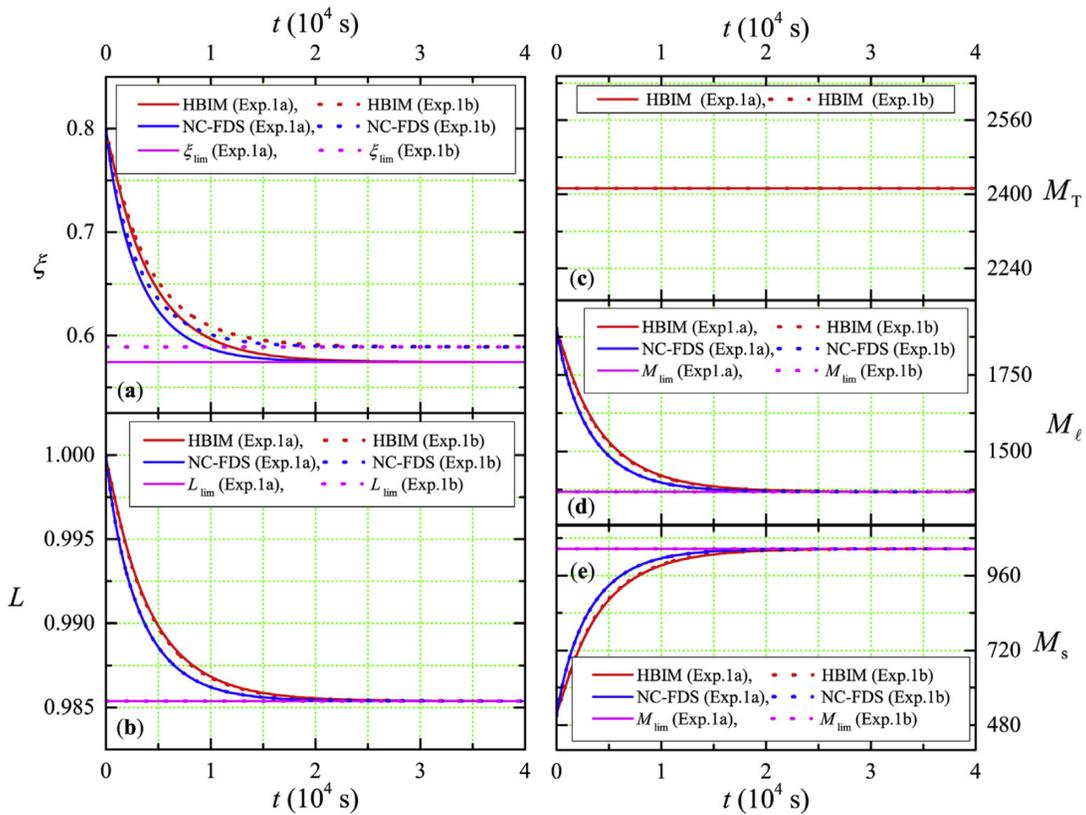


Figura 3.2: Soluciones NC-FDS, HBIM y los valores asintóticos correspondientes para a) posición de la interfase, b) L , c) masa total, d) masa en fase líquida, y e) masa en fase sólida. El experimento 1a se muestra en líneas continuas, donde el límite dependiente del tiempo es x_s , y el experimento 1b se muestra en líneas punteadas, donde el límite dependiente del tiempo es x_ℓ .

La fusión del sólido se puede observar cambiando sólo la posición inicial de la interfase del ejemplo anterior. Esto se muestra en la figura 3.3, donde la posición inicial de la interfase es $\xi(0s) = 0.20m$, mientras que todas las variables restantes tienen los mismos valores que en la figura (3.2). En este ejemplo, los resultados numérico y semianalítico obtenidos al mover la frontera izquierda y el límite de tiempo asintótico correspondiente para la posición de la interfase

según la ecuación (3.27) y los límites asintóticos según las ecuaciones (3.28) y (3.31) aparecen con líneas continuas. Los resultados obtenidos moviendo la frontera derecha y los límites de tiempo asintóticos correspondientes para la posición de la interfase según la ecuación (3.29) y la longitud del sistema y las masas líquidas y sólidas según las ecuaciones (3.28) y (3.31) se muestran en líneas punteadas.

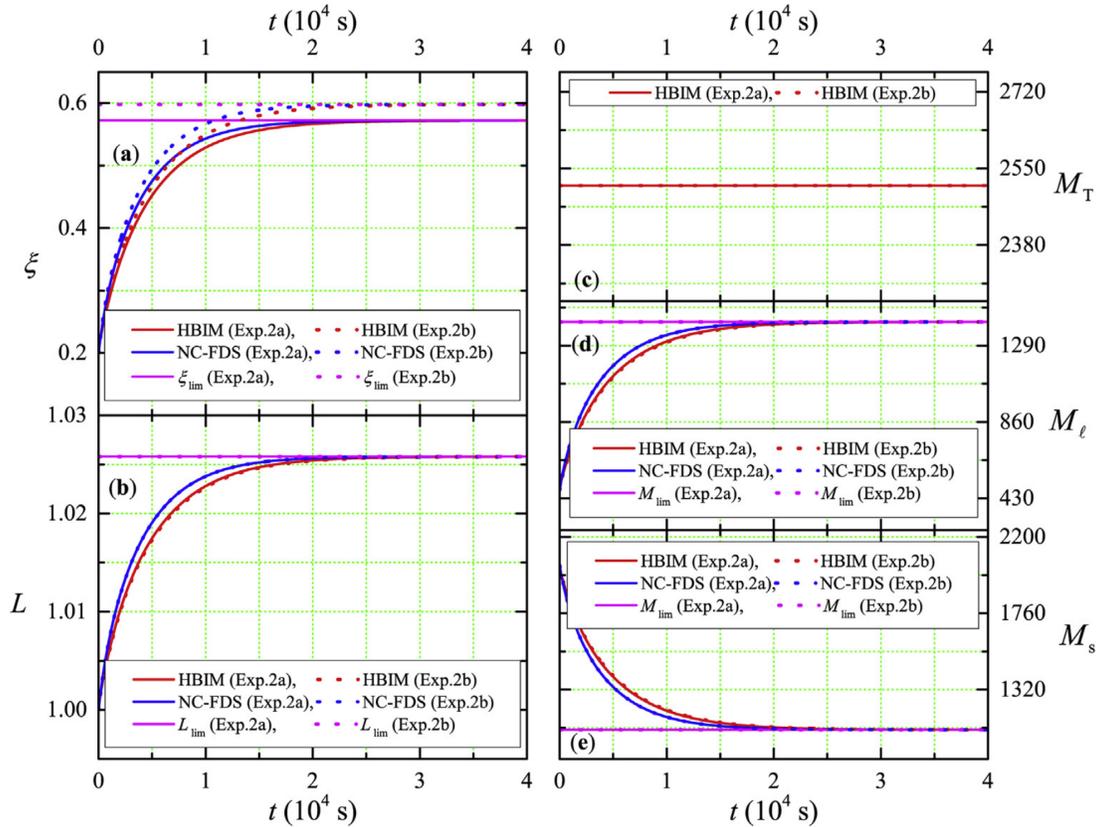


Figura 3.3: El experimento 2a muestra en líneas continuas las soluciones NC-FDS, HBIM y los valores asintóticos correspondientes de las ecuaciones (3.27), (3.28) y (3.31) para la posición de la interfase, el tamaño de la muestra y la masa cuando se permite mover la frontera izquierda. En líneas punteadas, el experimento 2b muestra las soluciones numérica y semianalítica y los valores asintóticos correspondientes, de acuerdo con las ecuaciones (3.28), (3.29), y (3.31), cuando la frontera derecha se mueve en el tiempo.

Para este tipo de condiciones de frontera, se encuentra en [57] y [64] que la temperatura a lo largo de toda la muestra tiene una expresión asintótica exacta para un sistema con longitud constante. Se puede obtener el perfil de temperatura para valores de tiempo grandes, no solo porque la variación del flujo de calor es cero en la interfase, sino también porque el flujo de calor neto desaparece en cualquier punto dentro de la muestra. Esto significa que el perfil de temperatura asintótica, que se encuentra en [57] y [64] para el caso particular de un sistema con longitud

constante, también tiene una forma más general cuando se tiene en cuenta la conservación de la masa. Dado que el flujo de calor neto en cualquier punto dentro de las fases líquida y sólida es cero, la siguiente ecuación debe cumplirse en cualquier posición a lo largo del dominio líquido:

$$\frac{T_{\mathbb{H}} - T_{\ell}^{\text{lim}}(x)}{x - x_{\ell_{\text{lim}}}} = \frac{T_{\ell}^{\text{lim}}(x) - T_f}{\xi_{\text{lim}} - x} \text{ for } x_{\ell_{\text{lim}}} < x < \xi_{\text{lim}}, \quad (3.32)$$

donde $T_{\ell}^{\text{lim}}(x)$ es el perfil de temperatura dentro del líquido, en el límite de tiempo asintótico. Del mismo modo, la siguiente ecuación debe cumplirse para la fase sólida:

$$\frac{T_f - T_s^{\text{lim}}(x)}{x - \xi_{\text{lim}}} = \frac{T_s^{\text{lim}}(x) - T_{\mathbb{C}}}{x_s - x} \text{ for } \xi_{\text{lim}} < x < x_s, \quad (3.33)$$

con $T_s^{\text{lim}}(x)$ siendo el perfil de temperatura dentro de la fase sólida en este límite. Resolviendo para $T_{\ell}^{\text{lim}}(x)$ y $T_s^{\text{lim}}(x)$ de las ecuaciones anteriores y usando la ecuación (3.27), que se obtiene cuando se permite mover la frontera izquierda, se puede obtener una expresión general para el perfil de temperatura en el límite asintótico para la fase líquida como sigue:

$$T_{\ell}^{\text{lim}}(x) = T_f + \frac{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\mathbb{H}} - T_f) (x_s - x) + k_s (T_f - T_{\mathbb{C}}) \left(\rho_s (\xi(0) - x) - \rho_{\ell} (\xi(0) - x_{\ell}(0)) \right)}{k_{\ell} M} \quad (3.34)$$

y en la fase sólida:

$$T_s^{\text{lim}}(x) = T_{\mathbb{C}} + \frac{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\mathbb{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\mathbb{C}})}{k_s M} (x_s - x). \quad (3.35)$$

De la misma forma, para un sistema con longitud constante, los perfiles de temperatura asintóticos encontrados en [57] y [64], pueden obtenerse al sustituir ξ_{lim} de la ecuación (3.30), en las ecuaciones (3.32) y (3.33).

Si se permite mover la frontera derecha y se fija la otra frontera, se puede obtener el perfil de temperatura asintótico utilizando la posición de la interfase de la ecuación (3.29). Por lo tanto, el perfil de temperatura dentro de la fase líquida viene dado por

$$T_{\ell}^{\text{lim}}(x) = T_{\mathbb{H}} - \frac{\rho_{\ell} k_{\ell} (T_{\mathbb{H}} - T_f) + \rho_s k_s (T_f - T_{\mathbb{C}})}{k_{\ell} M} (x - x_{\ell}), \quad (3.36)$$

Para la fase sólida se obtiene

$$T_s^{\text{lim}}(x) = T_f - \frac{\rho_s k_s (T_f - T_C) (x - x_\ell) + k_\ell (T_H - T_f) \left(\rho_\ell (x - \xi(0)) - \rho_s (x_s(0) - \xi(0)) \right)}{k_s M}. \quad (3.37)$$

Las ecuaciones (3.34) y (3.35) predicen un perfil de temperatura diferente al obtenido utilizando las ecuaciones (3.36) y (3.37) porque estas expresiones dependen del marco de referencia. En la figura 3.4, la evolución temporal de los perfiles de temperatura $T_\ell(x, t)$ y $T_s(x, t)$ se ilustra para un sistema donde x_ℓ se mueve en el tiempo y x_s es constante. Las condiciones iniciales utilizadas para construir esta figura se obtienen del ejemplo que se muestra en la figura 3.3. El perfil de temperatura asintótica, calculado a partir de las ecuaciones (3.34) y (3.35), se muestra y compara con la solución semianalítica obtenida del HBIM. El acuerdo entre el HBIM y las ecuaciones (3.34)-(3.35) muestran que estas soluciones son consistentes con el comportamiento físico predicho y proporcionan expresiones analíticas exactas que describen la dinámica de la transición de fase en el límite de tiempo asintótico.

Cuando se cambia la naturaleza de las condiciones de contorno, el comportamiento temporal de la interfase es completamente diferente. Si el sistema está aislado térmicamente, hay casos en los que se pueden elegir las condiciones iniciales (posición de la interfase y perfiles de temperatura) para que la posición de la interfase cambie su dirección de movimiento en algún momento t^* , como se describe en la sección 3.2. Suponiendo primero que después de largos intervalos de tiempo, parte del sólido se transformará en fase líquida, los valores de todas las variables dinámicas en equilibrio termodinámico, se obtendrán mediante el uso de la conservación de la energía y la conservación de la masa. Los valores de equilibrio para ξ_{eq} y $x_{\ell_{\text{eq}}}$, donde x_ℓ se elige como frontera dependiente del tiempo, están dados por:

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{\Delta U}{\rho_s L_f} + \xi(0) \quad \text{y} \quad x_{\ell_{\text{eq}}} = \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_\ell} \right) \frac{\Delta U}{L_f} + x_\ell(0). \quad (3.38)$$

La única diferencia con la ecuación (3.4) es la densidad que se usa para calcular el valor de equilibrio. El uso de la densidad de la fase sólida para obtener la posición de la interfase en el equilibrio termodinámico podría ser contradictorio, porque para valores de tiempo grandes, el sólido fundido ocupa espacio en su forma líquida. Sin embargo, la densidad que se usa en la ecuación (3.38) para ξ_{eq} es una consecuencia de la conservación de la masa y de elegir x_ℓ como la frontera móvil. De la ecuación (3.38), la longitud del sistema en equilibrio termodinámico se

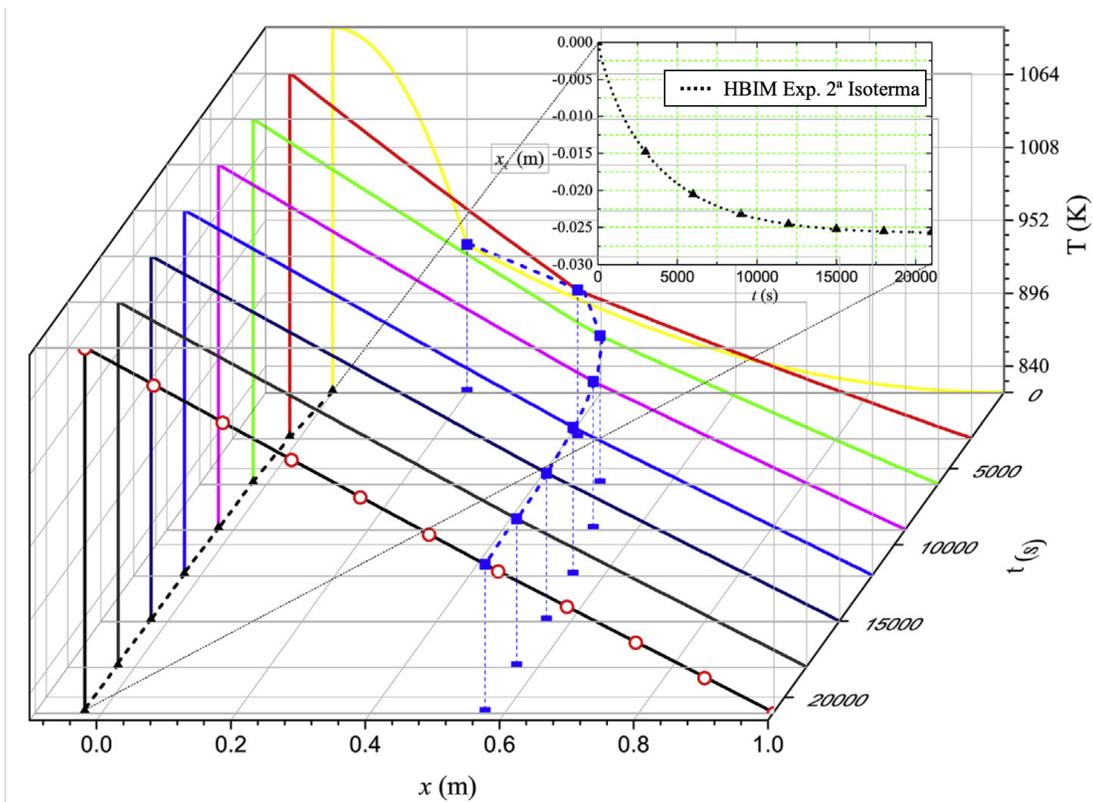


Figura 3.4: Perfiles de temperatura a diferentes valores de tiempo, calculados para el experimento 2a (ilustrado en la figura 3.3) con el método semianalítico (HBIM). El comportamiento asintótico correspondiente según las ecuaciones (3.34) y (3.35) se muestra en círculos blancos. La interfase y las posiciones de la frontera izquierdas también se muestran en cuadrados azules y triángulos negros, respectivamente. Para una mejor apreciación, el recuadro muestra la evolución temporal de la frontera izquierda en el dominio $x_{lim} < x < 0$.

puede encontrar de la siguiente manera:

$$L_{\text{eq}} = x_s - x_\ell(0) + \left(\frac{1}{\rho_\ell} - \frac{1}{\rho_s} \right) \frac{\Delta U}{L_f}. \quad (3.39)$$

Si se elige x_s como frontera móvil y x_ℓ se mantiene constante, ξ_{eq} y $x_{s\text{eq}}$ están dadas por

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{\Delta U}{\rho_\ell L_f} + \xi(0) \quad \text{y} \quad x_{s\text{eq}} = x_s(0) + \left(\frac{1}{\rho_\ell} - \frac{1}{\rho_s} \right) \frac{\Delta U}{L_f}, \quad (3.40)$$

que es diferente al valor predicho por la ecuación (3.38) simplemente porque ξ es una cantidad que depende del marco de referencia. Se puede ver en la ecuación (3.40) que la expresión para L_{eq} que aparece en la ecuación (3.39) se recupera, como debe ser, dado que L no depende del marco de referencia. Si se espera la formación de la fase sólida después de que el sistema alcance el equilibrio termodinámico, la situación puede analizarse de manera similar. La muestra disminuirá de tamaño de acuerdo con la ecuación (3.39), y ξ_{eq} seguirá cumpliendo las ecuaciones (3.38) y (3.40), dependiendo de qué frontera se mueva. Finalmente, la masa de cada fase se puede obtener de la siguiente forma:

$$m_{\ell\text{eq}} = \rho_\ell (\xi(0) - x_\ell(0)) + \frac{\Delta U}{L_f} \quad \text{y} \quad m_{s\text{eq}} = \rho_s (x_s(0) - \xi(0)) - \frac{\Delta U}{L_f}. \quad (3.41)$$

En la figura 3.5, se muestra un ejemplo de solidificación para una varilla de aluminio de longitud constante ($L = 1\text{m}$), donde se eligieron el perfil de temperatura inicial y la posición de la interfase para observar la fusión dentro del régimen de tiempo pequeño y la solidificación a medida que el sistema se acerca al equilibrio termodinámico. La temperatura inicial del límite izquierdo (derecho) y la posición inicial de la interfase son $T_\ell(0,0) = 1170\text{K}$ ($T_s(x_s,0) = 820.25\text{K}$) y $\xi(0) = 0.20\text{m}$, respectivamente. El aspecto más interesante de la figura 3.5 es que ambos métodos sobrestiman considerablemente el valor de ξ_{eq} obtenido de la ecuación (3.4). La masa de las fases líquida y sólida en equilibrio termodinámico se puede calcular utilizando la ecuación (3.4), cuando la longitud del sistema es constante, como sigue:

$$m_{\ell\text{eq}} = \rho_\ell \left(\frac{\Delta U}{\rho_i L_f} + \xi(0) \right) \quad \text{y} \quad m_{s\text{eq}} = \rho_s \left(L - \frac{\Delta U}{\rho_i L_f} - \xi(0) \right), \quad (3.42)$$

y la masa total cambiará en el tiempo, aproximándose asintóticamente a

$$M_{\text{eq}} = (\rho_\ell - \rho_s) \left(\frac{\Delta U}{\rho_i L_f} \right) + M(0), \quad (3.43)$$

donde $M(0)$ es la masa inicial del sistema, $M(0) = \rho_\ell \xi(0) + \rho_s (L - \xi(0))$.

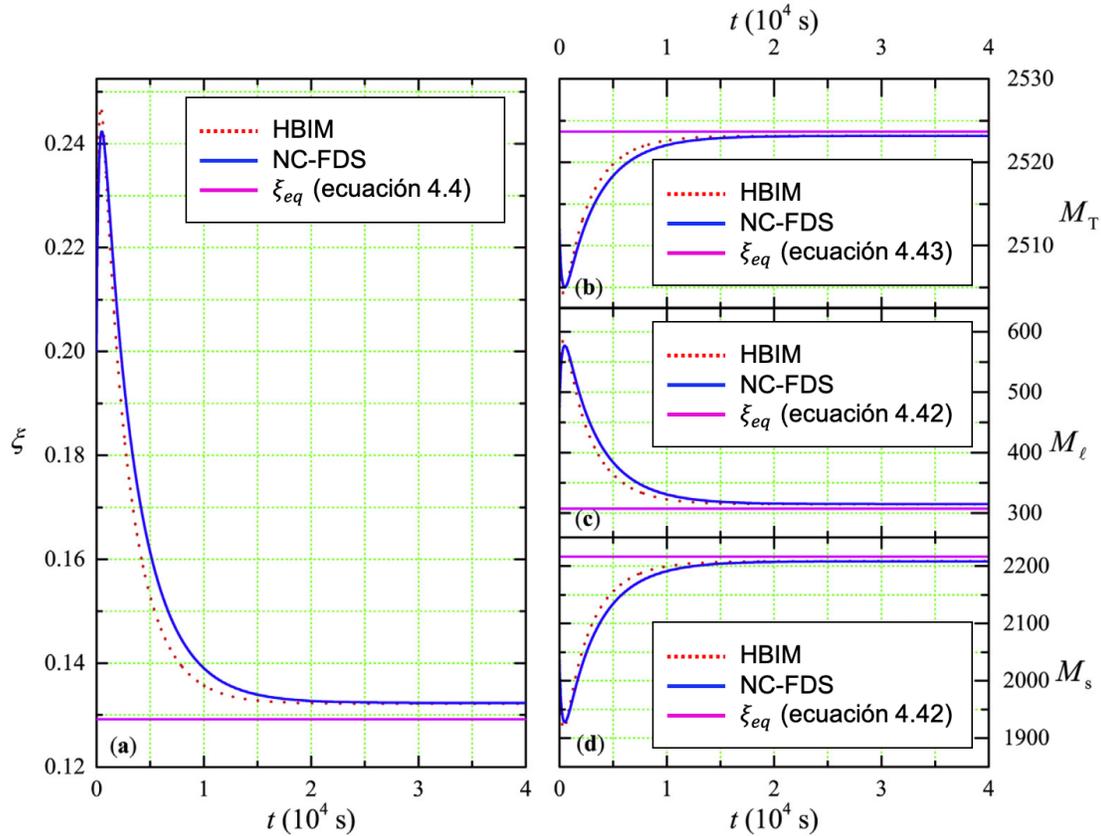


Figura 3.5: Soluciones NC-FDS y HBIM para a) posición de la interfase, b) masa total, c) masa líquida y d) masa sólida. También se muestra una comparación con los valores correspondientes en equilibrio termodinámico, de acuerdo con las ecuaciones (3.4), (3.42) and (3.43). La posición de la interfase y la masa de cada fase, calculada con NC-FDS y HBIM, se desvían significativamente de los valores de equilibrio.

Al usar el modelo de masa constante, las inconsistencias que se muestran en la figura 3.5 se pueden corregir. Los resultados obtenidos con los métodos numérico y semianalítico se muestran en la figura 3.6. El experimento 1a en esta figura, muestra en líneas continuas las soluciones obtenidas suponiendo que x_s se mueve en el tiempo y x_ℓ es constante. El experimento 1b muestra en líneas punteadas las soluciones calculadas suponiendo que x_s es constante y x_ℓ se mueve en el tiempo. En la figura 3.6a, el valor calculado de ξ , etiquetado como experimento 1a y mostrado en líneas continuas, se aproxima a la posición de equilibrio dada por la ecuación (3.40). El resultado para ξ , etiquetado como experimento 1b y mostrado en líneas punteadas, se acerca a la posición de equilibrio predicha por la ecuación (3.38), cuando x_ℓ se mueve en el tiempo y x_s es constante. En ambos experimentos, los resultados obtenidos con los métodos HBIM y NC-

FDS se aproximan a los valores asintóticos con menos error que el observado para un sistema con longitud constante. El error entre estos resultados y ξ_{eq} disminuye significativamente en comparación con el error observado en la figura 3.5. Las figuras 3.6b, 3.6c, 3.6d, y 3.6e muestran la evolución del tiempo para la longitud del sistema, la masa total, masa del líquido y masa del sólido, respectivamente. En cada experimento, la evolución temporal obtenida para estas variables es la misma, dado que no deberían depender del marco de referencia y acercarse a los mismos valores de equilibrio dados por las ecuaciones (3.39) y (3.41). Los errores entre los valores de equilibrio para las masas líquidas y sólidas y las estimaciones numéricas también disminuyen significativamente al usar el modelo mejorado.

Los errores porcentuales correspondientes al experimento 1a se muestran en la tabla 3.1, donde las soluciones numéricas y semianalíticas en $t = 4 \times 10^4$ s se comparan con los valores de equilibrio exactos obtenidos de la ecuación (3.40) para la posición de la interfase y de la ecuación (3.41) para las masas líquida y sólida. En la tabla 3.1, también se muestran los valores de equilibrio obtenidos del ejemplo que se muestra en la figura 3.5. Los errores porcentuales para la posición de la interfase y las masas líquidas y sólidas se obtienen comparando los valores de equilibrio exactos de las ecuaciones (3.4) y (3.42) con los valores numérico y semianalítico calculados en $t = 4 \times 10^4$ s, para un sistema con longitud constante. En el caso de las soluciones HBIM, se puede observar que los errores obtenidos con el modelo de masa constante en el experimento 1a son aproximadamente 10^3 órdenes de magnitud más pequeños que los errores relativos observados para el sistema con longitud constante. Aún más, se observa que los errores relativos calculados con las soluciones NC-FDS son de 6 a 7 veces más pequeños para el experimento 1a, en comparación con los errores calculados para el sistema con longitud constante. Los errores relativos obtenidos para el experimento 1b también se muestran en la tabla 3.1. En este experimento numérico, donde x_ℓ es libre de moverse, los errores relativos se obtienen utilizando los valores de equilibrio de la ecuación (3.38) para la posición de la interfase, y la ecuación (3.41) para las masas líquidas y sólidas. En este caso, sin embargo, la mejora es menos drástica, y los errores relativos calculados a partir de los valores de HBIM del experimento 1b disminuyen como máximo en un factor de 3 y en un factor de 2 para el NC-FDS, en comparación con los errores para el sistema con longitud constante.

El último ejemplo se muestra en las figuras 3.7 y 3.8. Las temperaturas iniciales en el límite izquierdo (derecho) y la posición inicial de la interfase son $T_\ell(0, 0) = 1000\text{K}$ ($T_s(x_s, 0) = 820.25\text{K}$) y $\xi(0) = 0.80\text{m}$, respectivamente. Al colocar más fase líquida que sólida dentro del sistema, hay más energía interna disponible, por lo que se espera una fusión general de acuerdo con la ecuación (3.4). La situación para un sistema de longitud constante se muestra en la figura 3.7, donde las soluciones numéricas y semianalíticas sobrestiman significativamente los valores

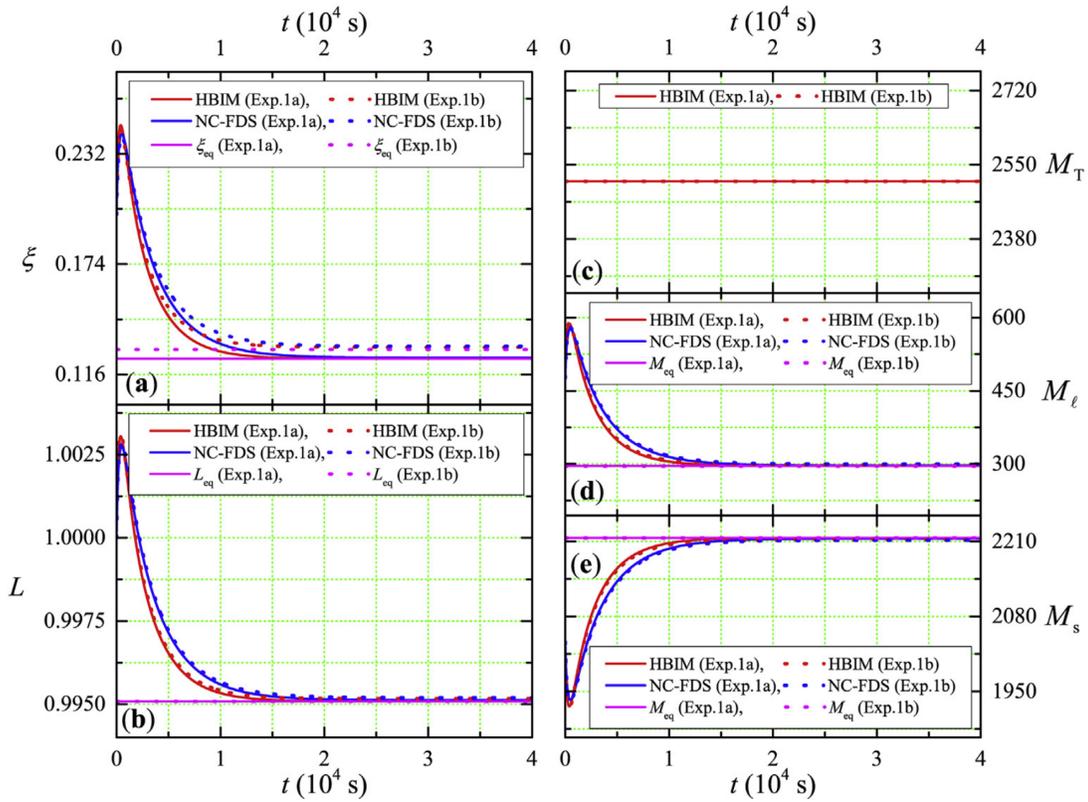


Figura 3.6: Evolución en el tiempo para a) posición de la interfase, b) longitud de la muestra, c) masa total y d) masas del líquido y e) masas del sólido, correspondientes al ejemplo que se muestra en la figura 3.5. El experimento 3a se muestra en líneas continuas y corresponde al caso donde x_s depende del tiempo y x_ℓ es constante. El experimento 3b se muestra en líneas punteadas y corresponde a un sistema donde x_s es constante y x_ℓ se mueve en el tiempo.

Tabla 3.1: Diferencia relativa porcentual entre los valores calculados con el HBIM y el NC-FDS en $t = 1 \times 10^4$ s, y los valores exactos en equilibrio termodinámico obtenidos del ejemplo que se muestra en las figuras reffig:fig4 and 3.6. El porcentaje de diferencias relativas se calculó como $|(Y_{\text{eq}}^T - Y_{\text{eq}}^{\text{num}})/Y_{\text{eq}}^T| \times 100 \%$.

Modelo	ξ_{Seq}^T	$\xi_{\text{Seq}}^{\text{HBIM}}$	$\xi_{\text{Seq}}^{\text{NC-FDS}}$	Error HBIM	Error NC-FDS
	m	m	m	%	%
Longitud constante	0.1291476	0.1321939	0.1323440	2.3587978	2.4749976
Masa constante Exp. 1a	0.1242355	0.1242381	0.1247941	0.0020928	0.4496299
Masa constante Exp. 1b	0.1291476	0.1303094	0.1307288	0.8995909	1.2243356
	$m_{\ell_{\text{eq}}}^T$	$m_{\ell_{\text{eq}}}^{\text{HBIM}}$	$m_{\ell_{\text{eq}}}^{\text{NC-FDS}}$	Rror HBIM	Error NC-FDS
	kg	kg	kg	%	%
Longitud constante	307.37122	314.62159	314.97874	2.3588318	2.4750268
Masa constante Exp. 1a	295.68057	295.68672	297.01000	0.0020799	0.4496170
Masa constante Exp. 1b	295.68057	298.63754	299.70472	1.0000560	1.3609788
	$m_{s_{\text{eq}}}^T$	$m_{s_{\text{eq}}}^{\text{HBIM}}$	$m_{s_{\text{eq}}}^{\text{NC-FDS}}$	Error HBIM	Error NC-FDS
	kg	kg	kg	%	%
Longitud constante	2216.3194	2208.5664	2208.1845	0.3498142	0.3670455
Masa constante Exp. 1a	2216.3194	2216.3133	2214.9900	0.0002752	0.0599823
Masa constante Exp. 1b	2216.3194	2213.3625	2212.2953	0.1334149	0.1815668

predichos por las ecuaciones (3.4) y (3.42).

Finalmente, este ejemplo fue modelado usando la conservación de la masa. En la figura 3.8, las líneas continuas corresponden a un sistema donde x_s es constante y x_ℓ es la frontera dependiente del tiempo. Las líneas punteadas en esta figura muestran los resultados obtenidos para un sistema donde x_s se mueve en el tiempo y x_ℓ es constante. Como se ilustra en la figura 3.8 y la tabla 3.2, la diferencia entre las soluciones numéricas y semianalíticas y los valores de equilibrio dados por las ecuaciones (3.38), (3.40) y (3.41) se reducen significativamente. Para el experimento 2a, donde x_ℓ se mueve en el tiempo, los errores calculados a partir del HBIM se reducen aproximadamente en un factor de 50 veces, en comparación con los errores calculados a partir del modelo de longitud constante. Los errores obtenidos del NC-FDS se reducen aproximadamente en un factor de 5. Para el experimento 2b, donde x_s es la frontera dependiente del tiempo, los errores obtenidos del HBIM se reducen en un factor de 20, mientras que para el NC-FDS, estos errores se reducen en un factor de 100, en comparación con los errores calculados a partir del sistema de longitud constante que se muestra en la figura 3.7.

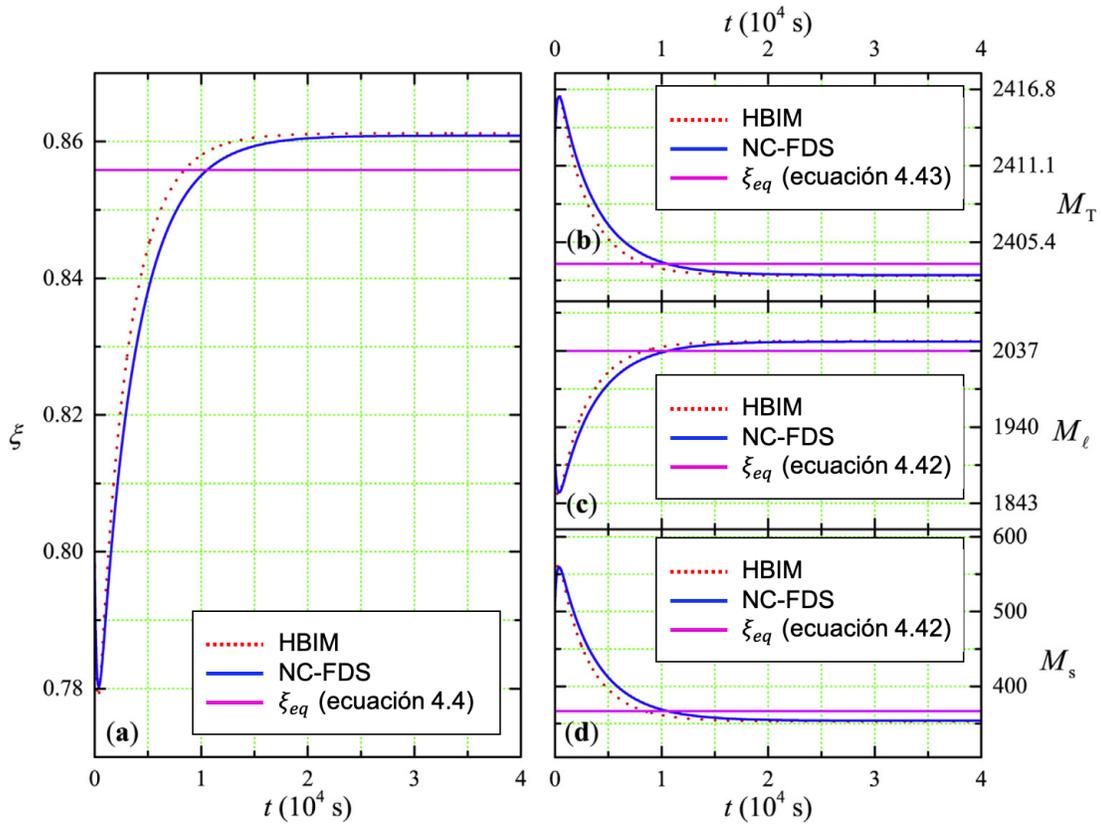


Figura 3.7: Soluciones de NC-FDS y HBIM junto con los valores de equilibrio correspondientes para a) la posición de la interfase, b) la masa total, c) la masas del líquido y d) la masa del sólido, para un sistema de longitud constante. Esta figura muestra las inconsistencias entre los valores en equilibrio termodinámico y las soluciones obtenidas con los métodos HBIM y NC-FDS.

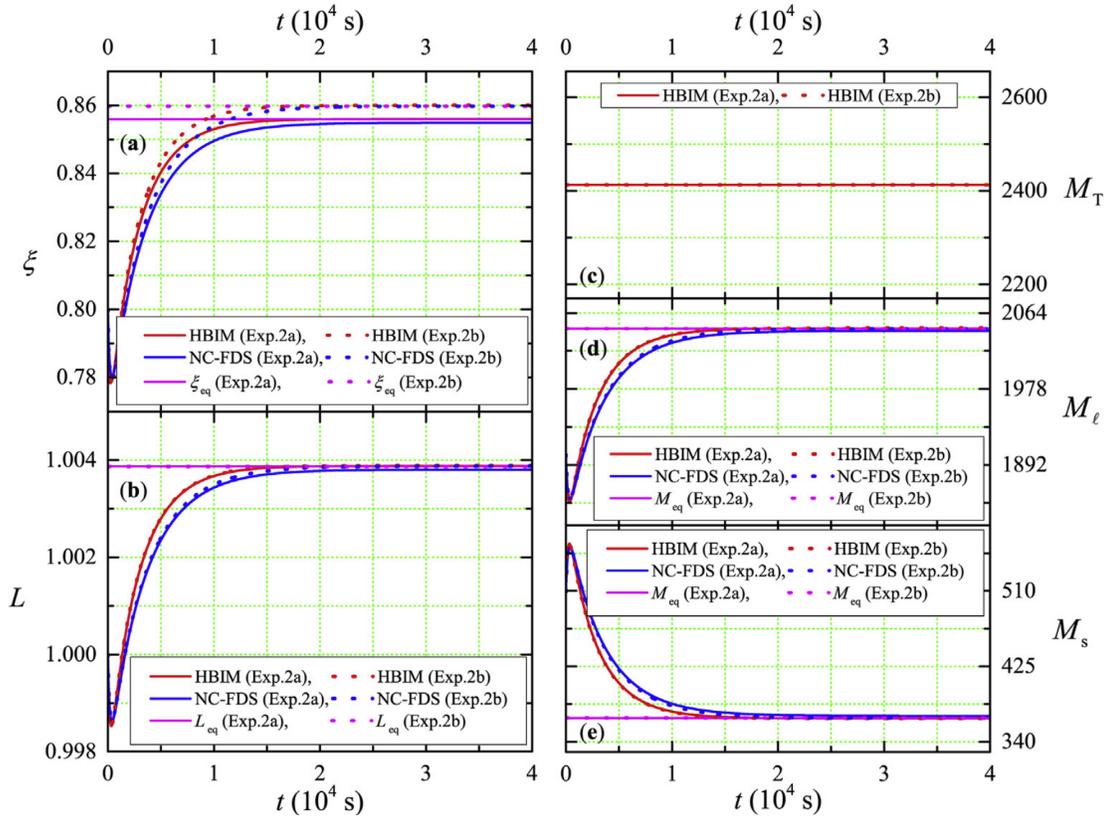


Figura 3.8: Soluciones para el modelo de masa constante, correspondiente al ejemplo de la figura 3.7. La evolución temporal calculada con NC-FDS y HBIM junto con los valores de equilibrio correspondientes se muestran para a) la posición de la interfase, b) tamaño de la muestra, c) masa total, d) masas del líquido y e) masa del sólido. En líneas continuas, el experimento 4a corresponde a un sistema donde x_s es constante y x_ℓ depende del tiempo. En líneas punteadas, el experimento 4b muestra los resultados obtenidos de un sistema donde x_s es el límite dependiente del tiempo y x_ℓ es constante.

Tabla 3.2: Diferencia relativa porcentual entre los valores numéricos calculados con el HBIM y el NC-FDS en $t = 1 \times 10^4$ s, y los valores exactos en equilibrio termodinámico obtenidos del ejemplo que se muestra en las figuras 3.7 y 3.8. Las diferencias relativas porcentuales se calcularon como: $|(Y_{\text{eq}}^T - Y_{\text{eq}}^{\text{num}})/Y_{\text{eq}}^T| \times 100 \%$.

Modelo	ξ_{eq}^T	$\xi_{\text{eq}}^{\text{HBIM}}$	$\xi_{\text{eq}}^{\text{NC-FDS}}$	Error HBIM	Error NC-FDS
	m	m	m	%	%
Longitud constante	0.8558672	0.8612149	0.8608749	0.6248282	0.5851025
Masa constante Exp. 2a	0.8558672	0.8559972	0.8548811	0.0151893	0.1152165
Masa constante Exp. 2b	0.8597404	0.8600144	0.8597699	0.0318701	0.0034313
	$m_{\ell_{\text{eq}}}^T$	$m_{\ell_{\text{eq}}}^{\text{HBIM}}$	$m_{\ell_{\text{eq}}}^{\text{NC-FDS}}$	Error HBIM	Error NC-FDS
	kg	kg	kg	%	%
Longitud constante	2036.9640	2049.6915	2048.8824	0.6248269	0.5851061
Masa constante Exp. 2a	2046.1821	2046.5128	2043.6724	0.0161618	0.1226528
Masa constante Exp. 2b	2046.1821	2046.8343	2046.2524	0.0318740	0.0034357
	m_{seq}^T	$m_{\text{seq}}^{\text{HBIM}}$	$m_{\text{seq}}^{\text{NC-FDS}}$	Error HBIM	Error NC-FDS
	kg	kg	kg	%	%
Longitud constante	366.81793	353.20803	354.07327	3.7102603	3.4743831
Masa constante Exp. 2a	366.81793	366.48724	369.32757	0.0901510	0.6841650
Masa constante Exp. 2b	366.81793	366.16574	366.74757	0.1777967	0.0191812

3.4. Conclusiones

Los objetivos de este capítulo son dos. Primero, obtener un modelo más general para el problema unidimensional de Stefan, donde se toma en cuenta el cambio de volumen durante la transición de fase. Segundo, mostrar expresiones analíticas exactas en el límite de tiempo asintótico que considera estos efectos volumétricos.

Se ha demostrado que, considerando las fases líquida y sólida con diferentes densidades y en el caso en que la transición de fase tiene lugar en ambas direcciones, el modelo clásico del problema de Stefan está mal definido. Esto se debe a que las soluciones numérica y semianalítica sobrestiman las predicciones de la posición de la interfase en el equilibrio termodinámico. Esto condujo a una generalización del problema de Stefan con los siguientes resultados:

- El modelo clásico se extendió agregando conservación de masa, que toma en cuenta la diferencia de densidades entre ambas fases.
- Se necesitaban cambios sutiles en la condición de Stefan, y se muestra que estos cambios son consecuencia solamente de la conservación de la masa.

- Se encontraron expresiones más generales para el comportamiento asintótico en el tiempo de la interfase y se demostró que dependen del marco de referencia. Estas expresiones describen el régimen de estado estable para un sistema con condiciones de frontera isotérmicas, y se observa que reproducen el resultado predicho cuando se desprecian los efectos volumétricos.
- Las soluciones del modelo general, obtenidas a través de los métodos NC-FDS y HBIM, capturan el comportamiento predicho de la posición de la interfase, la longitud del sistema y las masas líquida y sólida en el límite de tiempo asintótico para un sistema con condiciones de frontera isotérmicas,
- También se obtuvieron expresiones para la posición de la interfase, la longitud del sistema, las masas líquidas y sólidas para un sistema con condiciones de frontera adiabáticas.
- Se demostró que las expresiones asintóticas encontradas para la longitud del sistema y las masas líquidas y sólidas son independientes del marco de referencia, y esto se ilustra a través de la invariancia de las soluciones numéricas y semianalíticas al mover la frontera izquierda o derecha.
- El error porcentual entre las soluciones numéricas (NC-FDS y HBIM) para un sistema con condiciones de frontera adiabáticas y los valores asintóticos, se redujo significativamente mediante el uso del modelo de masa constante. Se usaron dos ejemplos para ilustrar cómo el error relativo disminuye para el modelo de masa constante en comparación con el modelo clásico de Stefan de un sistema con longitud constante.

Capítulo 4

Efectos de expansión térmica en la transición de fase líquida-sólida unidimensional en materiales de cambio de fase a alta temperatura

4.1. Introducción

El objetivo principal de este capítulo es abordar el problema de incluir los efectos de la expansión térmica, que es equivalente a considerar el efecto de las densidades dependientes de la temperatura en el comportamiento de la transición de fase. El calor sensible y latente absorbido durante la fusión de un PCM, son propiedades importantes relacionadas con la eficiencia de las unidades de almacenamiento de energía térmica (TES) en plantas de concentración de energía solar (CSP). El objetivo es evaluar el impacto de los efectos de expansión térmica, en la energía térmica almacenada por el PCM durante una transición de fase isobárica. Es bien sabido que la dependencia de la temperatura de las conductividades térmicas y las capacidades de calor tienen un impacto en la dinámica de la transición de fase [4, 5, 63]. En este trabajo, estas variables se mantienen constantes a propósito a alguna temperatura de referencia y solo se considera la dependencia de la temperatura de las densidades, para evaluar la contribución de los efectos de expansión térmica en la dinámica de la transición de fase (efectos que estarían ocultos por la contribución de conductividades dependientes de la temperatura y capacidades de calor), y principalmente en la energía absorbida por el PCM de fusión. Para incorporar la dilatación térmica, donde la conservación de la masa y la energía restringe la dinámica de la transición de fase, se propone

una ecuación de balance de masa de energía (EMB) en la interfase y una ecuación general de conservación de la masa. El modelo propuesto presenta algunos desafíos desde el punto de vista numérico, ya que el EMB en la interfase se convierte en una ecuación integro-diferencial, donde el campo de temperatura está acoplado al movimiento de la interfase. Finalmente, es importante evaluar el impacto del modelo propuesto en las capacidades TES del PCM. El calor sensible y latente calculado absorbido durante la fusión, obtenido de las soluciones numéricas y semi-analíticas del modelo propuesto, se comparará con las soluciones de los modelos más clásicos [12, 36, 71] para dos tipos diferentes de PCM.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 4.2, se explican y discuten los EMB propuestos en la interfase y la conservación general de masas. Además, en esta sección, se analizan las consideraciones físicas para calcular el calor sensible absorbido por un PCM, cuando se tiene en cuenta la expansión térmica. En la sección 4.3 se proporcionará una breve descripción del FDM y el método integral de equilibrio térmico refinado (RHBIM), utilizado para resolver el modelo propuesto. Las soluciones al modelo propuesto en este trabajo, se compararán con las soluciones al modelo clásico de referencias [12, 36, 71]. en la sección 4.4, para dos tipos de PCM con diferentes coeficientes de expansión térmica. Finalmente en la sección 4.5, se presentan las conclusiones.

4.2. Balance de masa–energía en la interfase y la ecuación del calor

El sistema bajo consideración y el modelo que toma en cuenta los efectos de la expansión térmica en la dinámica de la transición de fase se describirán en la sección 4.2.1. La solución del modelo propuesto se utilizará para obtener el calor sensible absorbido mediante cuatro etapas durante la transición de fase, como se describe en la sección 4.2.2.

4.2.1. Modelo

El sistema bajo consideración consiste de un bloque unidimensional de longitud inicial $L(0)$ y sección transversal A con dos fases líquido y sólido y una interfase móvil líquido-sólido. Al tiempo t , la interfase se localiza en alguna posición $\xi(t)$. El dominio de la fase líquida es el intervalo $0 \leq x \leq \xi(t)$ y el dominio de la fase sólida es $\xi(t) \leq x \leq L(t)$. Las variables dinámicas del movimiento son la posición de la interfase, $\xi(t)$ y la longitud del sistema $L(t)$. La evolución temporal de $\xi(t)$ y $L(t)$, se restringe por la conservación de la masa, que depende de la

expansión térmica experimentada en cada fase y por la diferencia de densidad entre ambas fases. La barra está sujeta a las siguientes condiciones isotérmicas de frontera:

$$\begin{aligned} T_\ell(x, t)|_{x=0} &= T_{\mathbb{H}}, \\ T_s(x, t)|_{x=L(t)} &= T_{\mathbb{C}}, \\ T_\ell(x, t)|_{x=\xi(t)} &= T_s(x, t)|_{x=\xi(t)} = T_f, \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde $T_\ell(x, t)$, $T_s(x, t)$ y T_f , son las distribuciones de temperatura en la fases líquida y sólida y la temperatura de saturación líquido-sólido del PCM, respectivamente. El límite izquierdo del sistema se mantiene a una temperatura constante $T_{\mathbb{H}}$, que está por encima de T_f y el límite derecho se mantiene a cierta temperatura $T_{\mathbb{C}}$ por debajo del punto de fusión del PCM. La capacidad térmica y las conductividades térmicas, dependientes de la temperatura, han sido abordadas por otros autores, [4, 5, 63]. Sin embargo, suponen que estas propiedades físicas son constantes para evaluar de forma simple y aproximada la contribución de los efectos de expansión térmica debidos a los calores sensible y latente almacenados por el PCM.

En esta sección, la ecuación EMB en la interfase se obtendrá cuando se tengan en cuenta los efectos de expansión térmica en ambas fases. Durante la transición de fase, la expansión del sistema está restringida por la conservación en masa; por lo tanto, la longitud del sistema se convierte en una variable dinámica del movimiento. Bajo fusión, la masa del sólido $M_s(t)$ en algún momento t , es mayor que la masa del sólido $M_s(t + \Delta t)$ en algún momento posterior $t + \Delta t$. Por lo tanto, la masa del sólido que experimenta la transición de fase en un intervalo de tiempo finito Δt es:

$$\frac{\text{Masa derretida del sólido}}{\Delta t} = \frac{M_s(t) - M_s(t + \Delta t)}{\Delta t}, \quad (4.2)$$

que se convierte en una derivada al considerar el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$. En efecto,

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{M_s(t) - M_s(t + \Delta t)}{\Delta t} = -\frac{dM_s(t)}{dt}. \quad (4.3)$$

Por lo tanto, la variación del flujo de calor neto en la interfase que proporciona la energía necesaria para derretir una pequeña cantidad de sólido viene dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = -L_f \frac{dM_s(t)}{dt}, \quad (4.4)$$

donde L_f es el calor latente de fusión

Tomando en cuenta los efectos de expansión térmica a través de la dependencia de la densidad de la temperatura del material, y para pequeños incrementos de tiempo $\Delta t \rightarrow 0$, se obtiene la siguiente ecuación EMB en la interfase:

$$L_f \frac{d}{dt} \int_{\xi(t)}^{L(t)} \rho_s(T_s) dx = k_\ell(T_\ell) \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)} - k_s(T_s) \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)}, \quad (4.5)$$

En este caso, la densidad de la fase sólida $\rho_s(T_s)$ depende del perfil de temperatura dentro del sólido $T_s(x, t)$, que se escribe como T_s para simplificar la notación, $k_\ell(T_\ell)$ y $k_s(T_s)$ corresponden a las conductividades térmicas dependientes de la temperatura del estado líquido y sólido, respectivamente.

La integral en el lado izquierdo de esta ecuación es igual a la masa total de la fase sólida en el tiempo t . Si se desprecian los efectos de dilatación térmica, entonces ρ_s no depende de la temperatura y la ecuación (4.5) se reduce a la ecuación clásica dada en la referencia [71]

$$L_f \rho_s \left(\frac{d\xi(t)}{dt} - \frac{dL(t)}{dt} \right) = -k_\ell(T_\ell) \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)} + k_s(T_s) \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)}. \quad (4.6)$$

Para incluir los efectos de expansión térmica en el problema, la ecuación (4.5) debe acoplar la variación del flujo de calor en $x = \xi(t)$ con toda la masa del sólido. La EMB propuesta en la interfase dada por la ecuación (4.5), debería ser completamente diferente al equilibrio térmico clásico en la interfase utilizada en las referencias [12, 36, 71] cuando se tienen en cuenta los efectos de expansión térmica. Sin embargo, para producir resultados consistentes, la ecuación (4.5) también debe combinarse con la conservación de la masa total del sistema. Cuando se tienen en cuenta las densidades dependientes de la temperatura, la ecuación general para la conservación de la masa viene dada por:

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\xi(t)} \rho_\ell(T_\ell) dx + \frac{d}{dt} \int_{\xi(t)}^{L(t)} \rho_s(T_s) dx = 0, \quad (4.7)$$

que se reduce a la siguiente ecuación, cuando la expansión térmica se desprecia.

$$\frac{dL(t)}{dt} - \left(1 - \frac{\rho_\ell}{\rho_s} \right) \frac{d\xi(t)}{dt} = 0. \quad (4.8)$$

De la ecuación (4.7), la masa del sólido se puede expresar en términos de la masa del líquido, y

se puede obtener una ecuación EMB equivalente en la interfase de la siguiente forma

$$L_f \frac{d}{dt} \int_0^{\xi(t)} \rho_\ell(T_\ell) dx = -k_\ell(T_\ell) \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)} + k_s(T_s) \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)}. \quad (4.9)$$

Si se desprecian los efectos de expansión térmica al considerar densidades constantes en cada fase, entonces esta ecuación se reduce en la interfase al siguiente equilibrio térmico clásico.

$$L_f \frac{d\xi(t)}{dt} = -k_\ell(T_\ell) \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)} + k_s(T_s) \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=\xi(t)}. \quad (4.10)$$

Las variables dinámicas del movimiento $\xi(t)$ y $L(t)$ se pueden obtener resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones (4.5) y (4.7) o por medio del sistema formado por (4.7) y (4.9). Usando argumentos similares se puede mostrar que las ecuaciones (4.5) y (4.9) son válidas para describir la solidificación de la fase líquida.

En la referencia [34], se obtuvo una ecuación no clásica para el EMB en la interfase considerando los cambios de densidad debido a los efectos de presión, durante el proceso de fusión de un PCM confinado. Aunque las densidades cambian con el tiempo, se sugirió una ecuación de calor consistente con la conservación de la masa local. En el presente problema, donde las densidades dependen de la distribución de temperatura, se aplica un argumento equivalente para la ecuación de calor. Por lo tanto, la ecuación general de calor que debe usarse, también consistente con la conservación local de la masa, viene dada por

$$\rho_i(T_i) \frac{\partial}{\partial t} \left(C_i(T_i) T_i \right) = \frac{\partial}{\partial x} k_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial x}. \quad (4.11)$$

Donde las variables termodinámicas son constantes, esta ecuación se reduce a:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}, \quad (4.12)$$

donde $\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$, es la constante de difusión de calor en la fase i expresada en términos de la conductividad térmica, la densidad y el calor específico de la misma fase i .

El modelo descrito por las ecuaciones (4.5), (4.7) y (4.11) o por las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.11) se resolverá para dos diferentes tipos de PCM usando los métodos RHBIM y FDM.

4.2.2. Calor sensible

Aquí, discutiremos cómo obtener el calor absorbido por el PCM durante la fusión. La manera en que se absorbe el calor sensible se ha concebido en cuatro etapas o partes del proceso que se describen a continuación, no necesariamente tienen lugar en el orden presentado. Durante cada etapa, la conservación en masa juega un papel clave para comprender la forma en que la expansión térmica contribuye al cambio de energía interna. Las siguientes etapas son parte del proceso en el cual el PCM absorbe la energía térmica como calor sensible entre $t_a = t$ and $t_d = t + \Delta t$:

1. En la primera etapa, la masa de líquido en el tiempo t_a , experimenta expansión térmica durante el intervalo de tiempo Δt .
2. En la segunda etapa, la masa de sólido que se derretirá durante este intervalo de tiempo, primero absorberá energía como sólido antes de la transición de fase, y experimentará cierta expansión térmica en el proceso.
3. En la tercera etapa, la masa de líquido que originalmente estaba en estado sólido, experimenta un aumento de temperatura y se expande debido a este cambio de temperatura, absorbiendo energía en el proceso.
4. Durante la cuarta etapa, la masa de sólido que no experimentará la transición de fase en el intervalo de tiempo Δt , también se expandirá mientras absorbe energía como calor sensible

Cada una de las cuatro etapas, mencionadas arriba, se describirá tanto como sea posible. Primero necesitamos resolver el modelo propuesto en la sección 4.2 para la posición de la interfase, el tamaño del sistema, la masa de líquido y sólido en t_a y t_d , y para las distribuciones de temperatura. Durante la primera etapa, la masa de líquido que está presente en el momento t_a , experimenta expansión térmica durante todo el proceso que tiene lugar desde t_a a t_d . La longitud de esta masa de líquido en el tiempo t_a es $\xi(t_a)$, y debido a la expansión térmica, su tamaño será x_d en ese momento t_{d} . Luego, utilizando la conservación de masa, es posible obtener el valor de x_d a través de la siguiente ecuación integral:

$$M_\ell(t_a) = A \int_0^{\xi(t_a)} \rho_\ell \left(T_\ell(x, t_a) \right) dx = A \int_0^{x_d} \rho_\ell \left(T_\ell(x, t_d) \right) dx, \quad (4.13)$$

donde x_d se puede resolver con un método autoconsistente.

El calor absorbido por esta masa de líquido, durante este intervalo de tiempo, se obtiene usando

$$\Delta U_I = AC_\ell \int_0^{x_d} T_\ell(x, t_d) \rho_\ell \left(T_\ell(x, t_d) \right) dx - AC_\ell \int_0^{\xi(t_a)} T_\ell(x, t_a) \rho_\ell \left(T_\ell(x, t_a) \right) dx. \quad (4.14)$$

Como consecuencia de la conservación de masa, la masa derretida del sólido ΔM_s entre los tiempos t_a y t_d se puede obtener como

$$\Delta M_s = M_s(t_a) - M_s(t_d) = M_\ell(t_d) - M_\ell(t_a). \quad (4.15)$$

Para obtener el calor sensible absorbido por esta masa de sólido antes de transformarse al estado líquido, es necesario determinar cuánto espacio ocupa en su fase sólida al tiempo t_a , de $\xi(t_a)$ a alguna coordenada x_a . Entonces, x_a se puede determinar de la ecuación (4.15) y de la siguiente ecuación integral

$$\Delta M_s = A \int_{\xi(t_a)}^{x_a} \rho_s \left(T_s(x, t_a) \right) dx. \quad (4.16)$$

El calor absorbido por esta masa de sólido de su estado inicial t_a a un estado intermedio, m donde se alcanza la temperatura de fusión, pero todavía en su fase sólida, se puede determinar como sigue:

$$\Delta U_{II} = \Delta M_s C_s T_f - AC_s \int_{\xi(t_a)}^{x_a} T_s(x, t_a) \rho_s \left(T_s(x, t_a) \right) dx, \quad (4.17)$$

donde el primer término, en el lado derecho de la ecuación, es la energía interna de ΔM_s , cuando su temperatura ha alcanzado el punto de fusión del PCM.

Una vez que ΔM_s ha experimentado la transición de fase, la tercera etapa considera el calor sensible absorbido por esta masa, ahora en su estado líquido, desde una temperatura inicial T_f hasta la distribución final de temperatura $T_\ell(x, t_d)$. En el momento t_d , esta masa de líquido ocupa espacio de x_d a $\xi(t_d)$; por lo tanto, el cambio energético interno experimentado por ΔM_s durante esta etapa está dado por

$$\Delta U_{III} = AC_\ell \int_{x_d}^{\xi(t_d)} T_\ell(x, t_d) \rho_\ell \left(T_\ell(x, t_d) \right) dx - \Delta M_s C_\ell T_f. \quad (4.18)$$

Finalmente, el sólido que no se transforma en líquido durante el proceso, también absorbe calor sensible debido al cambio de temperatura experimentado entre t_a y t_d . En el momento t_d , el sólido no transformado ocupa espacio entre $\xi(t_d)$ y $L(t_d)$. La energía térmica absorbida por el

sólido no transformado es entonces:

$$\Delta U_{IV} = AC_s \int_{\xi(t_d)}^{L(t_d)} T_s(x, t_d) \rho_s \left(T_s(x, t_d) \right) dx - AC_s \int_{x_a}^{L(t_a)} T_s(x, t_a) \rho_s \left(T_s(x, t_a) \right) dx, \quad (4.19)$$

donde la posición de la interfase, $\xi(t_d)$ y el tamaño del bloque (sistema), $L(t_d)$, se obtienen resolviendo la ecuación EBM propuesta en la interfase y la conservación de la masa. El calor sensible absorbido por el PCM entre t_a y t_d , es igual a la suma de las contribuciones de cada una de las etapas descritas arriba. Es decir,

$$Q_s = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} + \Delta U_{IV}. \quad (4.20)$$

4.3. Soluciones numéricas

En esta sección, se describen brevemente los métodos FDM y el RHBIM que son los métodos que permiten encontrar soluciones aproximadas al modelo propuesto. Como se mencionó en la sección anterior, el modelo considera un EMB en la interfase descrita por la ecuación (4.5), que es equivalente a la ecuación (4.9). El FDM y el RHBIM se utilizan para resolver el modelo propuesto descrito por las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.11). Para el modelo clásico usado en las referencias [12, 36, 71], las ecuaciones (4.8), (4.10) y (4.12) se resuelven mediante métodos numéricos y semianalíticos.

4.3.1. Esquema de diferencias finitas de segundo orden

Para discretizar la ecuación del calor (4.11) se utiliza una aproximación de la derivada por una diferencia de tiempo hacia atrás [71], mientras que para la aproximación de la segunda derivada parcial espacial se utiliza una aproximación de segundo orden [54]. Este es un método explícito. Aquí la discusión se centra en la estrategia desarrollada para encontrar soluciones a las ecuaciones propuestas para conservación de la masa y la EBC en la interfase. De acuerdo con los rangos de temperatura considerados y el tipo de material, se supone que las densidades en cada fase son funciones lineales de la temperatura, dados por:

$$\begin{aligned} \rho_\ell \left(T_\ell(x, t) \right) &= \rho_{\ell_{\text{ref}}} \left(1 + \beta_\ell T_{\ell_{\text{ref}}} - \beta_\ell T_\ell(x, t) \right), \\ \rho_s \left(T_s(x, t) \right) &= \rho_{s_{\text{ref}}} \left(1 + \beta_s T_{s_{\text{ref}}} - \beta_s T_s(x, t) \right), \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde $\rho_{\ell_{\text{ref}}}(\rho_{s_{\text{ref}}})$ es la densidad de la fase líquida (sólida) en alguna temperatura de referencia $T_{\ell_{\text{ref}}}(T_{s_{\text{ref}}})$ y $\beta_{\ell}(\beta_s)$ es el coeficiente de expansión térmica en la fase líquida (sólida).

Usando la aproximación de la derivada temporal por una diferencia hacia adelante, las ecuaciones (4.9) y (4.21) se pueden discretizar como sigue:

$${}^{n+1}\xi = {}^n\xi + \frac{{}^n\dot{q}_{\text{int}}\Delta t}{L_f \rho_{\ell_{\text{ref}}}(1 + \beta_{\ell}T_{\ell_{\text{ref}}})} + \frac{\beta_{\ell}}{1 + \beta_{\ell}T_{\ell_{\text{ref}}}} \left(\int_0^{{}^{n+1}\xi} {}^{m,n+1}T_{\ell} dx - \int_0^{{}^n\xi} {}^{m,n}T_{\ell} dx \right), \quad (4.22)$$

Aquí ${}^n\xi = \xi(t_n)$ y ${}^{n+1}\xi = \xi(t_{n+1})$, donde $t_n = t$ y $t_{n+1} = t + \Delta t$ corresponden a valores en el tiempo para los niveles n y $n + 1$. La distribución de temperatura se ha discretizado y ${}^{m,n+1}T_{\ell} = T_{\ell}(x_m, t_{n+1})$ representa el valor de la temperatura en el nodo m -ésimo en la fase líquida al nivel $n+1$ en el tiempo. De forma similar, ${}^{m,n}T_{\ell} = T_{\ell}(x_m, t_n)$ representa la temperatura en el nodo m -ésimo en el nivel n en el tiempo. En la ecuación (4.22), el flujo neto por unidad de área en la interfase del nivel temporal n -ésimo está dado por:

$${}^n\dot{q}_{\text{int}} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \Big|_{x=\xi(t)}, \quad (4.23)$$

que corresponde a la primera discretización espacial del lado derecho de la ecuación (4.9). Las derivadas se evalúan en el nodo M -ésimo, donde se localiza la interfase en relación con la fase líquida (sólida) [71]. Entonces, ${}^n\dot{q}_{\text{int}}$ está dada por

$${}^n\dot{q}_{\text{int}} = -k_{\ell} \frac{{}^{M,n}T_{\ell} - {}^{M-1,n}T_{\ell}}{\Delta x_{\ell}} + k_s \frac{{}^{2,n}T_s - {}^{1,n}T_s}{\Delta x_s}. \quad (4.24)$$

Las distribuciones de temperatura discretizadas, ${}^{m,n+1}T_{\ell}$ y ${}^{m,n}T_{\ell}$ que aparecen en la ecuación (4.22) se ajustan a un polinomio a través de una aproximación de Spline cúbica. De la conservación de la masa dada por las ecuaciones (4.7) y (4.21), la longitud del sistema se puede obtener como

$$\begin{aligned} {}^{n+1}L = & {}^nL + \frac{1}{\rho_{s_{\text{ref}}}(1 + \beta_s T_{s_{\text{ref}}})} \left\{ \left(\rho_{s_{\text{ref}}}(1 + \beta_s T_{s_{\text{ref}}}) - \rho_{\ell_{\text{ref}}}(1 + \beta_{\ell} T_{\ell_{\text{ref}}}) \right) ({}^{n+1}\xi - {}^n\xi) + \right. \\ & \rho_{s_{\text{ref}}}\beta_s \left(\int_{{}^{n+1}\xi}^{{}^n\xi} {}^{m,n+1}T_s dx - \int_{{}^n\xi}^{{}^{n+1}\xi} {}^{m,n}T_s dx \right) + \\ & \left. \rho_{\ell_{\text{ref}}}\beta_{\ell} \left(\int_0^{{}^{n+1}\xi} {}^{m,n+1}T_{\ell} dx - \int_0^{{}^n\xi} {}^{m,n}T_{\ell} dx \right) \right\}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Aquí, las expresiones ${}^{n+1}L = L(t_{n+1})$ y ${}^nL = L(t_n)$ corresponden al tamaño del sistema en los niveles de tiempo n -ésimo y $(n + 1)$ ésimo. Las ecuaciones (4.22) y (4.25) se resuelven de forma autoconsistente, puesto que las distribuciones de temperatura en el nivel $n + 1$ no son conocidas y aparecen en ambas ecuaciones, El último término en la ecuación (4.22). Los dos últimos términos que aparecen en la ecuación (4.25) pueden verse como contribuciones de los efectos de expansión térmicos en las fases líquida y sólida. Estas son perturbaciones al balance de energía clásica en la interfase y conservación total de masa [71]. La estrategia numérica es resolver la ecuación (4.22) para ${}^{n+1}\xi$, sin considerar el último término. Esta es una aproximación a la posición de la interfase, que se usa para resolver la ecuación (4.25) para ${}^{n+1}L$, sin considerar los últimos dos términos. Con esta aproximación cruda de ${}^{n+1}\xi$ y ${}^{n+1}L$, se puede obtener una aproximación a la solución para la distribución de temperatura en el siguiente nivel temporal. Esta aproximación de los perfiles temporales se sustituyen (de regreso) en los últimos términos de las ecuaciones (4.22) y (4.25) para obtener una mejor aproximación para ${}^{n+1}\xi$ y ${}^{n+1}L$. El proceso se repite hasta que la solución para el nivel temporal $n + 1$ converja dentro de un error pre-establecido.

4.3.2. Método Refinado de integral de balance de calor (Refined Heat Balance Integral Method)

El RHBIM se ha descrito en las referencias [34, 59]. Sin embargo, se presenta una breve descripción de este enfoque semianalítico para el problema actual. El método consiste en dividir el dominio de la fase líquida (sólida) en elementos M (N) o regiones donde se supone que las distribuciones de temperatura tienen una forma polinómica como se describe en la referencia [34]. En este documento, los perfiles de temperatura en cada elemento son polinomios cuadráticos que satisfacen las condiciones de contorno dadas por la ecuación (4.1) y son funciones continuas y suaves de x en cada límite entre elementos adyacentes. Como se describe en la referencia [34], el perfil de temperatura en cada elemento tiene tres parámetros dependientes del tiempo ${}^m a(t)$, ${}^m b(t)$ y ${}^m T(t)$ para la fase líquida y ${}^n c(t)$, ${}^n d(t)$ y ${}^n T(t)$ para la fase sólida, donde las funciones ${}^m a(t)$, ${}^m T(t)$, ${}^n c(t)$ y ${}^n T(t)$ se pueden expresar en términos de los parámetros ${}^m b(t)$ y ${}^n d(t)$, imponiendo continuidad y suavidad en cada frontera entre elementos adyacentes aplicando las condiciones de contorno dadas por la ecuación (4.1).

Los perfiles de temperatura en cada elemento dentro de cada fase se sustituyen en las ecuaciones (4.5) y (4.7) o en las ecuaciones (4.7) y (4.9), para obtener un conjunto de dos ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo (EDO) para las variables dinámicas del movimiento, $\xi(t)$ and $L(t)$. El perfil de temperatura en el elemento n -ésimo (m -ésimo) de la fase líquida (sólida) se

sustituye en la ecuación (4.11), realizando el promedio espacial de la siguiente manera:

$$C_\ell \frac{d}{dt} \int_{m_x(t)}^{m^{+1}_x(t)} \rho_\ell({}^m T_\ell(x, t)) {}^m T_\ell(x, t) dx - C_\ell \int_{m_x(t)}^{m^{+1}_x(t)} \frac{\partial \rho_\ell({}^m T_\ell(x, t))}{\partial t} {}^m T_\ell(x, t) dx - C_\ell \rho_\ell({}^m T_\ell(x, t)) {}^m T_\ell(x, t) \frac{dx}{dt} \Big|_{x=m_x(t)}^{x=m^{+1}_x(t)} = k_\ell \int_{m_x(t)}^{m^{+1}_x(t)} \frac{\partial^2 {}^m T_\ell(x, t)}{\partial x^2} dx, \quad (4.26)$$

donde ${}^m x(t)$ es la posición de la m -ésima frontera entre dos elementos adyacentes, y cuyo comportamiento dinámico se restringe por el movimiento de la interfase, como se describe en la referencia [34]. La ecuación (4.26), es un conjunto de M EDO en el tiempo para los parámetros del perfil de temperatura ${}^m b(t)$, dentro de la fase líquida. Del mismo modo, la ecuación de calor se promedia sobre la variable espacial en cada elemento en la fase sólida, para obtener un conjunto de N EDO en el tiempo para los parámetros ${}^n d(t)$. Finalmente, las derivadas de tiempo que aparecen en el sistema de EDO se aproximan usando una diferencia de tiempo hacia adelante, [34], donde el sistema de ecuaciones algebraico resultante se resuelve numéricamente para las variables dinámicas $\xi(t + \Delta t)$ and $L(t + \Delta t)$, y los parámetros del perfil de temperatura ${}^m b(t + \Delta t)$ and ${}^n d(t + \Delta t)$ en el siguiente nivel temporal.

4.4. Resultados y Discusión

El modelo descrito por las ecuaciones (4.5), (4.7) y (4.11) o por las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.11) se resuelve usando un método de diferencias finitas (FDM) y por el método HBIM para los PCM descritos en las referencias [38, 51], los cuales se utilizan como dispositivos de almacenamiento de alta temperatura para aplicaciones de recolección de energía solar. Como ejemplo, estudiaremos los efectos de la expansión térmica durante la transición de fase líquida-sólida de Xylitol, que se utiliza para aplicaciones como la calefacción doméstica. Como segundo ejemplo, el modelo descrito en la sección anterior se resolverá para sal nitrurada, $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, una mezcla de ambas sales estudiada en las referencias [51, 67], que tiene un coeficiente de expansión térmica significativamente mayor que el Xylitol.

4.4.1. Parámetros Termodinámicos

Los datos termodinámicos disponibles para el Xylitol y la sal nitrurada $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, [38, 51] se muestran en la tabla 4.1. En el rango de temperaturas investigada, la densidad en cada fase se supone se comporta como una función lineal de la temperatura [38].

Tabla 4.1: Datos termodinámicos para Xylitol y la sal nitrurada $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$. Las conductividades térmicas y los calores específicos están dadas en la temperatura de referencia de 293.15 K y 393.15 K en los estados sólido y líquido [38], respectivamente. Las conductividades y valores específicos de la sal nitrurada aparecen en [51], la temperatura de referencia es el punto de fusión de la sal, $T_f = 496.15$ K.

Estado	Propiedad	Xylitol	Sal nitrurada
Líquido	$\rho_{\ell_{\text{ref}}}$ (kg/m ³)	1344.6	2096.0
	C_{ℓ} (kJ/kg · K)	2.730	1.500
	k_{ℓ} (W/m · K)	0.36	0.80
	β_{ℓ} (1/K)	5.02×10^{-4}	1.11×10^{-3}
Sólido	$\rho_{s_{\text{ref}}}$ (kg/m ³)	1505.0	2192.0
	C_s (kJ/kg · K)	1.270	1.430
	k_s (W/m · K)	0.52	1.0
	β_s (1/K)	1.64×10^{-4}	0
Líquido-Sólido	T_f (K)	363.15	496.15
	L_f (kJ/kg)	237.6	105.0

4.4.2. Condiciones iniciales

Para cada material, los efectos en el comportamiento de la transición de fase debido a la expansión térmica, se evalúan comparando con las soluciones al modelo clásico de las referencias [12, 36, 71]. En los ejemplos, donde la expansión térmica es despreciable, la longitud inicial de la barra unidimensional se elige como $L(0) = 1.0$ m, y las densidades son iguales a los valores de referencia mostrados en la tabla 4.1. La posición inicial de la interfase $\xi(0)$, se selecciona de modo que la masa inicial del líquido sea igual a 0.5 % de la masa total del sistema. Entonces, toda la barra está prácticamente en estado sólido a $t = 0$. Las masas totales de las muestras de sal de xilitol y nitrito son entonces $M_{\text{Xylitol}} = 1504.11$ kg y $M_{\text{salt}} = 2191.50$ kg, respectivamente.

En los ejemplos, donde se considera la dilatación térmica, utilizamos exactamente la misma masa del sistema que se acaba de mencionar, para cada material. Esto se hace para comparar resultados

de sistemas que son equivalentes en $t = 0$. Luego, cuando se utilizan densidades dependientes de la temperatura, las masas de las fases líquida y sólida dependen de las distribuciones de temperatura en cada fase. Por lo tanto, el tamaño inicial y la posición de la interfase se obtienen utilizando los valores de la masa total mencionada anteriormente y los perfiles de temperatura iniciales.

Estos perfiles se determinan utilizando las condiciones límite isotérmicas dadas por la ecuación (4.1), donde la temperatura en el límite izquierdo (derecho) es $T_{\text{H}} = 473.15 \text{ K}$ ($T_{\text{C}} = 353.15 \text{ K}$) y $T_{\text{H}} = 780.0 \text{ K}$ ($T_{\text{C}} = 480.0 \text{ K}$) para el Xylitol y la sal nitrurada, respectivamente. Se supone una distribución de temperatura cuadrática inicial en cada fase y los parámetros iniciales de los perfiles de temperatura se calculan utilizando las siguientes condiciones adicionales en $t = 0$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T_{\ell}(x, 0)}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0, \\ \left. \frac{\partial T_s(x, 0)}{\partial x} \right|_{x=L(0)} &= 0, \end{aligned} \quad (4.27)$$

donde las distribuciones de temperatura iniciales en cada fase tienen la forma:

$$\begin{aligned} T_{\ell}(x, 0) &= a_{\ell}(0)(x - \xi(0)) + b_{\ell}(0)(x - \xi(0))^2 + T_f, \\ T_s(x, 0) &= c_s(0)(x - \xi(0)) + d_s(0)(x - \xi(0))^2 + T_f, \end{aligned} \quad (4.28)$$

Aplicando las ecuaciones (4.1) y (4.27) con los perfiles de temperatura anteriores, los valores iniciales de los parámetros pueden expresarse en términos de $\xi(0)$ y $L(0)$, y están dadas por

$$\begin{aligned} a_{\ell}(0) &= \frac{2(T_{\text{H}} - T_f)}{\xi(0)}, \quad b_{\ell}(0) = -\frac{T_{\text{H}} - T_f}{\xi(0)^2}, \\ c_s(0) &= \frac{2(T_{\text{C}} - T_f)}{L(0) - \xi(0)}, \quad d_s(0) = -\frac{T_{\text{C}} - T_f}{(L(0) - \xi(0))^2}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

En los ejemplos donde las densidades son constantes, la masa de la fase líquida en cualquier tiempo es $M_{\ell}(t) = \rho_{\ell_{\text{ref}}} \xi(t)$. Inicialmente, esto representa 0.5 % de la masa total del sistema; en consecuencia, $\xi(0)$ se puede encontrar con la siguiente expresión: $\rho_{\ell_{\text{ref}}} \xi(0) = 0.005(\rho_{\ell_{\text{ref}}} \xi(0) + \rho_{s_{\text{ref}}} (L(0) - \xi(0)))$, y la masa total se puede obtener también. Con el valor de $\xi(0)$, los parámetros para los perfiles de temperatura se pueden calcular a partir de la ecuación (4.29).

Cuando las densidades dependen de la distribución de temperatura, la ecuación (4.29) y la masa total del sistema, mostrada en la tabla 4.2, se utilizan para determinar $L(0)$ y $\xi(0)$. Como la

densidad depende del perfil de temperatura en cada fase, la posición inicial de la interfase y el tamaño del sistema se obtienen resolviendo el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\int_0^{\xi(0)} \rho_\ell(T_\ell(x, 0)) dx = 0.005 M \text{ and } \int_0^{\xi(0)} \rho_\ell(T_\ell(x, 0)) dx + \int_{\xi(0)}^{L(0)} \rho_s(T_s(x, 0)) dx = M, \quad (4.30)$$

donde $\rho_\ell(T_\ell(x, 0))$ y $\rho_s(T_s(x, 0))$ están dadas por la ecuación (4.21).

Tabla 4.2: Valores iniciales para la sal nitrurada y el Xylitol de la posición de la interfase y el tamaño del sistema para cada caso: con y sin expansión térmica.

Material	M [kg]	$\xi(0)$ [m]	$L(0)$ [m]
Sin Expansión térmica			
Xylitol	1504.108263	0.005593	1.0
Sal nitrurada	2191.498131	0.005228	1.0
Con expansión Térmica			
Xylitol	1504.108263	0.005717	1.010561
Salt	2191.498131	0.006618	1.001390

4.4.3. Resultados numéricos y semianalíticos

Para los PCM considerados en este capítulo, el modelo propuesto se resolvió con los métodos FDM y RHBIM considerando: la EMB en la interfase descrita por la ecuación (4.9), la conservación de la masa total propuesta por la ecuación (4.7) y la ecuación general de calor (4.11). Estas ecuaciones incorporan los efectos que ocurren al considerar densidades dependientes de la temperatura. Además, para evaluar los efectos de la dilatación térmica, las soluciones al modelo clásico descrito por las ecuaciones (4.8), (4.10) y (4.12), se comparan con las soluciones del modelo propuesto.

El objetivo de este capítulo es establecer el impacto de la expansión térmica en el comportamiento de la transición de fase. Por lo tanto, se desprecian los efectos de las conductividades y los calores específicos dependientes de la temperatura. El comportamiento de las soluciones al problema donde k_i y C_i dependen del perfil de temperatura se han estudiado en las referencias [4, 5, 63]. Allí, sin embargo, no se consideran efectos de la expansión térmica. En este trabajo, obtenemos la contribución de estos efectos sobre la energía térmica almacenada, suponiendo conductividades térmicas y calores específicos con valores constantes.

En los ejemplos siguientes, se usa una malla de 301(201) nodos para la fases líquida (sólida) en las simulaciones que usan el método FDM. El intervalo de tiempo considerado para las muestras de sal nitrurada y Xylitol es 2.0×10^7 s and 5.0×10^6 s, respectivamente. En las simulaciones FDM, el incremento de tiempo utilizado es $\Delta t = 10$ s; por lo tanto, se utilizaron 2×10^6 and 5×10^5 particiones de tiempo para las muestras de sal de nitrato y Xylitol. Para el método RHBIM, el dominio de la fase líquida (sólida) se dividió en 2 (3) regiones con un incremento de tiempo de 0.1s; entonces, se usaron 2×10^8 particiones del tiempo para la muestra de Xylitol, y 5×10^7 para la sal nitrurada.

En la figura 4.1 se muestran, para el Xylitol, las soluciones que proporcionan los métodos FDM y RHBIM para los modelos propuesto y clásico, para el sistema de tamaño $L(t)$, para las masas líquida y sólida dadas por $M_\ell(t)$ y $M_s(t)$. Aquí se ha considerado un proceso con las condiciones límite isotérmicas dadas por la ecuación (4.1).

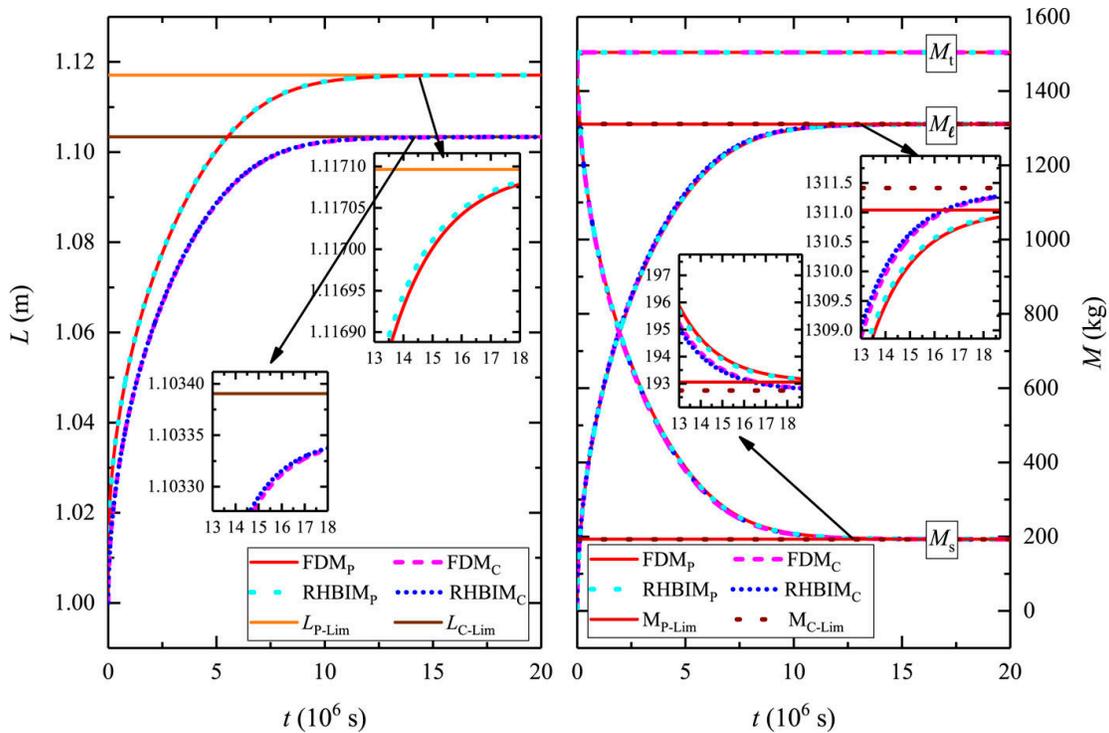


Figura 4.1: Evolución temporal de $L(t)$, $M_\ell(t)$, $M_s(t)$ y masa total $M(t)$ calculada con los métodos FDM y RHBIM para un proceso de fusión de Xylitol. Las líneas rojas continuas y discontinuas corresponden a las soluciones obtenidas del FDM. Las líneas de puntos azules corresponden a las soluciones de RHBIM. La masa total del sistema se calcula cada paso para ilustrar que la conservación de la masa se satisface de acuerdo con las ecuaciones (4.9) y (4.10). Las soluciones a la propuesta (p) y al modelo clásico (c) aparecen como subíndices en las leyendas para los métodos numéricos y semianalíticos.

Las expresiones analíticas exactas para los valores de estado estacionario que se muestran en la figura 4.1, se derivan en la sección del apéndice al final de este documento. Para validar las soluciones numéricas, en la tabla 4.3, se comparan estos valores del estado estacionario con las soluciones calculadas a través del FDM y el RHBIM para ambos modelos a tiempos grandes.

Una propiedad importante de los dispositivos de almacenamiento de calor a alta temperatura es su capacidad para almacenar energía como calor latente y como calor sensible. En aplicaciones relacionadas con la recolección y el almacenamiento de energía solar para su uso posterior en calefacción doméstica o plantas termoeléctricas, la energía total almacenada por el PCM juega un papel crucial en el ahorro o en la reducción del consumo de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica. En la figura 4.2, la energía absorbida como calor latente y calor sensible obtenida a través de la solución del modelo propuesto y el modelo clásico, se muestra para el Xylitol. Desde las soluciones hasta las variables dinámicas del movimiento, la masa fundida, la masa líquida y sólida del PCM, podemos obtener el calor sensible absorbido por el Xylitol, como se describe en la sección 4.2, durante el proceso de fusión. La energía absorbida por el PCM como calor latente se puede encontrar utilizando la masa fundida del sólido:

$$Q_f = L_f \Delta M_s, \quad (4.31)$$

donde ΔM_s está dada por:

$$\Delta M_s = \int_{\xi(t)}^{L(t)} \rho_s(T_s(x, t)) dx - \int_{\xi(t+\Delta t)}^{L(t+\Delta t)} \rho_s(T_s(x, t + \Delta t)) dx, \quad (4.32)$$

para un sistema donde se considera la expansión térmica, y:

$$\Delta M_s = \rho_{s_{ref}} (L(t) - \xi(t)) - \rho_{s_{ref}} (L(t + \Delta t) - \xi(t + \Delta t)), \quad (4.33)$$

cuando la expansión térmica es despreciable. En la figura 4.2, se muestra también la evolución temporal de la energía total absorbida por el PCM, $Q_t(t) = Q_s(t) + Q_f(t)$.

La diferencia porcentual relativa (DPR) entre las soluciones numéricas y las soluciones de estado estacionario descritas en el apéndice se calcula de la siguiente manera:

$$\text{DPR}_{\text{num}} = \left| \frac{F_{\text{num}} - F_{\text{lim}}}{F_{\text{lim}}} \right| \times 100 \%, \quad (4.34)$$

donde F_{lim} es la solución del estado estacionario de cualquier cantidad F mostrada en el apéndice, y F_{num} corresponde la solución obtenida mediante los métodos FDM or RHBIM para grandes

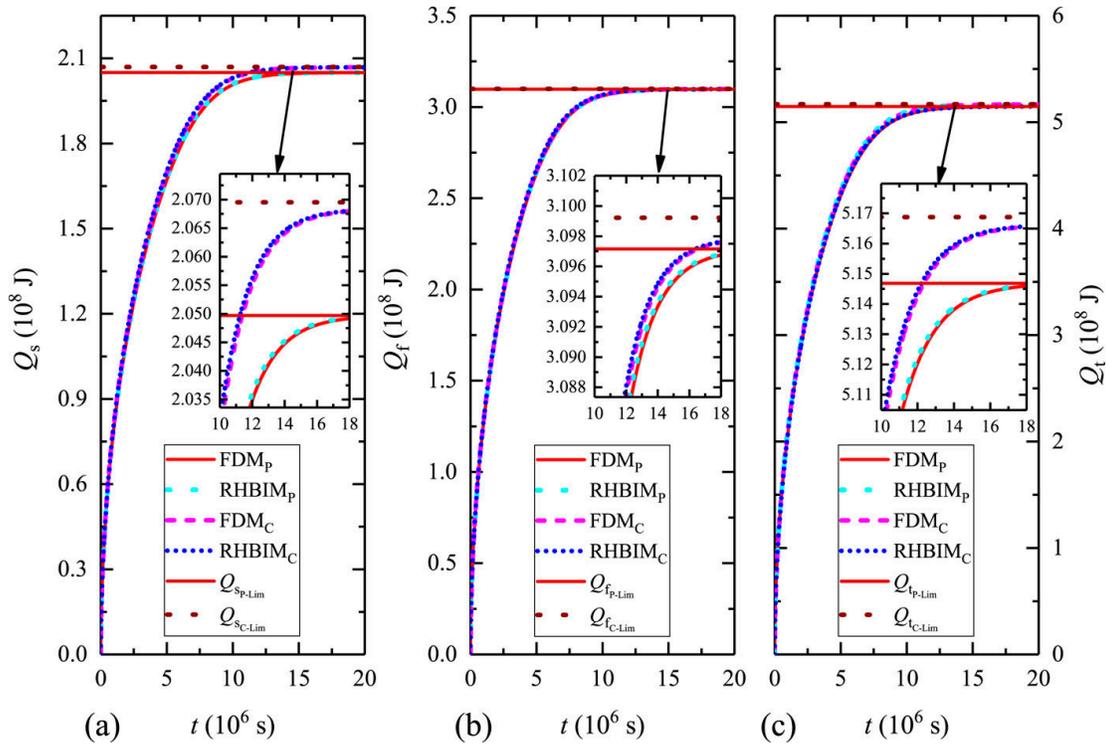


Figura 4.2: (a) Calor sensible absorbido, (b) energía absorbida a través del calor latente y (c) energía térmica total absorbida por la muestra de Xylitol. Las energías se calculan utilizando las variables dinámicas $\xi(t)$ y $L(t)$, la masa fundida del sólido y la masa líquida y sólida en función del tiempo, obtenida al aplicar los métodos FDM y RHBIM. La energía absorbida por el calor sensible y latente se calcula cada 1×10^3 s, de acuerdo con las cuatro etapas descritas en la sección 4.2 y la ecuación (4.31). Las líneas rojas corresponden a las soluciones FDM obtenidas del modelo clásico y el propuesto, las líneas azules corresponden a las soluciones predichas por el RHBIM.

valores en el tiempo.

Tabla 4.3: Diferencia porcentual relativa entre las soluciones numéricas para valores de tiempo grandes y las soluciones exactas de estado estacionario para la muestra de Xylitol que se muestra en las figuras 4.1 and 4.2. Las soluciones de estado estacionario para el modelo clásico se pueden obtener tomando el límite de las expresiones encontradas en el apéndice, cuando $\beta \rightarrow 0$.

	Modelo Clásico		Modelo propuesto	
	RPD _{FDM} (%)	RPD _{RHBIM} (%)	RPD _{FDM} (%)	RPD _{RHBIM} (%)
L_{lim}	0.004565	0.004179	0.000573	0.000446
$M_{\ell_{lim}}$	0.007356	0.006905	0.004319	0.003762
$M_{s_{lim}}$	0.019655	0.016579	0.029335	0.025601
$Q_{s_{lim}}$	0.060474	0.059231	0.008430	0.007264
$Q_{f_{lim}}$	0.045028	0.044600	0.004295	0.003792
$Q_{t_{lim}}$	0.051213	0.050458	0.006136	0.005175

Dentro del rango de temperatura considerado en este ejemplo y para el tipo de aplicaciones de este material, por ejemplo, la calefacción doméstica, la diferencia entre las soluciones obtenidas del modelo propuesto y el modelo clásico puede no ser significativa. Cerca del estado estacionario, cuando el sistema tiene su longitud máxima, ha crecido aproximadamente 3.0827% más cuando se tiene en cuenta la dilatación térmica, como se ilustra en la figura ???. Para aplicaciones prácticas, las cantidades físicas más importantes son el calor sensible absorbido, el calor latente y la energía total absorbida por el Xylitol, que se muestran en la figura ???. Una estimación numérica de la diferencia entre los valores pronosticados por el modelo clásico y el modelo propuesto en este trabajo, será la siguiente diferencia porcentual relativa:

$$DPR_{Q_i} = \left| \frac{Q_i^c - Q^p}{Q^p} \right| \times 100\%, \quad (4.35)$$

donde Q_i^p es el calor latente absorbido de acuerdo con la solución del modelo propuesto por las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.11), y $i = s, f$ or t . Q_i^c es el calor absorbido, obtenido por medio de la solución al modelo clásico descrito por las ecuaciones (4.8), (4.10) y (4.12). En la tabla 4.4, el DPR definido por la ecuación (4.35) se calcula con las soluciones FDM y RHBIM para el calor sensible, el calor latente y el calor total absorbido por la muestra de Xylitol que se muestra en la figura 4.2. Los DPR entre los dos modelos que se muestran en la tabla 4.4 pueden no ser significativos para las temperaturas de operación y el tipo de aplicaciones de Xylitol.

En la figura 4.3, se muestra la evolución temporal de la longitud del sistema, la masa del líquido y la masa del sólido para la sal nitrurada, $KNO_3/NaNO_3$. Como en el ejemplo anterior, las

Tabla 4.4: Diferencia porcentual relativa entre los modelos propuesto y clásico para la muestra de Xylitol que se muestra en la figura 4.2.

Tiempo ($\times 10^6$ s)	DPR $_{Q_s}$ (%)		DPR $_{Q_f}$ (%)		DPR $_{Q_t}$ (%)	
	RHBIM	FDM	RHBIM	FDM	RHBIM	FDM
4.0	1.5786	1.5783	0.5772	0.5837	0.9645	0.9685
8.0	1.2649	1.2701	0.2501	0.2564	0.6494	0.6551
12.0	0.9916	0.9961	0.0644	0.0661	0.4330	0.4357
16.0	0.9246	0.9262	0.0304	0.0310	0.3865	0.3872
20.0	0.9144	0.9144	0.0254	0.0255	0.3795	0.3797

soluciones obtenidas con los dos modelos (FDM y RHBIM) se ilustran en las figuras 4.3 y 4.4. La masa total del sistema se muestra también en la figura 4.3, sólo para mostrar que se conserva durante la duración del proceso.

Dado que el coeficiente de expansión térmica para la sal en su estado líquido es significativamente mayor que el coeficiente de expansión del Xylitol, se espera que la barra muestre un mayor crecimiento durante el proceso. En aplicaciones de recolección de energía solar para la conversión de energía térmica en energía eléctrica en plantas de CSP, este material se utiliza como dispositivo de almacenamiento de calor en rangos de temperatura donde la fase líquida se puede calentar hasta 820K [27, 19]. Debido a un coeficiente de expansión térmica más alto y a un rango de temperatura más amplio, se espera que la sal nitrurada presente un crecimiento mayor que el Xylitol. El sistema crece 4.2392cm desde su longitud inicial, hasta su tamaño cercano al estado estacionario (de acuerdo con la solución RHBIM para el modelo clásico). Sin embargo, el sistema crece 22.0049cm según la solución de RHBIM del modelo propuesto, como se ilustra en la figura 4.3. El DPR máximo entre estos crecimientos es 419.08169 %.

La figura 4.4 muestra la evolución temporal de Q_s , Q_f and Q_t durante el proceso de fusión de la sal nitrurada. De esta figura, el DPR entre las soluciones obtenidas de de los modelos clásico y propuesto para la energía absorbida, Q_t , parecen ser significativamente más altos que el DPR para la muestra de Xylitol. La principal contribución a esta diferencia relativa proviene del calor sensible absorbido y no del calor latente.

En la tabla 4.5 se muestran los DPR de diferentes cantidades físicas obtenidas por las soluciones numéricas a tiempos grandes y los valores del estado estacionario para la sal nitrurada, se ilustran en las figuras 4.3 y 4.4. En la tabla 4.6 se muestra la diferencia porcentual relativa entre los dos modelos, obtenida con los métodos FDM y RHBIM para Q_s , Q_f y Q_t en diferentes tiempos del proceso de fusión de la sal.

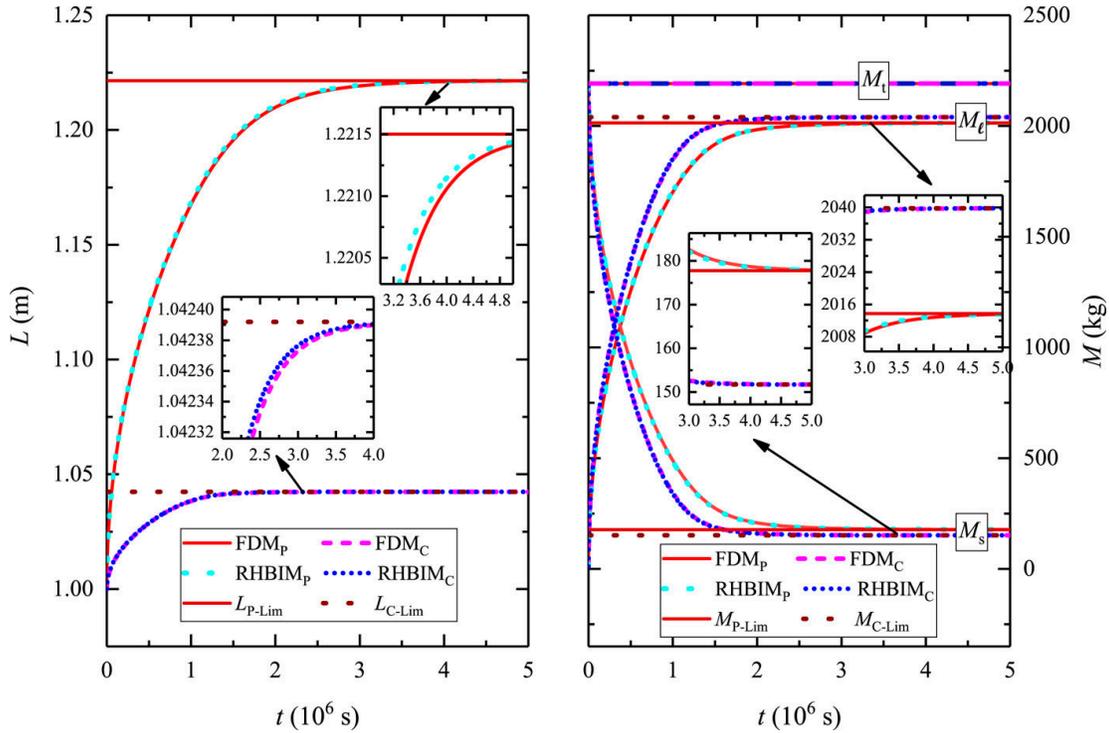


Figura 4.3: Tamaño del sistema, masa del líquido, del sólido y total obtenida con el FDM y RHBIM durante la fusión de la sal nitrurada. Las líneas rojas continuas y discontinuas corresponden a las soluciones obtenidas de la FDM. Las líneas de puntos azules corresponden a las soluciones de RHBIM

4.5. Conclusiones

1. Con la idea de imponer la conservación de masa, ha sido posible proponer un nuevo modelo donde se puede estimar la contribución de los efectos de expansión térmica. En los modelos clásicos, sólo se utiliza la conservación de la energía. Al introducir la conservación de la masa la dinámica de la interfase cambia y los efectos de expansión sufren un ajuste que se calcula consistentemente. Desde el punto de vista numérico, la ecuación de balance de masa de energía propuesta en la interfase presenta un desafío ya que el campo de temperatura está acoplado al movimiento de la interfase a través de una ecuación integro-diferencial.
2. Independientemente de las dificultades numéricas que surgen al encontrar soluciones aproximadas al modelo propuesto, el impacto observado de los efectos de expansión térmica, en el comportamiento dinámico de la energía térmica absorbida, depende del tipo de material,

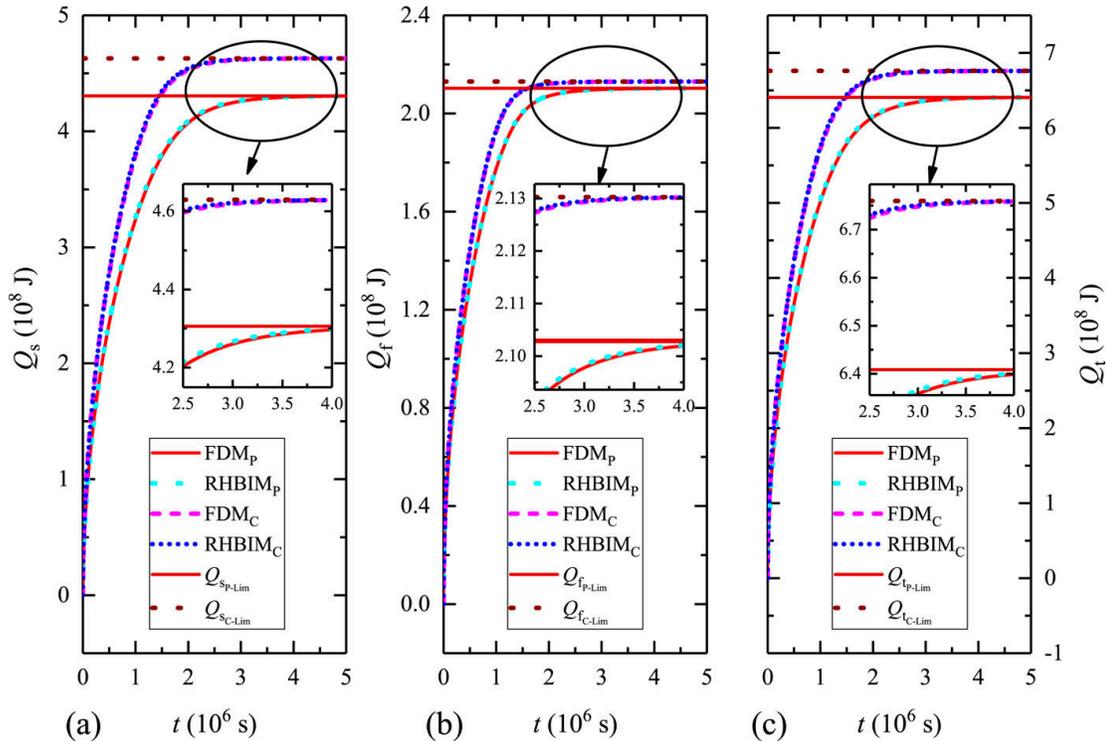


Figura 4.4: (a) Calor sensible, (b) calor latente absorbido y (c) energía térmica total almacenada por la sal nitrurada. Las energías se calculan cada 250.0s, de acuerdo con el proceso descrito en la sección 4.2 y la ecuación 4.31. Las soluciones FDM calculadas a partir de los modelos clásico y propuesto se muestran en líneas rojas, las soluciones obtenidas con el RHBIM se muestran en líneas azules.

el rango de temperatura y el tipo de aplicación. Se encontró que la diferencia porcentual relativa máxima entre el modelo propuesto y el clásico en el calor total absorbido por la muestra de Xylitol, estaba entre 0.96 % y 0.97 % según las soluciones arrojadas por los métodos FDM y RHBIM.

- Por lo tanto, para el tipo de materiales como el Xylitol y el rango de temperatura de operación en calefacción doméstica, por ejemplo, los efectos de expansión térmica pueden tener un bajo impacto en la energía absorbida y en la eficiencia de la unidad de almacenamiento térmico. En tales casos, los efectos de expansión térmica podrían ser pequeños y despreciables. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de las soluciones) emanadas de los métodos FDM y RHBIM predicen que la diferencia máxima para la energía térmica absorbida por la sal nitrurada es 14.08 %. Por lo tanto, en aplicaciones donde se usa sal nitrurada, no se puede ignorar la contribución de estos efectos en las capacidades de almacenamiento del material de cambio de fase.

Tabla 4.5: Diferencia porcentual relativa entre las soluciones numéricas para tiempos grandes y las soluciones exactas de estado estacionario para la muestra de sal de nitrato que se muestra en las figuras 4.3 y 4.4.

	Modelo clásico		Modelo propuesto	
	DPR _{FDM} (%)	DPR _{RHBIM} (%)	DPR _{FDM} (%)	DPR _{RHBIM} (%)
L_{lim}	0.000195	0.000013	0.006686	0.005157
$M_{\ell_{lim}}$	0.000498	0.000308	0.008893	0.006819
$M_{s_{lim}}$	0.006700	0.004140	0.100726	0.078030
$Q_{s_{lim}}$	0.002507	0.001489	0.039956	0.029171
$Q_{f_{lim}}$	0.000351	0.000309	0.008827	0.006927
$Q_{t_{lim}}$	0.001976	0.001117	0.029741	0.021871

Tabla 4.6: Diferencia porcentual relativa entre los modelos propuesto y clásico para la muestra de sal de nitrato que se muestra en la figura 4.4.

Tiempo ($\times 10^6$ s)	DPR _{Q_s} (%)		DPR _{Q_f} (%)		DPR _{Q_t} (%)	
	RHBIM	FDM	RHBIM	FDM	RHBIM	FDM
1.0	17.1058	17.0792	8.5485	8.6043	14.0823	14.0790
2.0	11.0954	11.2117	2.3545	2.3812	8.1552	8.2351
3.0	8.3242	8.4197	1.4878	1.5030	6.0704	6.1376
4.0	7.6855	7.7213	1.3374	1.3435	5.6006	5.6262
5.0	7.5566	7.5671	1.3083	1.3102	5.5059	5.5133

- Las diferencias porcentuales relativas calculadas a partir de las soluciones numérica y semi-analítica pueden ofrecer algunas ideas sobre la contribución que tienen estos efectos en la energía absorbida por el material. Sin embargo, en aplicaciones reales, como el almacenamiento de energía térmica en plantas de concentración de energía solar, la energía absorbida por el material de cambio de fase (sal nitrurada) es una propiedad muy importante que determina la eficiencia de la planta. Según los resultados obtenidos de la solución del modelo propuesto en este trabajo, los modelos clásicos sobreestiman el calor sensible y latente almacenado por los materiales de cambio de fase. Por un lado, en el caso de materiales como el xilitol y los rangos de temperatura de funcionamiento en aplicaciones de calefacción doméstica, la diferencia puede no afectar significativamente la eficiencia de la unidad de almacenamiento térmico.
- Por otra parte, se necesita un escenario real para determinar cómo se ve afectada la efi-

ciencia de la unidad de almacenamiento térmico al incluir efectos de expansión térmica en aplicaciones que requieren materiales de cambio de fase de alta temperatura, como la sal nitrurada considerada en este trabajo.

6. En algunas de las aplicaciones de generación de energía eléctrica, el material de cambio de fase está encapsulado, y el calor total absorbido por la unidad de almacenamiento térmico se ve afectado por los cambios de densidad debido a los incrementos de presión y los efectos de expansión térmica. Todavía falta un modelo que incorpore estos efectos; sin embargo, la conservación total y local de masas puede ofrecer el principio físico que se necesita para encontrar un modelo consistente para este tipo de aplicaciones. Todavía se debe determinar cómo los efectos de expansión térmica contribuyen a las propiedades de almacenamiento térmico de un sistema basado en materiales de cambio de fase encapsulados. Dependiendo del tipo de material y del rango de temperatura de funcionamiento, pequeños cambios en las densidades producidas por el aumento en la presión y en la temperatura durante el proceso de fusión, pueden producir una gran contribución en la capacidad de almacenamiento de energía térmica del material de cambio de fase.

Capítulo 5

Efectos de cambios de volumen en el comportamiento térmico de capas de PCM sometidas a oscilaciones de la temperatura ambiente: regímenes periódicos transitorio y estacionario

5.1. Introducción

Comúnmente se afirma que los cambios de volumen en las transiciones líquido-sólido representan como máximo el 10 % del volumen total del sistema y pueden despreciarse en el modelado asumiendo fases con densidades iguales [6]. Recientemente, se abordó el problema de los cambios de volumen durante las transiciones isobáricas y en varios tipos de PCM orgánicos para probar esta afirmación [6]. Los autores encontraron que, dependiendo de la composición química del PCM, los cambios de volumen pueden representar hasta un 24 % del volumen original en los polímeros. Según los autores, el tratamiento de los cambios de volumen experimentados por el PCM durante la transición de fase representa un desafío que debe abordarse en aplicaciones prácticas.

Los efectos del cambio de volumen en el rendimiento térmico de las capas de PCM sujetas a oscilaciones de temperatura sobre la temperatura de fusión del PCM no ha sido estudiado. En este capítulo, consideramos los efectos de los cambios de volumen sobre la energía liberada (ab-

sorbida) y la energía transferida por el PCM en presencia de dos frentes. La energía transferida por el PCM tiene variaciones significativas al considerar cambios de volumen del sistema y, principalmente, en presencia de dos frentes, que ocurren en diferentes etapas de enfriamiento en el ciclo. La propuesta es considerar un modelo que incorpore cambios de volumen promoviendo el espesor de la capa a una variable dinámica. Las oscilaciones del espesor de la capa en presencia de varios frentes obedecen a una ecuación adicional de movimiento que impone la masa total como constante del movimiento. La ecuación de movimiento para cada interfase se obtiene a través de un balance local de energía-masa que debe ser consistente con la conservación de la masa. La densidad utilizada en cada ecuación de movimiento resulta del balance de masa propuesto en este trabajo. El comportamiento térmico de la capa PCM en los regímenes periódicos transitorio y estacionario, se analiza a través de la energía térmica liberada (absorbida). Los efectos volumétricos sobre el calor latente y el calor sensible liberado (absorbido) durante el proceso de solidificación (fusión) se discuten en detalle. Se utilizan métodos numéricos y semianalíticos que consisten en el método de elementos finitos (FEM) y el método integral de balance de calor (HBIM), para resolver las ecuaciones de movimiento propuestas. Se utilizan dos métodos diferentes para verificar la consistencia de las soluciones para las variables dinámicas, la energía liberada (absorbida) por la capa de PCM y la energía liberada por la superficie interior. La colisión de dos frentes produce un perfil continuo de temperatura que no es uniforme en el sitio de colisión. El HBIM se adapta introduciendo un balance de energía local en el lugar de la colisión y prediciendo la evolución temporal del campo de temperatura justo después de la aniquilación de dos interfaces. El FEM se utiliza para verificar la consistencia de las soluciones semianalíticas. La masa total de la capa PCM se registra en cada intervalo de tiempo para garantizar que no se crea ni se destruye masa durante todo el proceso de cambio de fase. La evolución en el tiempo de los calores sensible y latente liberados (absorbidos) y la energía liberada por la superficie interior hacia la habitación se comparan con modelos propuestos por otros autores. Finalmente, encontramos que la eficiencia de una capa de PCM como barrera térmica cercana al régimen periódico estacionario puede reducirse al considerar los cambios de volumen durante la transición de fase.

5.2. Descripción del Sistema Físico y Modelo Matemático

Los efectos volumétricos producidos por la diferencia de densidad entre las fases líquida y sólida se consideran cuando la superficie externa está sujeta a condiciones de contorno periódicas y la temperatura de la superficie interna es constante e inferior a T_m . Se considera insignificante la dependencia de las densidades de líquidos y sólidos con respecto a la temperatura dentro del rango de temperatura y PCM considerado en este trabajo [21]. Se utiliza octadecano como

PCM, y dentro del error experimental, la densidad del sólido es prácticamente constante en un amplio rango de temperatura [260, 301.13] K. La mayor variación de la densidad del líquido es inferior al 1,5 % dentro del rango máximo de temperatura en la fase líquida [301.13, 313.15] K, que se utilizará en este trabajo. Los efectos de expansión térmica son insignificantes y solo se considerarán las variaciones de volumen producidas por la diferencia de densidad entre las fases líquida y sólida. Se discutirán más adelante dos posibles escenarios.

- Oscilaciones de temperatura en la superficie externa por encima de la temperatura de fusión del PCM: dinámica de un frente.
- Oscilaciones de temperatura alrededor de la temperatura de fusión del PCM: dinámica de dos frentes con coexistencia de tres fases, dinámica de un frente con coexistencia de dos fases y sin presencia de cambio de fase.

El sistema bajo consideración consiste en una capa de PCM de espesor L y sección transversal S con un límite izquierdo (exterior) en contacto con el aire ambiente y el límite derecho (interior) en contacto con el aire en el interior de una habitación. El flujo térmico es perpendicular a la superficie de la capa de PCM y la temperatura se distribuye uniformemente por las superficies exterior e interior. Se emplean condiciones de contorno isotérmicas en cada interfase líquido-sólido con un valor de temperatura igual a la temperatura de fusión T_m del PCM. El límite derecho en $x = L(t)$ está sujeto a condiciones de límite isotérmicas y el límite izquierdo en la interfaz aire exterior-PCM ($x = 0$) está sujeto a condiciones de límite periódicas, como sigue:

$$\begin{aligned} T_2(0, t) &= T_0 + \delta \sin(\omega t + \phi) & \text{and,} \\ T_2(\xi_1(t), t) &= T_1(\xi_1(t), t) = T_m, \\ T_1(L(t), t) &= T_C, \end{aligned} \tag{5.1}$$

donde T_0 representa la temperatura media diaria, δ la amplitud de las oscilaciones de temperatura, $\omega = 2\pi/T$ la frecuencia angular con un periodo de 24 h y ϕ es el ángulo de fase. El frente sólido líquido en cualquier momento t está ubicado en $x = \xi_1(t)$. Las oscilaciones de la temperatura ambiente se obtuvieron ajustando datos meteorológicos a una función periódica, en una región tropical ubicada en Villahermosa, Tabasco en México [20]. La temperatura en el límite derecho en $x = L(t)$ está representada por T_C y está por debajo de la temperatura de fusión del PCM. La temperatura es uniforme y homogéneamente distribuida por toda la superficie interior. Las diferencias máximas de temperatura en el líquido son $T_H - T_m \ll T_m$, y en la fase sólida son $T_m - T_C \ll T_m$. El flujo de calor neto en la interfaz es pequeño en estos rangos de

temperatura y la transición de fase tiene lugar cerca del equilibrio termodinámico; entonces, no se consideran los efectos de sobreenfriamiento. Además, el octadecano tiene un bajo grado de sobreenfriamiento dentro del rango de temperatura de operación considerado en este trabajo [79].

5.2.1. Dinámica de un frente: régimen periódico transitorio y estacionario

El espesor de la capa de PCM debe mostrar cambios de volumen durante la transición de fase según la conservación de la masa total, por esa razón se considerará ahora como una variable dinámica definida por $L(t)$. Los cambios de volumen se han considerado previamente durante las transiciones de fase a presión constante [71]. Describimos brevemente las ecuaciones de movimiento correspondientes, que se pueden aplicar a cualquier tipo de condiciones de contorno. En una capa de PCM de espesor $L(t)$, cuando la temperatura en $x = 0$ está por encima de T_m , el dominio de la fase líquida se encuentra en el intervalo: $0 \leq x \leq \xi_1(t)$, donde $\xi_1(t)$ es la posición de la interfaz líquido-sólido. Además, el dominio de la fase sólida se encuentra en el intervalo $\xi_1(t) \leq x \leq L(t)$, donde el límite en $x = L(t)$ siempre está por debajo de T_m . El balance local de energía-masa en $x = \xi_1(t)$ que es consistente con los desplazamientos de volumen en este tipo de configuraciones [71], está dado por:

$$\rho_\ell L_f \frac{d\xi_1(t)}{dt} = -k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t)} + k_s \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t)}, \quad (5.2)$$

donde $T_1^{(s)}(x, t)$ ($T_2^{(\ell)}(x, t)$) es la distribución de temperatura en el sólido (líquido) como se ilustra en la Figura 5.1, ρ_ℓ es la densidad de la fase líquida y L_f es el calor latente de fusión del PCM. La ecuación de movimiento para $L(t)$ se puede obtener directamente a través de la derivada temporal total de la masa por unidad de área A del PCM, considerando esta cantidad como una constante del movimiento, de la siguiente manera:

$$\rho_s \frac{d\xi_1(t)}{dt} + \rho_s \left(\frac{dL(t)}{dt} - \frac{d\xi_1(t)}{dt} \right) = 0. \quad (5.3)$$

Las ecuaciones (5.2) y (5.3) son válidas para procesos de fusión y solidificación, y consideran cambios de volumen durante la transición de fase producida por la diferencia de densidad entre líquido y sólido. La densidad de la fase líquida aparece en la ecuación (5.2) cuando el límite móvil es $L(t)$, como se muestra en la Ref. [71]. El balance energético-masa local dentro de las

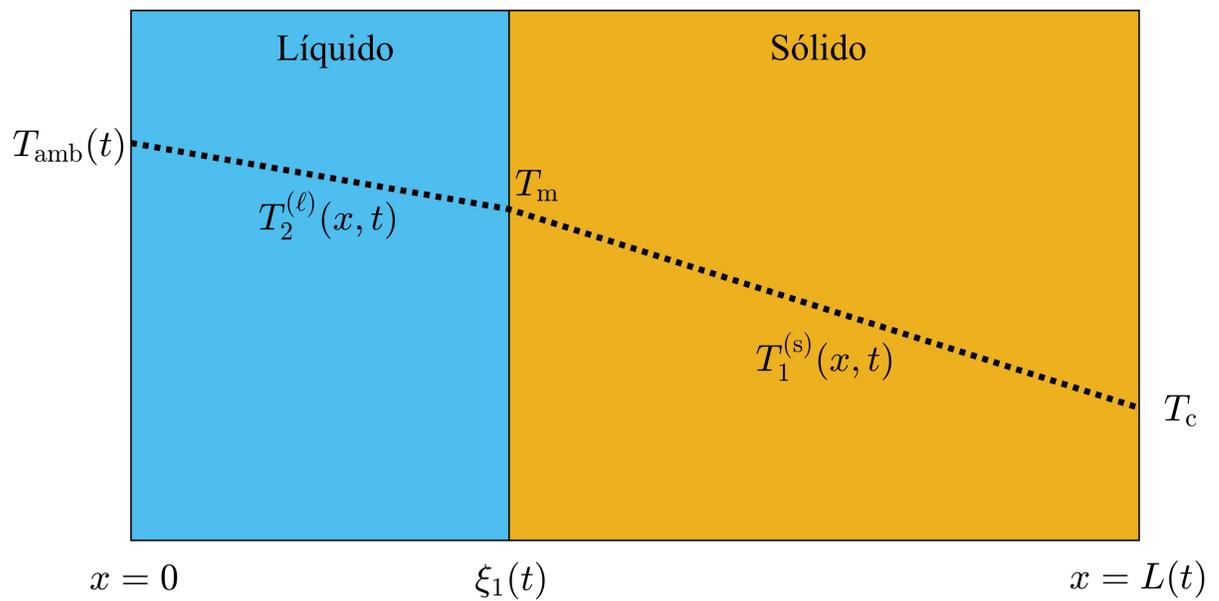


Figura 5.1: Representación esquemática de la capa PCM en presencia de una interfase líquido-sólido o frente con los perfiles de temperatura en la fase líquida (región 2) y fase sólida (región 1).

fases líquida y sólida se toma en consideración a través de la siguiente ecuación de calor:

$$\rho_i C_i \frac{\partial T_i(x, t)}{\partial t} - k_i \frac{\partial^2 T_i(x, t)}{\partial x^2} = 0, \quad (5.4)$$

donde ρ_i , C_i y k_i es la densidad, la capacidad calorífica específica y la conductividad térmica de la fase i , con $i = \ell(s)$ para líquido (sólido). El problema de dinámica de un frente se define a través de las ecuaciones (5.2)–(5.4), con las condiciones de contorno correspondientes, dadas por la ecuación (5.1)

Se han aplicado condiciones de contorno isotérmicas homogéneas al problema de dinámica de un frente donde, por un lado, la temperatura en $x = 0$ es constante y superior a T_m . Por otro lado, la temperatura en $x = L(t)$ es constante y por debajo de T_m . Se han encontrado soluciones de estado estacionario para el espesor $L(t)$ y la posición de la interfase líquido-sólido $\xi_1(t)$ cuando el sistema está sujeto a este tipo de condiciones de contorno [71]. Se aplican condiciones de contorno periódicas en $x = 0$, que emulan la temperatura ambiente en la superficie exterior de la capa PCM. Los valores de estado estacionario encontrados en la Ref. [71] se puede aplicar para definir los límites superior e inferior de la posición de la interfaz y el espesor de la capa cuando el sistema está sujeto a las condiciones de contorno que se muestran en la Ecuación (5.1). De acuerdo con los valores de estado estacionario para la posición de la interfaz líquido-sólido que se encuentran en la Ref. [71], un límite superior e inferior para ξ_1 cuando el sistema está en régimen periódico estacionario y sujeto a las condiciones de contorno dadas por la ecuación (5.1) están dadas por:

$$\xi_{sp}^{(u)} = \frac{k_\ell (T_0 + \delta - T_m) (\rho_s L(0) - (\rho_s - \rho_\ell) \xi_1(0))}{\rho_\ell k_\ell (T_0 + \delta - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)}, \text{ y} \quad (5.5a)$$

$$\xi_{sp}^{(l)} = \frac{k_\ell (T_0 - \delta - T_m) (\rho_s L(0) - (\rho_s - \rho_\ell) \xi_1(0))}{\rho_\ell k_\ell (T_0 - \delta - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)}, \quad (5.5b)$$

donde $\xi_{sp}^{(u)}$ y $\xi_{sp}^{(l)}$, representan el límite superior e inferior de la posición de la interfaz en el régimen periódico estable. Los valores de temperatura más altos y más bajos están representados por $T_0 + \delta$ y $T_0 - \delta$. La posición inicial de la interfaz y el grosor de la capa PCM están representados por $\xi_1(0)$ y $L(0)$, respectivamente. Adicionalmente, podemos aplicar la expresión analítica para el espesor de la capa PCM en el estado estacionario [71], para determinar los límites superior e inferior de L en el régimen periódico estacionario de la siguiente manera:

$$L_{sp}^{(u)} = \frac{(k_s (T_m - T_C) + k_\ell (T_0 + \delta - T_m)) (\rho_s L(0) - (\rho_s - \rho_\ell) \xi_1(0))}{\rho_\ell k_\ell (T_0 + \delta - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)}, \text{ y} \quad (5.6a)$$

$$L_{sp}^{(l)} = \frac{(k_s (T_m - T_C) + k_\ell (T_0 - \delta - T_m)) (\rho_s L(0) - (\rho_s - \rho_\ell) \xi_1(0))}{\rho_\ell k_\ell (T_0 - \delta - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)}. \quad (5.6b)$$

Aquí, $L_{sp}^{(u)}$ ($L_{sp}^{(l)}$) representa el límite superior (inferior) de L en el régimen periódico constante. La conservación de masa en la ecuación (5.2) se aplicó considerando el límite en contacto con el interior en $x = L(t)$ como una variable dinámica. En consecuencia, las ecuaciones (5.5a)–(5.6b) solo son válidas cuando la superficie exterior de la capa PCM en $x = 0$ está fija en el tiempo y la frontera derecha en contacto con el interior en $x = L(t)$ es la frontera móvil.

5.2.2. Dinámica de dos frentes

La formación de dos o más frentes líquido-sólido y la coexistencia de varias fases líquidas y sólidas adyacentes depende de las oscilaciones de la temperatura ambiente, las propiedades termodinámicas del PCM y el espesor de la capa. Más adelante se presentarán las ecuaciones de movimiento que describen los efectos de los desplazamientos de volumen en la dinámica de dos interfaces líquido-sólido. Las propiedades termodinámicas del PCM, espesor de capa y temperatura ambiente utilizadas en este trabajo, producirán dos frentes líquido-sólido durante los periodos del día en que la temperatura ambiente sea inferior a T_m . Los dos frentes chocarán en algún instante durante la etapa de enfriamiento, y se formará un frente líquido-sólido que evolucionará con el tiempo cuando la temperatura ambiente oscile por encima de T_m .

Inicialmente, la configuración de la capa de PCM consiste de dos losas sólidas delgadas y se considera que la temperatura ambiente es inferior a T_m . Esta temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del PCM en las primeras horas de la parte inicial del ciclo, cuando los dos frentes sólidos iniciales se propagan y chocan durante la etapa de enfriamiento. Después de la colisión, la capa de PCM estará en su estado sólido, cuando sólo se absorba el calor sensible, mientras la temperatura ambiente esté aumentando pero aún está por debajo de T_m . El proceso de calentamiento comienza cuando la temperatura ambiente aumenta y alcanza T_m . Se forma una losa delgada de líquido en la superficie exterior y se observa una dinámica de frente único durante el intervalo de tiempo en el que la temperatura ambiente está por encima de T_m . La posición frontal única está limitada por el valor que se muestra en la ecuación (5.5a); por lo tanto, siempre estará presente una configuración de un frente durante el proceso de calentamiento del ciclo. El proceso de enfriamiento comienza cuando la temperatura ambiente está disminuyendo y alcanza T_m . Finalmente, se forma una delgada losa sólida en la superficie exterior mientras el frente existente dentro de la capa de PCM se mueve hacia la interfaz recién formada. La capa PCM está bajo la presencia de una configuración de dos frentes durante la etapa de enfriamiento y el proceso se repite.

La figura 5.2 es una ilustración esquemática del frente y la configuración de fase durante los períodos del día donde están presentes dos frentes líquido-sólido. La distribución de temperatura dentro de cada fase está etiquetada según las regiones: 1, 2 y 3 de derecha a izquierda, como se muestra en la Figura 5.2. Las regiones 1, 2 y 3 representan una configuración de fase sólido-líquido-sólido con una distribución de temperatura $T_1^{(s)}(x, t)$, $T_2^{(\ell)}(x, t)$ y $T_3^{(s)}(x, t)$, respectivamente. La temperatura en la superficie interior (frontera derecha) en $x = L(t)$ es constante e igual a $T_C < T_m$. La figura 5.2 asume que la temperatura en la superficie exterior está por debajo de la temperatura de fusión del PCM; por lo tanto, la capa líquida entre $\xi_2(t)$ y $\xi_1(t)$ se transformará gradualmente en sólida. La masa de líquido $\Delta m_\ell^{(1)}$ en estrecho contacto con $\xi_1(t)$ que se transforma en fase sólida entre t y $t + \Delta t$ se puede obtener a través de un balance de masa de la fase sólida en la región 1 de la siguiente manera:

$$\Delta m_\ell^{(1)} = \rho_s (L(t + \Delta t) - xi_1(t + \Delta t)) - \rho_s (L(t) - xi_1(t)). \quad (5.7)$$

Aquí, el primer término del lado derecho representa la masa del sólido en la región 1 en $t + \Delta t$ y el segundo término es la masa del sólido en el tiempo t . El balance de masa implica que $\Delta m_\ell^{(1)}$ es equivalente a la masa del sólido en la región 1 que se forma entre t y $t + \Delta t$. La última ecuación se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\Delta m_\ell^{(1)} = \rho_s (\Delta L(t) - \Delta \xi_1(t)), \quad (5.8)$$

donde $\Delta L(t) = L(t + \Delta t) - L(t)$ y $\Delta \xi_1(t) = xi_1(t + \Delta t) - xi_1(t)$ representan el desplazamiento del espesor de la capa y el movimiento de la interfaz entre t y $t + \Delta t$, respectivamente. La tasa de solidificación de la masa líquida $\Delta m_\ell^{(1)}$ en contacto con la interfaz en $x = \xi_1(t)$ se produce cuando $\Delta m_\ell^{(1)}$ libera energía térmica en forma de calor latente durante un pequeño intervalo de tiempo Δt . En consecuencia, el flujo térmico $dQ_s^{(1)}/dt$ liberado en la posición de interfaz $\xi_1(t)$ es mayor que el flujo térmico absorbido desde la capa líquida $dQ_{\ell}^{(2)}/dt$ en $x = \xi_1(t)$, como se muestra en la Figura ???. Entonces, el balance energía-masa en $x = \xi_1(t)$ está dado por

$$\rho_s L_f \left(\frac{dL(t)}{dt} - \frac{d\xi_1(t)}{dt} \right) = \frac{dQ_s^{(1)}}{dt} - \frac{dQ_\ell^{(2)}}{dt}. \quad (5.9)$$

El perfil de temperatura en la región 1 debe ser una función decreciente de x y debe tener concavidad negativa en la región 2 dentro de la capa líquida, como se ilustra en la Figura ???. En

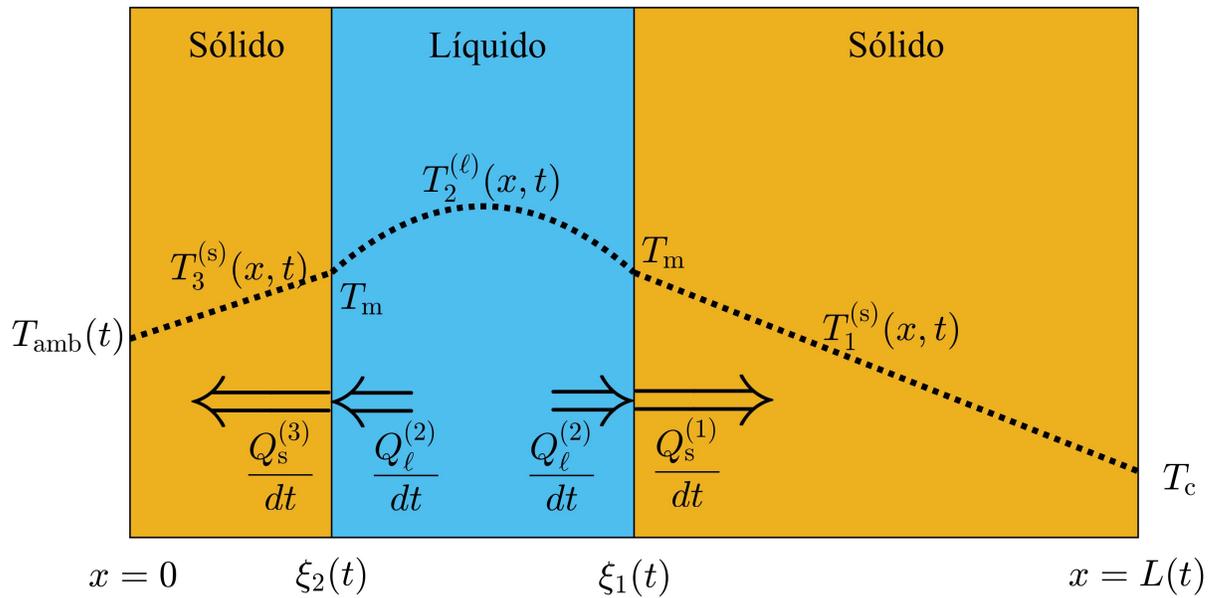


Figura 5.2: Configuración trifásica con capa PCM en presencia de dos frentes. La configuración de dos frentes se observa cuando la temperatura en la superficie exterior es inferior a T_m . La capa líquida libera energía térmica a las fases sólidas en las regiones 1 y 3 (no se consideran los efectos de sobreenfriamiento).

consecuencia, el flujo térmico neto en $x = \xi_1(t)$ se puede obtener de la siguiente manera

$$\frac{dQ_s^{(1)}}{dt} - \frac{dQ_\ell^{(2)}}{dt} = -k_s \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t)} + k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t)}. \quad (5.10)$$

La tasa de energía liberada por la masa líquida $\Delta m_\ell^{(1)}$ es igual al flujo térmico neto en $\xi_1(t)$, y el balance de energía-masa en $\xi_1(t)$ viene dado por

$$\rho_s L_f \left(\frac{dL(t)}{dt} - \frac{d\xi_1(t)}{dt} \right) = -k_s \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t)} + k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t)} \quad (5.11)$$

Además, parte de la masa líquida $\Delta m_\ell^{(2)}$ adyacente a la fase sólida en la región 3, se transformará en fase sólida entre t y $t + \Delta t$. La masa de sólido en la región 3 aumentará durante este intervalo de tiempo, ya que la temperatura en la superficie exterior está por debajo de T_m como se ilustra en la Figura 5.2. De acuerdo con el balance de masa, $\Delta m_\ell^{(2)}$ debería ser igual a la masa de sólido que se forma durante este intervalo de tiempo, y viene dada por

$$\Delta m_\ell^{(2)} = \rho_s (\xi_2(t + \Delta t) - \xi_2(t)). \quad (5.12)$$

La energía liberada por esta masa de líquido como calor latente, resulta del flujo térmico neto en $x = \xi_2(t)$. La masa de líquido $\Delta m_\ell^{(2)}$ libera energía térmica a la fase sólida en la región 3 y absorbe energía térmica de la capa líquida. La tasa de energía liberada $dQ_s^{(3)}/dt$ en $\xi_2(t)$ excede la tasa de energía absorbida de la capa líquida $dQ_\ell^{(2)}/dt$ cerca de la interfaz $\xi_2(t)$ cuando tiene lugar la solidificación. Además, el perfil de temperatura en la región 3 es una función creciente de x ya que la temperatura en la superficie exterior está por debajo de la temperatura de fusión del PCM, como se muestra en la Figura 5.2. La distribución de temperatura en la capa líquida cercana a $x = \xi_2(t)$ muestra una pendiente positiva debido a su concavidad como se ilustra en la Figura 5.2. En consecuencia, la cantidad neta de flujo térmico en $x = \xi_2(t)$ viene dada por:

$$\frac{dQ_s^{(3)}}{dt} - \frac{dQ_\ell^{(2)}}{dt} = k_s \left. \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t)} - k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t)}. \quad (5.13)$$

La tasa de transferencia de energía térmica en $x = \xi_2(t)$ es igual a la tasa de energía de calor latente liberada por $\Delta m_\ell^{(2)}$. Aplicando un balance térmico entre las dos últimas ecuaciones, el

balance local de energía-masa en $\xi_2(t)$ se puede obtener de la siguiente manera

$$\rho_s L_f \frac{d\xi_2(t)}{dt} = k_s \left. \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t)} - k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t)}. \quad (5.14)$$

La densidad que aparece en las Ecuaciones (5.11) y (5.14) debe ser la densidad de la fase que incorpora el balance de masa correcto. Ahora se puede aplicar la conservación de la masa total del PCM para obtener la ecuación de movimiento para el espesor de la capa de PCM. En presencia de dos frentes, como se muestra en la Figura 5.2, la masa total del PCM está dada por

$$m(t) = \rho_s \xi_2(t) + \rho_\ell (\xi_1(t) - \xi_2(t)) + \rho_s (L(t) - \xi_1(t)). \quad (5.15)$$

La derivada temporal de $m(t)$ es igual a cero cuando se conserva la masa de la capa PCM, y la ecuación de movimiento de $L(t)$ viene dada por

$$\rho_s \frac{d\xi_2(t)}{dt} + \rho_\ell \left(\frac{d\xi_1(t)}{dt} - \frac{d\xi_2(t)}{dt} \right) + \rho_s \left(\frac{dL(t)}{dt} - \frac{d\xi_1(t)}{dt} \right) = 0. \quad (5.16)$$

Las ecuaciones (5.11), (5.14), y (5.16) representan las ecuaciones de movimiento para $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$ y $L(t)$ que incorporan los cambios de volumen inducidos por la presencia de dos frentes móviles durante la etapa de enfriamiento del ciclo (cuando la superficie exterior está por debajo de T_m).

La masa del líquido $\Delta m_\ell^{(1)}$ usada para obtener la ecuación (5.11), también se puede estimar restando la masa del líquido $\Delta m_\ell^{(2)}$ cerca de $\xi_2(t)$ de la masa total de líquido Δm_ℓ que se transformará en sólido entre t y $t + \Delta t$. La masa de líquido que cambiará a su estado sólido está dada por:

$$m_\ell(t) - m_\ell(t + \Delta t) = \rho_\ell (\xi_1(t) - \xi_2(t)) - \rho_\ell (\xi_1(t + \Delta t) - \xi_2(t + \Delta t)); \quad (5.17)$$

por lo tanto, $\Delta m_\ell^{(1)}$ puede obtenerse de la ecuación (5.12) y de la última ecuación, como sigue

$$\Delta m_\ell^{(1)} = \rho_\ell (\xi_1(t) - \xi_2(t)) - \rho_\ell (\xi_1(t + \Delta t) - \xi_2(t + \Delta t)) - \rho_s (\xi_2(t + \Delta t) - \xi_2(t)). \quad (5.18)$$

La tasa de masa transformada $\Delta m_\ell^{(1)}/\Delta t$ cuando $\Delta t \rightarrow 0$ es entonces:

$$\frac{d m_\ell^{(1)}}{dt} = \rho_\ell \left(\frac{d\xi_2(t)}{dt} - \frac{d\xi_1(t)}{dt} \right) - \rho_s \frac{d\xi_2(t)}{dt}, \quad (5.19)$$

que también resulta al resolver $\rho_s (dL(t)/dt - d\xi_1(t)/dt)$ de la Ecuación (5.16). En consecuencia, a través de un balance de masa en la capa líquida o de la conservación de la masa total, se

obtiene una ecuación de movimiento equivalente para $\xi_1(t)$ como sigue

$$\rho_\ell L_f \left((1 - \rho_s/\rho_\ell) \frac{d\xi_2(t)}{dt} - \frac{d\xi_1(t)}{dt} \right) = -k_s \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_1(t)} + k_\ell \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_1(t)}. \quad (5.20)$$

La ecuación (5.20) es completamente equivalente a la ecuación (5.11) debido al balance de masa en la capa líquida y la conservación de la masa total. El problema de la dinámica de dos frentes se describe a través de las ecuaciones (5.11), (5.14), y (5.16) o de manera equivalente a través de las ecuaciones (5.14), (5.16) y (5.20). El flujo térmico neto que se muestra en el lado derecho de las ecuaciones (5.11), (5.14) y (5.20) se puede obtener a través del campo de temperaturas en cada fase, que se encuentra resolviendo el balance de energía local que se muestra en la ecuación (5.4).

5.2.3. Ajustes volumétricos en la formación-aniquilación de frentes

La formación de varios frentes se produce cuando la temperatura en la superficie exterior oscila alrededor de la temperatura de fusión del PCM. En este trabajo se consideran tres escenarios posibles en la formación-aniquilación que se deben principalmente a las oscilaciones de la temperatura ambiente y a las propiedades termodinámicas y al espesor de la capa de PCM. Se formará fase sólida cuando la temperatura ambiente alcance la temperatura de fusión T_m , disminuyendo hacia su mínimo diario. Se formará fase líquida cuando la temperatura ambiente alcance T_m y aumente hasta su máximo diario. Finalmente, los dos frentes, $\xi_1(t)$ y $\xi_2(t)$ chocarán durante los intervalos de tiempo donde la temperatura ambiente esté por debajo de la temperatura de fusión del PCM. El espesor de la capa de PCM utilizada en este capítulo es tal que $\xi_1(t)$ y $\xi_2(t)$ se encontrarán en algún instante cuando la temperatura en la superficie exterior aún esté por debajo de T_m .

En este capítulo, se introducen ajustes de volumen durante la creación de un frente y durante la aniquilación de $\xi_1(t)$ y $\xi_2(t)$. Se incorpora también cambios de volumen de la capa PCM para que no crear ni destruir masa durante la creación de una nueva fase. En este trabajo no se considera el sobreenfriamiento del líquido y se supone que la temperatura de saturación líquido-sólido es igual a su valor en el equilibrio termodinámico T_m . Se formará una nueva fase sólida y será termodinámicamente estable cuando la tasa de energía liberada al exterior $dQ_s^{(3)}/dt$ por la fase sólida recién formada de espesor desconocido $\xi_2(t_a)$ sea igual a la energía liberada por la fase líquida $dQ_\ell^{(2)}/dt$ en contacto con la nueva fase, como se muestra en la Figura 5.3. El instante de tiempo t_a cuando la nueva fase sólida es estable, corresponde a cualquier valor de tiempo cuando la temperatura en la superficie exterior es igual o justo por debajo de la temperatura de

fusión del PCM. El flujo térmico dentro de la nueva fase sólida y cerca de $x = \xi_2(t_a)$ es lo suficientemente pequeño e igual al flujo térmico en la capa líquida cerca de $\xi_2(t_a)$, de modo que la nueva fase sólida es termodinámicamente estable a valores de temperatura cercanos a T_m . Entonces, el espesor de la nueva fase se puede encontrar de la siguiente manera

$$k_s \left. \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t_a)} = k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t_a)}. \quad (5.21)$$

El lado izquierdo de la última ecuación representa la tasa de energía liberada al medio ambiente. Al suponer una distribución de temperatura lineal dentro de la nueva fase sólida, la última ecuación se reduce a la siguiente:

$$k_s \frac{T_m - (T_0 + \delta \sin(\omega t_a + \phi))}{\xi_2(t_a)} = k_\ell \left. \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t_a)}, \quad (5.22)$$

donde la temperatura en la superficie exterior es $T_0 + \delta \sin(\omega t_a + \phi)$ como se muestra en la Figura 5.3b. El volumen de la capa de PCM cambia debido a la formación de esta fase y el grosor de la capa de PCM cambia para evitar la creación de masa durante la formación de la fase sólida. La temperatura en $x = 0$, cuando $t = t_a - \Delta t$ está justo por encima de T_m , y la masa total de la capa PCM está dada por

$$m(t_a - \Delta t) = \rho_\ell \xi_1(t_a - \Delta t) + \rho_s (L(t_a - \Delta t) - \xi_1(t_a - \Delta t)). \quad (5.23)$$

La masa total del sistema $m(t_a - \Delta t)$ en $t = t_a - \Delta t$ debe ser igual a $m(t_a)$; por lo tanto, imponiendo la conservación de masa total durante la creación de la nueva fase sólida, se obtiene una ecuación para el espesor de la capa de PCM como sigue:

$$\begin{aligned} \rho_\ell \xi_1(t_a - \Delta t) + \rho_s (L(t_a - \Delta t) - \xi_1(t_a - \Delta t)) = \\ \rho_s \xi_2(t_a) + \rho_\ell (\xi_1(t_a) - \xi_2(t_a)) + \rho_s (L(t_a) - \xi_1(t_a)) \end{aligned} \quad (5.24)$$

donde la interfaz en $x = \xi_1(t_a) = \xi(t_a - \Delta t) - (L(t_a - \Delta t) - L(t_a))$ se desplaza a la izquierda debido a la contracción del volumen del sistema durante la formación de la fase sólida, como se ilustra en la Figura 5.3b. Sustituyendo $x = \xi_1(t_a) = \xi(t_a - \Delta t) - (L(t_a - \Delta t) - L(t_a))$ en la última ecuación, la conservación de masa total del sistema entre $t_a - \Delta t$ y t_a se reduce a lo siguiente

$$\rho_s \xi_2(t_a) (1 - \rho_\ell / \rho_s) - \rho_\ell (L(t_a - \Delta t) - L(t_a)) = 0. \quad (5.25)$$

Finalmente, las ecuaciones (5.22) y (5.25) se pueden resolver para el espesor de la nueva fase

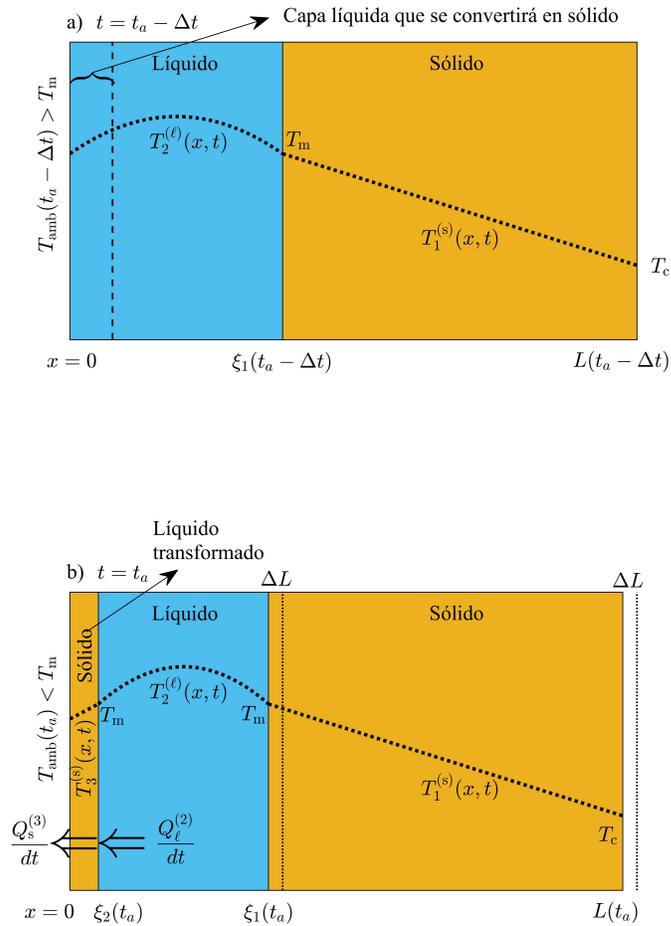


Figura 5.3: Formación de fase sólida cerca de la superficie exterior producida por el cambio de la temperatura ambiente de $T_{amb}(t_a - \Delta t) > T_m$ a $T_{amb}(t_a) < T_m$ durante un pequeño intervalo de tiempo Δt . **(a)** Capa líquida delgada que cambiará a su fase sólida. La capa todavía está en su forma líquida en $t = t_a - \Delta t$, cuando la temperatura en la superficie exterior está justo por encima de la temperatura de fusión del PCM. **(b)** Contracción de volumen $\Delta L = L(t_a - \Delta t) - L(t_a)$ producido por el desplazamiento de la superficie interior, después de que la capa líquida en contacto con la exterior superficie se transforma en su fase sólida.

$\xi_2(t_a)$ y la longitud de la capa de PCM $L(t_a)$.

Además, se formará una fina capa de fase líquida cuando la temperatura ambiente alcance T_m y aumente hacia la temperatura máxima diaria $T_0 + \delta$. Durante la formación de la capa líquida se consideran desplazamientos de volumen para evitar pérdidas de masa total. El proceso se ilustra en la Figura 5.4a,b, donde en algún momento $t = t_a - \Delta t$, la temperatura en la superficie exterior está justo por debajo de T_m y una capa delgada de sólido se transformará en fase líquida cuando la temperatura cambie a algún valor justo por encima de T_m en algún momento t_a . No consideramos el sobrecalentamiento de la fase sólida durante la transformación y asumimos que una nueva fase líquida de espesor desconocido $\xi_1(t_a)$ está en equilibrio termodinámico con el sólido adyacente cerca de la nueva interfaz. La tasa de energía absorbida por la capa líquida recién formada dQ_ℓ^2/dt es igual a la tasa de energía liberada a la fase sólida $dQ_s^{(1)}/dt$ en $x = \xi_1(t_a)$, como sigue

$$-k_\ell \frac{\partial T_2^{(\ell)}(x, t_a)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_1(t_a)} = -k_s \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_1(t_a)}. \quad (5.26)$$

El campo de temperaturas dentro de la nueva fase líquida es cercana a la temperatura de fusión del PCM y se asume un perfil lineal; entonces, la última ecuación se simplifica de la siguiente manera

$$k_\ell \frac{T_0 + \delta \sin(\omega t_a + \phi) - T_m}{\xi_1(t_a)} = -k_s \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_1(t_a)}. \quad (5.27)$$

Al aproximar la distribución de temperatura en la fase sólida (región 1) a una función lineal en $t = t_a$, como se ilustra en la Figura 5.4b, la última ecuación se puede reducir de la siguiente manera:

$$k_\ell \frac{T_0 + \delta \sin(\omega t_a + \phi) - T_m}{\xi_1(t_a)} = k_s \frac{T_m - T_C}{L(t_a) - \xi_1(t_a)}, \quad (5.28)$$

donde T_C es la temperatura en la superficie interior $x = L(t_a)$. La correspondiente expansión del sistema producida por la formación de la nueva fase líquida puede obtenerse mediante la conservación total de la masa. Entonces, la expansión de la capa PCM está dada por

$$\rho_s L(t_a - \Delta t) = \rho_\ell \xi_1(t_a) + \rho_s (L(t_a) - \xi_1(t_a)). \quad (5.29)$$

Resolviendo las dos últimas ecuaciones para el espesor de la nueva fase líquida $\xi_1(t_a)$ y el espesor de la capa de PCM $L(t_a)$, se obtienen las siguientes expresiones aproximadas:

$$\xi_1(t_a) = \frac{\rho_s k_\ell (T_{\text{amb}}(t_a) - T_m)}{\rho_\ell k_\ell (T_{\text{amb}}(t_a) - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)} L(t_a - \Delta t) \text{ y} \quad (5.30a)$$

$$L(t_a) = \frac{\rho_s k_\ell (T_{\text{amb}}(t_a) - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)}{\rho_\ell k_\ell (T_{\text{amb}}(t_a) - T_m) + \rho_s k_s (T_m - T_C)} L(t_a - \Delta t), \quad (5.30b)$$

donde $T_{\text{amb}}(t_a) = T_0 + \delta \sin(\omega t_a + \phi)$ es la temperatura sobre la superficie exterior $x = 0$ como se muestra en la figura 5.4b. Finalmente, la colisión entre ξ_1 y ξ_2 ocurrirá en algún momento t_a durante los mínimos diarios, cuando la temperatura en la superficie exterior esté por debajo de T_m como se ilustra en la Figura 5.5. Los dos frentes se encontrarán en algún momento $t = t_a$, cuando una fina capa de líquido de espesor $\Delta\xi(t_a) \ll L(t_a)$ queda como líquido saturado. La distribución de temperatura en la capa líquida de espesor $\Delta\xi(t_a) = \xi_1(t_a) - \xi_2(t_a)$ es prácticamente igual a T_m durante la transición de fase. Se supone que el líquido saturado está en equilibrio termodinámico cuando comienza el cambio de fase. La transformación tiene lugar en algún momento t_a , cuando la energía térmica liberada por la capa líquida es exactamente igual a la cantidad de calor latente que debe liberarse para transformar la masa del líquido restante. La cantidad total de energía térmica liberada por la capa líquida está dada por

$$\rho_\ell L_f \Delta\xi(t_a) = k_s \left. \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t_a)} - k_s \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t_a)}. \quad (5.31)$$

El espesor de la capa líquida $\Delta\xi(t_a)$, cuando se produce el cambio de fase, se puede encontrar a partir de la última ecuación de la siguiente manera

$$\Delta\xi(t_a) = \frac{k_s}{\rho_\ell L_f} \left(\left. \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2(t_a)} - \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t_a)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1(t_a)} \right) \quad (5.32)$$

El espesor de la capa de PCM debe disminuir para evitar la creación de masa durante la transformación a su estado sólido. La conservación de la masa se puede utilizar para encontrar el espesor del sistema una vez que la capa líquida se transforma en su forma sólida de la siguiente manera:

$$L'(t_a) = L(t_a) - \Delta\xi(t_a) (1 - \rho_\ell/\rho_s), \quad (5.33)$$

donde $L'(t_a)$ representa el espesor del sistema, una vez que la capa de líquido cambia a su estado sólido.

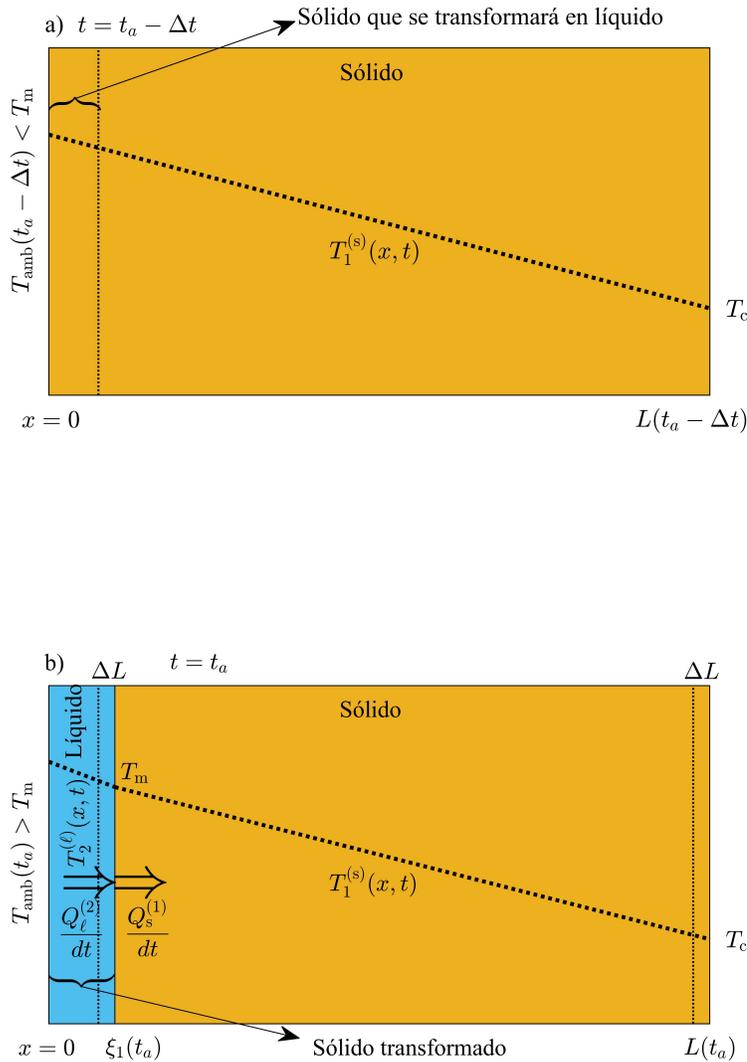


Figura 5.4: Formación de fase líquida cerca de la superficie exterior producida por el cambio de la temperatura ambiente de $T_{\text{amb}}(t_a - \Delta t) < T_m$ a $T_{\text{amb}}(t_a) > T_m$ durante un pequeño intervalo de tiempo Δt . **(a)** Capa sólida delgada que se derretirá cerca de la superficie exterior. La capa todavía está en su forma sólida en $t = t_a - \Delta t$, cuando la temperatura en la superficie exterior está justo por debajo de T_m . **(b)** Expansión de volumen $\Delta L = L(t_a) - L(t_a - \Delta t)$ después de la formación de la capa líquida. La superficie exterior es empujada hacia la derecha, debido a la expansión de la capa sólida después de la transición a su estado líquido.

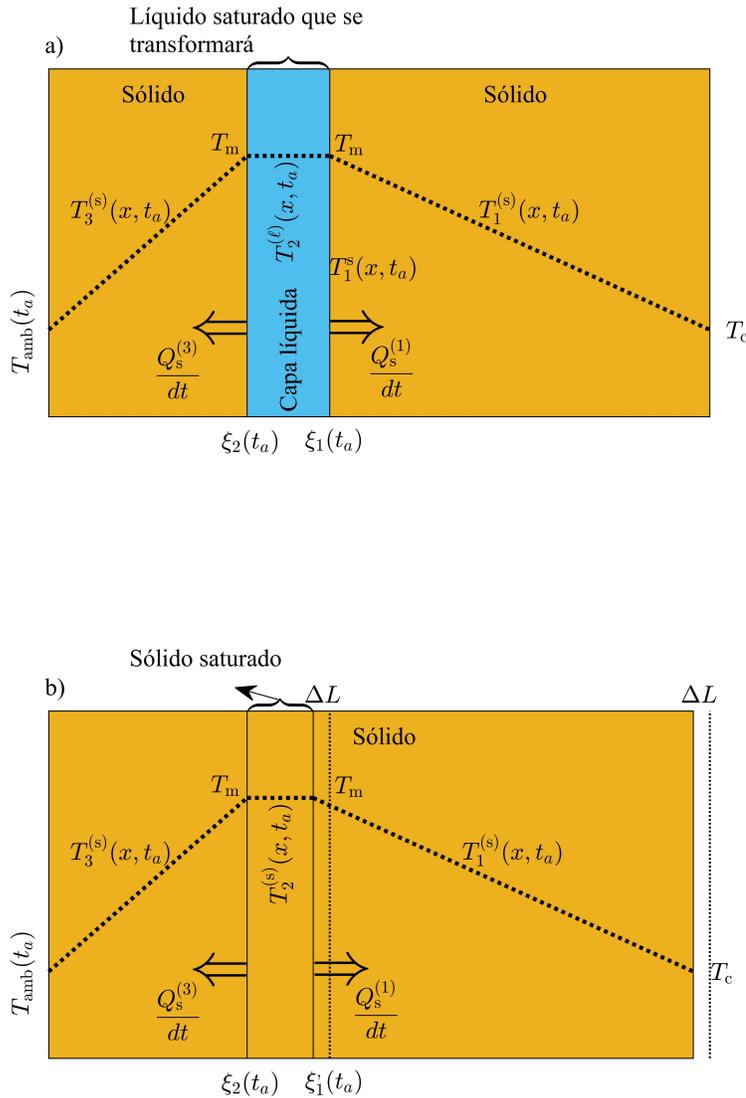


Figura 5.5: Formación de fase sólida durante la colisión de $\xi_1(t)$ y $\xi_2(t)$. **(a)** Capa de líquido saturado antes de la transición de fase en algún momento $t = t_a$. **(b)** Contracción de la capa de PCM $\Delta L = L(t_a) - L'(t_a)$ después de la transición de fase. La superficie exterior se tira hacia la izquierda debido a los cambios de volumen producidos por la diferencia entre las densidades de sólido y líquido.

5.3. Energía Térmica Liberada (Absorbida): Régimen Periódico Transitorio y Estacionario

Se discutirá la energía liberada (absorbida) por la capa de PCM, cuando la superficie exterior está sujeta a oscilaciones de temperatura alrededor de T_m . Primero, describimos la energía liberada durante la formación de un frente sólido ξ_2 y en presencia de dos interfaces líquido-sólido. Posteriormente se describirá la energía liberada durante la colisión de dos frentes y la energía liberada (absorbida) por la capa de PCM en su estado sólido. Finalmente, se discutirá la energía absorbida durante la formación de una fase líquida y la energía térmica absorbida (liberada) en presencia de una interfaz.

En esta sección se obtienen de forma independiente el calor sensible y latente liberado (absorbido) por la capa de PCM. La energía térmica liberada (absorbida) por el sistema se estima como la suma del calor sensible y latente. El calor sensible liberado (absorbido) corresponde a diferencias de energía interna en el PCM, producidas por cambios de temperatura desde un estado inicial en $t = t_a$ hasta un estado final en $t = t_b$. Las estimaciones de calor sensible se realizan a través de la integral de todos los perfiles de temperatura en la capa PCM y proporciona información completa sobre la distribución de temperatura dentro del sistema. El Método de Elemento Finito (FEM, por sus siglas en inglés) se utilizará para resolver el modelo propuesto y se comparará con las soluciones estimadas con el HBIM. El calor sensible liberado (absorbido) se utilizará como comparación indirecta entre los campos de temperatura según cada método, y verificará la consistencia de las soluciones numéricas y semianalíticas. Adicionalmente, se observa que la mayor parte de las contribuciones a las oscilaciones térmicas provienen del calor latente liberado (absorbido) por la capa de PCM. Los autores de la Ref. [56] estiman la energía térmica liberada (absorbida) por la capa PCM a través de la integral temporal del flujo térmico que entra y sale del sistema. El flujo térmico neto a través de la capa sólo proporciona información sobre el comportamiento de la derivada espacial de la temperatura en la superficie exterior e interior.

5.3.1. Energía térmica liberada: configuración de dos frentes

La configuración de tres fases con dos interfaces líquido-sólido se presente cuando la temperatura exterior es inferior a T_m . Se formará una placa sólida delgada cuando la temperatura ambiente alcance la temperatura de fusión T_m y evolucione hacia los valores de temperatura más bajos del día. El sistema libera energía térmica como calor latente durante la formación de una fina capa sólida de espesor $\xi_2(t_a)$. La formación de la capa sólida tiene lugar en algún momento t_a cuando

la temperatura ambiente está justo por debajo de T_m (no se considera el sobreenfriamiento del líquido). El espesor de la delgada capa sólida $\xi_2(t_a)$ se puede encontrar resolviendo las ecuaciones (5.22) y (5.25). En consecuencia, el calor latente liberado durante la formación de esta capa sólida viene dado por

$$\Delta Q_f = \rho_s L_f \xi_2(t_a) \quad (5.34)$$

La figura 5.6 muestra la configuración de dos frentes de la capa PCM en dos instantes de tiempo diferentes t_a y t_b . El calor sensible liberado entre t_a y t_b se puede determinar a través de diferencias entre la energía interna del sólido, la energía interna de la masa líquida que se transformará en fase sólida y los cambios de energía interna del líquido que no se transformará durante este intervalo de tiempo $\Delta t = t_b - t_a$.

En la Figura 5.6, $\Delta \xi_1^{(s)} = L(t_a) - \xi_1(t_a)$ representa el espesor de la fase sólida en la región 1 en tiempo $t = t_a$. Después de la transición de fase, una fracción de la masa en la capa líquida entre $\xi_2(t_a)$ y $\xi_1(t_a)$ se transformará a su fase sólida. La superficie interior se desplazará hacia la izquierda una distancia igual a $\Delta L = L(t_a) - L(t_b)$ como se muestra en la Figura 5.6. El cambio representa el desplazamiento de volumen producido por la transformación de líquido en fase sólida a presión constante. El sólido original en la región 1 se desplazará hacia la izquierda una distancia $\xi_1(t_a) - \xi_1'(t_b)$ como se ilustra en la Figura 5.6b. El cambio se puede encontrar aplicando la conservación de la masa a la masa del sólido en la región 1 y resolver para $\xi_1'(t_b)$ de la siguiente manera

$$\xi_1'(t_b) = \xi_1(t_a) + (L(t_b) - L(t_a)). \quad (5.35)$$

El cambio de energía interna de la fase sólida ΔU_1 entre t_a y t_b ahora se puede obtener, y viene dado por:

$$\begin{aligned} \Delta U_1 = & \rho_s C_s \int_0^{\xi_2(t_a)} \left(T_3^{(s)}(x, t_b) - T_3^{(s)}(x, t_a) \right) dx + \\ & \rho_s C_s \left[\int_{\xi_1'(t_b)}^{L(t_b)} T_1^{(s)}(x, t_b) dx - \int_{\xi_1(t_a)}^{L(t_a)} T_1^{(s)}(x, t_a) dx \right], \end{aligned} \quad (5.36)$$

donde el valor de $\xi_1'(t_b)$ está dado por la ecuación (5.35).

El cambio de energía interna de la masa líquida que no se transforma en sólida entre t_a y t_b viene dado por

$$\Delta U_2 = \rho_\ell C_\ell \int_{\xi_2(t_b)}^{\xi_1(t_b)} \left(T_2^{(\ell)}(x, t_b) - T_2^{(\ell)}(x, t_a) \right) dx \quad (5.37)$$

El espesor total de la capa líquida que se transformará en sólido durante el intervalo de tiempo

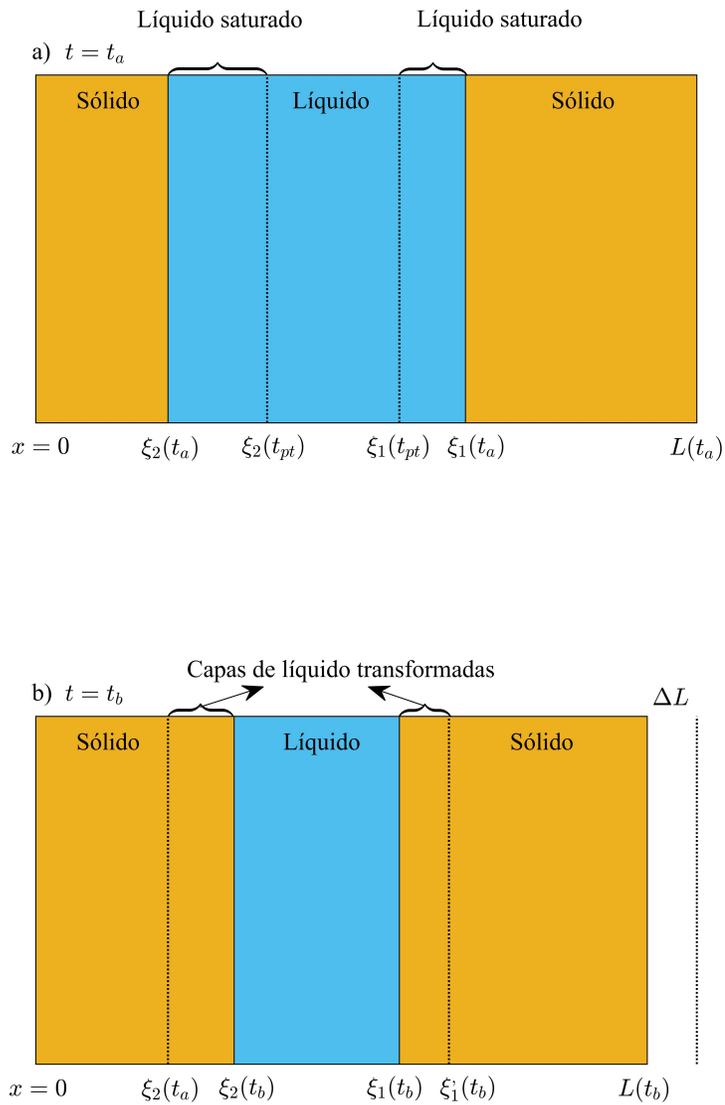


Figura 5.6: Ilustración esquemática de las capas líquidas $\xi_2(t_{pt}) - \xi_2(t_a)$ y $\xi_1(t_a) - \xi_1(t_{pt})$, antes y después de la transición de fase. **(a)** Capas de líquido saturado antes de la transformación en algún momento $t = t_a$. El espesor de cada capa de líquido $\xi_2(t_{pt}) - \xi_2(t_a)$ y $\xi_1(t_a) - \xi_1(t_{pt})$ se obtiene aplicando la conservación de la masa. **(b)** Capas líquidas transformadas después de la transición de fase en algún momento $t = t_b$. El grosor de cada capa sólida $\xi_2(t_b) - \xi_2(t_a)$ y $\xi_1'(t_b) - \xi_1(t_b)$ se determina mediante la conservación de la masa.

$\Delta t = t_b - t_a$ se muestra en la Figura 5.6a. La temperatura de la masa líquida que pertenece a las regiones en contacto directo con $\xi_1(t_a)$ y $\xi_2(t_a)$ que se muestra en la Figura 5.6a cambiará de un valor inicial en $t = t_a$ a la temperatura de fusión T_m , justo antes de la transición de fase en algún momento $t = t_{pt}$, entre t_a y t_b . El espesor total de esta fracción de líquido es: $\Delta \xi_\ell = \Delta \xi_2^{(\ell)} + \Delta \xi_1^{(\ell)}$, donde $\Delta \xi_2^{(\ell)} = \xi_2(t_{pt}) - \xi_2(t_a)$ y $\Delta \xi_1^{(\ell)} = \xi_1(t_a) - \xi_1(t_{pt})$. La conservación de masa se puede aplicar a la fracción de líquido cercana a $\xi_2(t_a)$ de la siguiente manera:

$$\rho_\ell (\xi_2(t_{pt}) - \xi_2(t_a)) = \rho_s (\xi_2(t_b) - \xi_2(t_a)), \quad (5.38)$$

donde el lado derecho representa la masa de esta fracción de líquido en su estado sólido. La expresión para $\xi_2(t_{pt})$ se puede encontrar en términos de las variables conocidas $\xi_2(t_a)$ y $\xi_2(t_b)$, como sigue

$$\xi_2(t_{pt}) = \xi_2(t_a) + \frac{\rho_s}{\rho_\ell} (\xi_2(t_b) - \xi_2(t_a)). \quad (5.39)$$

Además, la conservación de la masa se puede aplicar a la fracción de líquido cercana a $\xi_1(t_a)$ de la siguiente manera

$$\rho_\ell (\xi_1(t_a) - \xi_1(t_{pt})) = \rho_s (\xi_1'(t_b) - \xi_1(t_b)), \quad (5.40)$$

donde $\xi_1'(t_b)$ está dada por la ecuación 5.35, en consecuencia, de acuerdo con la última ecuación $\xi_1(t_{pt})$ está dada por

$$\xi_1(t_{pt}) = \xi_1(t_a) - \frac{\rho_s}{\rho_\ell} (\xi_1(t_a) - \xi_1(t_b) + L(t_b) - L(t_a)). \quad (5.41)$$

El cambio de energía interna de la masa líquida que se transformará a su fase sólida, de un estado inicial con temperatura $T_2^{(\ell)}(x, t_a)$ a un estado con temperatura de fusión de el PCM (líquido saturado), viene dado por:

$$\begin{aligned} \Delta U_3 = & \rho_\ell C_\ell \left[(\xi_2(t_{pt}) - \xi_2(t_a)) T_m - \int_{\xi_2(t_a)}^{\xi_2(t_{pt})} T_2^{(\ell)}(x, t_a) dx \right] + \\ & \rho_\ell C_\ell \left[(\xi_1(t_a) - \xi_1(t_{pt})) T_m - \int_{\xi_1(t_{pt})}^{\xi_1(t_a)} T_2^{(\ell)}(x, t_a) dx \right], \end{aligned} \quad (5.42)$$

donde $\xi_2(t_{pt})$ y $\xi_1(t_{pt})$ están dadas por las ecuaciones 5.39 y 5.41, respectivamente. Finalmente, cuando esta fracción de líquido se transforme en sólido, liberará calor sensible desde un estado inicial en $t = t_{tp}$ como sólido saturado hasta su estado final con una distribución de temperatura $T_3^{(s)}(x, t_b)$ entre $x = \xi_2(t_a)$ y $x = \xi_2(t_b)$, y $T_1^{(s)}(x, t_b)$ entre $x = \xi_1(t_b)$ y $\xi_1'(t_b)$. El cambio de energía interna de esta fracción de líquido transformado y ahora en su estado sólido,

viene dado por:

$$\begin{aligned} \Delta U_4 = & \rho_s C_s \left[\int_{\xi_1(t_b)}^{\xi_1'(t_b)} T_1^{(s)}(x, t_b) dx - (\xi_1'(t_b) - \xi_1(t_b)) T_m \right] + \\ & \rho_s C_s \left[\int_{\xi_2(t_a)}^{\xi_2(t_b)} T_3^{(s)}(x, t_b) dx - (\xi_2(t_b) - \xi_2(t_a)) T_m \right], \end{aligned} \quad (5.43)$$

donde $\xi_1'(t_b)$ está dado por la ecuación (5.35).

El calor latente liberado entre t_a y t_b se puede obtener estimando la fracción de líquido que se transforma en sólido. La masa del líquido Δm_ℓ que experimenta la transición de fase puede obtenerse restando la masa del líquido en $t = t_b$ de la masa del líquido en $t = t_a$, como sigue:

$$\Delta m_\ell = \rho_\ell (\xi_1(t_a) - \xi_2(t_a)) - \rho_\ell (\xi_1(t_b) - \xi_2(t_b)); \quad (5.44)$$

por lo tanto, el calor latente liberado durante este intervalo de tiempo está dado por

$$\Delta Q_f = \rho_\ell L_f ((\xi_1(t_b) - \xi_1(t_a)) + (\xi_2(t_a) - \xi_2(t_b))). \quad (5.45)$$

Según las posiciones inicial y final de ξ_1 y ξ_2 mostradas en la Figura 5.6a,b, el calor latente ΔQ_f dado por la Ecuación (5.45) será negativo.

5.3.2. Energía térmica liberada (absorbida): sólo fase sólida

La colisión de los dos frentes ξ_1 y ξ_2 se produce en algún momento $t = t_a$, como se describe en el apartado anterior. La colisión, implica la liberación de energía térmica a través del calor latente, que resulta de la transformación de la capa líquida remanente de espesor $\Delta \xi = \xi_1(t_a) - \xi_2(t_a)$, a su estado sólido. El calor latente liberado durante la transformación de una fina capa líquida de espesor $\Delta \xi$ viene dado por

$$\Delta Q_f = \rho_\ell L_f (\xi_2(t_a) - \xi_1(t_a)). \quad (5.46)$$

Aquí, ΔQ_f también es negativa, ya que el líquido se transforma en fase sólida. El espesor de la capa líquida restante es: $\Delta \xi(t_a) \ll L(t_a)$, y suponemos que la transición de fase a su estado sólido es casi instantánea. El espesor de esta capa en su forma sólida se puede obtener a través

de la conservación de la masa de la siguiente manera:

$$\rho_\ell (\xi_1(t_a) - \xi_2(t_a)) = \rho_s (\xi'_1(t_a) - \xi_2(t_a)), \quad (5.47)$$

donde $\xi'_1(t_a)$ se muestra en la Figura 5.5b y representa la posición de la interfaz desplazada después de la solidificación de la capa líquida. La última ecuación se puede resolver para obtener una expresión para $\xi'_1(t_a)$, que viene dada por

$$\xi'_1(t_a) = \xi_2(t_a) + \frac{\rho_\ell}{\rho_s} (\xi_1(t_a) - \xi_2(t_a)). \quad (5.48)$$

El sólido en la región 1, mostrada en la figura 5.5a, se desplaza una cantidad $\Delta L = \xi_1(t_a) - \xi'_1(t_a)$ como se muestra en la figura 5.5b, y el grosor $L'(t_a)$ de la capa PCM después del cambio de fase viene dado por la ecuación (5.33). La capa PCM solo libera/absorbe energía térmica como calor sensible entre $t = t_a$ y $t = t_b$ durante la etapa de enfriamiento del ciclo. Entonces, el cambio de energía interna de la fase sólida está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta U_s = & \rho_s C_s \left[\int_0^{\xi_2(t_a)} \left(T_3^{(s)}(x, t_b) - T_3^{(s)}(x, t_a) \right) dx + \int_{\xi_2(t_a)}^{\xi'_1(t_a)} \left(T_2^{(s)}(x, t_b) - T_2^{(s)}(x, t_a) \right) dx \right] + \\ & \rho_s C_s \int_{\xi'_1(t_a)}^{L'(t_a)} \left(T_1^{(s)}(x, t_b) - T_1^{(s)}(x, t_a) \right) dx, \end{aligned} \quad (5.49)$$

donde $\xi'_1(t_a)$ viene dada por la ecuación (5.48) y se muestra en la figura 5.5b. El espesor de la capa PCM en su estado sólido $L'(t_a)$ y las posiciones $x = \xi'_1(t_a)$ y $x = \xi_2(t_a)$ solo representan coordenadas o posiciones de referencia cuando el PCM está liberando/absorbiendo calor sensible durante la etapa de enfriamiento. Los valores de $\xi'_1(t_a)$ y $\xi_2(t_a)$ son constantes en el tiempo y representan la ubicación de las interfaces en el momento de la colisión y después de la transición de la capa líquida, como se muestra en la figura 5.5.

5.3.3. Energía térmica absorbida (liberada): configuración de un frente

La configuración de dos fases en presencia de una interfaz líquido-sólido se observa cuando la temperatura exterior es superior a T_m . Cuando la temperatura ambiente alcance la temperatura de fusión T_m del PCM, y evolucione hacia los valores máximos de temperatura del ciclo se formará una región líquida delgada. El sistema absorbe calor latente durante la formación de una fina

capa líquida de espesor $\xi_1(t_a)$, dado por la ecuación (5.30a). El calor latente absorbido durante la formación de la capa líquida se puede obtener de la siguiente manera:

$$\Delta Q_f = \rho_\ell L_f \xi_1(t_a), \quad (5.50)$$

donde t_a es el valor del tiempo cuando la capa líquida ya está formada. En presencia de un frente en movimiento, el PCM absorberá (liberará) energía a través del calor sensible y latente. La capa PCM experimentará fusión (solidificación) con aproximadamente la misma frecuencia que las oscilaciones de temperatura.

Energía térmica absorbida: fusión

La capa de PCM absorberá la energía térmica del ambiente, cuando la interfaz líquido-sólido $\xi_1(t)$ se mueva hacia la superficie interior, como se ilustra en la figura 5.7a,b. El calor sensible absorbido por la masa líquida inicial en $t = t_a$, durante el intervalo de tiempo $\Delta t = t_b - t_a$ viene dado por:

$$\Delta U_1^{(m)} = \rho_\ell C_\ell \left[\int_0^{\xi_1(t_a)} \left(T_2^{(\ell)}(x, t_b) - T_2^{(\ell)}(x, t_a) \right) dx \right], \quad (5.51)$$

donde el superíndice (m) en $\Delta U^{(m)}$ se usa para especificar los cambios de energía interna durante la etapa de fusión, cuando $\xi_1(t_b) > \xi_1(t_a)$. A continuación, debemos estimar el cambio de energía interna de la capa sólida, que no se derretirá durante el intervalo de tiempo $\Delta t = t_b - t_a$. Para obtener $\Delta U_2^{(m)}$, se utiliza la conservación de la masa para determinar el espesor del sólido $\Delta \xi_1(t_a) = \xi_1''(t_a) - \xi_1(t_a)$ en el momento t_a y que se muestra en la figura 5.7a, que cambiará a su estado líquido. Aplicando la conservación de la masa, el espesor de esta fracción de sólido se puede obtener de la siguiente manera:

$$\rho_s \left(\xi_1''(t_a) - \xi_1(t_a) \right) = \rho_\ell \left(\xi_1(t_b) - \xi_1(t_a) \right), \quad (5.52)$$

donde $\xi_1''(t_a)$ se muestra en la figura 5.7a, y resolviendo para $\xi_1''(t_a)$ de la última ecuación; luego,

$$\xi_1''(t_a) = \xi_1(t_a) + \frac{\rho_\ell}{\rho_s} \left(\xi_1(t_b) - \xi_1(t_a) \right). \quad (5.53)$$

El cambio de energía interna de la masa de sólido sin fundir viene dado por:

$$\Delta U_2^{(m)} = \rho_s C_s \left[\int_{\xi_1(t_b)}^{L(t_b)} T_1^{(s)}(x, t_b) dx - \int_{\xi_1''(t_a)}^{L(t_a)} T_1^{(s)}(x, t_a) dx \right], \quad (5.54)$$

donde $\xi_1''(t_a)$ está dada por la ecuación (5.53).

La masa de sólido que se derretirá durante este intervalo de tiempo absorberá calor sensible desde un estado inicial en t_a , donde la distribución de temperatura es $T_1^{(s)}(x, t_a)$ hasta un estado final en algún tiempo t_{pt} entre t_a y t_b , cuando el sólido está a la temperatura de fusión (sólido saturado). El calor sensible absorbido por la fracción de sólido fundido entre t_a y t_{pt} está dado por

$$\Delta U_3^{(m)} = \rho_s C_s \left(\xi_1''(t_a) - \xi_1(t_a) \right) T_m - \rho_s C_s \int_{\xi_1(t_a)}^{\xi_1''(t_a)} T_1^{(s)}(x, t_a) dx. \quad (5.55)$$

Finalmente, esta masa de sólido absorberá energía térmica desde un estado inicial después de la transición de fase en algún momento entre t_{pt} como líquido saturado, a un estado final en t_b con una distribución de temperatura $T_2^{(ell)}(x, t_b)$. Entonces, el calor sensible absorbido por esta fracción de sólido fundido en su fase líquida, viene dado por

$$\Delta U_4^{(m)} = \rho_\ell C_\ell \int_{\xi_1(t_a)}^{\xi_1(t_b)} T_2^{(ell)}(x, t_b) dx - \rho_\ell C_\ell (\xi_1(t_b) - \xi_1(t_a)) T_m. \quad (5.56)$$

El calor latente absorbido se puede encontrar fácilmente usando la masa de sólido derretido (líquido recién formado), de la siguiente manera

$$\Delta Q_f = \rho_\ell L_f (\xi_1(t_b) - \xi_1(t_a)). \quad (5.57)$$

Las ecuaciones (5.51) y (5.54)–(5.57), solo se pueden aplicar durante la etapa de fusión y en presencia de una interfaz.

Energía térmica liberada: solidificación

El proceso de solidificación presenta un escenario diferente ya que el volumen de la capa de PCM se reduce durante esta parte del ciclo. Primero, consideramos el cambio de energía interna experimentado por la capa de fase líquida que no se transformará en su fase sólida entre un estado inicial en t_a y un estado final en t_b . El espesor de esta fracción de líquido es igual a $\xi_1(t_b)$ como se ilustra en la Figura 5.7c. El cambio de energía interna experimentado por esta masa de líquido está dado por:

$$\Delta U_1^{(s)} = \rho_\ell C_\ell \int_0^{\xi_1(t_b)} \left(T_2^{(ell)}(x, t_b) - T_2^{(ell)}(x, t_a) \right) dx, \quad (5.58)$$

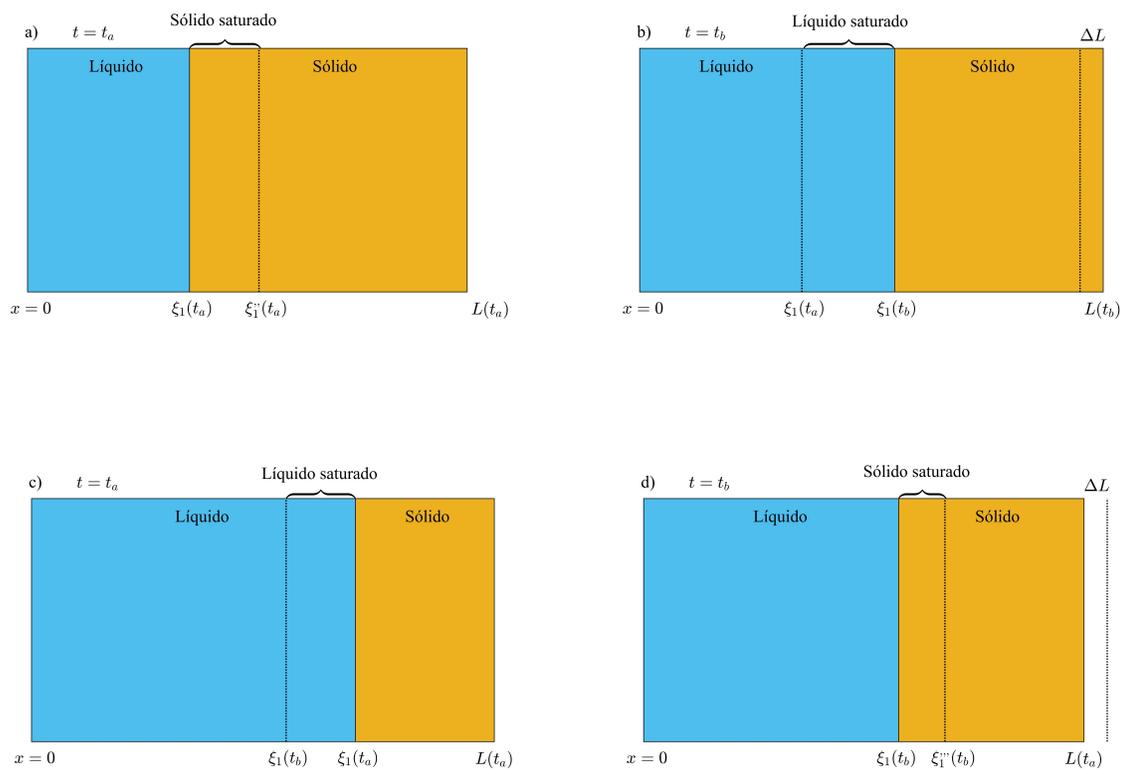


Figura 5.7: El volumen cambia durante la fusión y la solidificación en una capa de PCM con una configuración de dos fases (un frente). **(a)** Capa sólida saturada en contacto directo con $\xi_1(t_a)$ que se transformará en su fase líquida. **(b)** Capa sólida transformada durante el proceso de fusión entre t_a y t_b . **(c)** Capa líquida en algún momento $t = t_a$ que cambiará a su fase sólida. **(d)** Capa líquida transformada en contacto con $\xi_1(t_b)$ después de la transición de fase.

donde el superíndice (s) representa la etapa de solidificación y $\Delta U_1^{(s)}$ es el cambio de energía interna experimentado por esta fracción de fase líquida. El espesor $L(t_a) - \xi_1(t_a)$ de la fase sólida en $t = t_a$ e ilustrado en la figura 5.7c, permanece constante durante el proceso de cambio de fase. Esta fracción de sólido se desplaza hacia la izquierda una distancia igual a $\Delta L = L(t_a) - L(t_b)$, debido al encogimiento de la capa líquida en contacto con $\xi_1(t_a)$, como se muestra en la figura 5.7c,d. La contracción de la capa PCM ΔL se puede usar para determinar el espesor de la capa líquida después del cambio de fase como se ilustra en la Figura 5.7d, de la siguiente manera:

$$\xi_1(t_a) - \xi_1'''(t_b) = L(t_a) - L(t_b). \quad (5.59)$$

En consecuencia, $\xi_1'''(t_b)$ está dada por

$$\xi_1'''(t_b) = \xi_1(t_a) + L(t_b) - L(t_a). \quad (5.60)$$

El cambio en la energía interna experimentado por la masa inicial del sólido se puede obtener como sigue:

$$\Delta U_2^{(s)} = \rho_s C_s \left[\int_{\xi_1'''(t_b)}^{L(t_b)} T_1^{(s)}(x, t_b) dx - \int_{\xi_1(t_a)}^{L(t_a)} T_1^{(s)}(x, t_a) dx \right], \quad (5.61)$$

donde $\xi_1'''(t_b)$ se muestra en la figura 5.7d y está dado por la ecuación (5.60). La fracción de líquido que se transformará a su fase sólida, liberará calor sensible al pasar de un estado inicial en $t = t_a$ a un estado líquido saturado en algún tiempo $t = t_{pt}$ entre t_a y t_b . El espesor de esta fracción de líquido es $\xi_1(t_a) - \xi_1(t_b)$ y se ilustra en la figura 5.7c. El calor sensible liberado durante este proceso se puede obtener de la siguiente manera

$$\Delta U_3^{(s)} = \rho_\ell C_\ell (\xi_1(t_a) - \xi_1(t_b)) T_m - \rho_\ell C_\ell \int_{\xi_1(t_b)}^{\xi_1(t_a)} T_2^{(\ell)}(x, t_a) dx. \quad (5.62)$$

Adicionalmente, cuando esta masa de líquido cambie a su fase sólida, liberará calor sensible desde un estado inicial como sólido saturado en $t = t_{pt}$, hasta un estado final en $t = t_b$, donde su la distribución de temperatura es $T_1^{(s)}(x, t_b)$. El calor sensible liberado por la fase sólida recién formada viene dado por:

$$\Delta U_4^{(s)} = \rho_s C_s \int_{\xi_1(t_b)}^{\xi_1'''(t_b)} T_1^{(s)}(x, t_b) dx - \rho_s C_s \left(\xi_1'''(t_b) - \xi_1(t_b) \right) T_m, \quad (5.63)$$

donde $\xi_1'''(t_b)$ está dado por la ecuación (5.60).

Finalmente, el calor latente liberado durante la transición de fase está dado por

$$\Delta Q_f = \rho_\ell L_f (\xi_1(t_b) - \xi_1(t_a)) \quad (5.64)$$

5.4. Métodos numéricos y semi-analíticos

Se aplican métodos de seguimiento frontal para resolver el modelo descrito en la Sección 5.2 con las correcciones de volumen propuestas en este trabajo. El HBIM se usa para encontrar soluciones semianalíticas aproximadas, y se usa FEM con funciones de interpolación de Lagrange de primer orden para verificar la consistencia de las soluciones semianalíticas. El HBIM exige continuidad y suavidad del perfil de temperatura en cada fase. La condición de frontera isotérmica en el frente líquido-sólido introduce una discontinuidad en la derivada espacial de la temperatura cuando dos frentes chocan y toda la capa PCM se encuentra en su fase sólida. En este trabajo se modifica el HBIM introduciendo un balance de energía local en el lugar de la colisión y se verifican las soluciones por comparación con el FEM.

5.4.1. Método integral de balance de calor (Heat Balance Integral Method: HBIM)

El HBIM está adaptado para encontrar soluciones analíticas aproximadas al modelo descrito en la Sección 5.2. Se requieren perfiles de temperatura continuos y uniformes en cada fase para aplicar el HBIM utilizado en las Refs. [71, 59, 58]. El HBIM consiste en proponer una función polinomial para la temperatura en cada fase. Se calcula la integral espacial de la ecuación (5.4) en cada fase, para obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) en el tiempo. Aquí, en este trabajo, se proponen funciones cuadráticas de x que satisfacen las condiciones de contorno. Se proponen los siguientes perfiles de temperatura para resolver el escenario de configuración de dos frentes ilustrado en la Figura 5.2, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} T_1^{(s)}(x, t) &= a_1(t) (x - \xi_1(t)) + b_1(t) (x - \xi_1(t))^2 + T_m, \quad \text{para } \xi_1(t) \leq x \leq L(t), \\ T_2^{(\ell)}(x, t) &= a_2(t) (x - \xi_1(t)) + b_2(t) (x - \xi_1(t))^2 + T_m, \quad \text{para } \xi_2(t) \leq x \leq \xi_1(t), \\ T_3^{(s)}(x, t) &= a_3(t) (x - \xi_2(t)) + b_3(t) (x - \xi_2(t))^2 + T_m, \quad \text{para } 0 \leq x \leq \xi_2(t). \end{aligned} \quad (5.65)$$

Aquí, los coeficientes dependientes del tiempo $a_i(t)$ en cada región $i = 1, 2, 3$ se pueden expresar en términos de $b_i(t)$ a través de las condiciones de contorno dadas por:

$$\begin{aligned} T_1^{(s)}(L(t), t) &= T_C, \\ T_2^{(\ell)}(\xi_2(t), t) &= T_m, \text{ and} \\ T_3^{(s)}(0, t) &= T_0 + \delta \sin(\omega t + \phi). \end{aligned} \quad (5.66)$$

La condición de contorno en $x = \xi_1(t)$ se cumple con los perfiles de temperatura propuestos. Aplicando las condiciones de contorno mostradas en la última ecuación se encuentran los siguientes coeficientes dependientes del tiempo:

$$\begin{aligned} a_1(t) &= b_1(t) (L(t) - \xi_1(t)) + \frac{T_m - T_C}{\xi_1(t) - L(t)}, \\ a_2(t) &= b_2(t) (\xi_1(t) - \xi_2(t)), \text{ y} \\ a_3(t) &= b_3(t) \xi_2(t) + \frac{T_m - T_0 - \delta \sin(\omega t + \phi)}{\xi_2(t)} \end{aligned} \quad (5.67)$$

Los perfiles de temperatura se sustituyen en la ecuación (5.4) y el resultado se integra en el dominio de cada fase para obtener un conjunto de tres ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo para los coeficientes $b_i(t)$. La configuración de dos frentes de la capa PCM se convierte en un problema dinámico para las variables dependientes del tiempo $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$, $L(t)$ y $b_i(t)$ con $i = 1, 2, 3$. Las tres ecuaciones diferenciales en el tiempo para los coeficientes $b_i(t)$, junto con las ecuaciones (5.11), (5.14) y (5.16), constituyen un conjunto de seis ecuaciones diferenciales que se resuelve a través de un método explícito de diferencias finitas con una aproximación directa de primer orden en las derivadas con respecto al tiempo.

El problema de configuración de un frente ilustrado en la Figura 5.1 se resuelve de manera similar. La integral espacial de la ecuación (5.4) se realiza en cada región que se muestra en la Figura 5.1. Mediante las integrales espaciales se obtienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo para los coeficientes $b_i(t)$ con $i = 1, 2$. La capa de PCM en presencia de un frente, se convierte en un problema dinámico para las variables dependientes del tiempo $\xi_1(t)$, $L(t)$ y $b_i(t)$ con $i = 1, 2$ [71].

El HBIM que acabamos de describir requiere continuidad y suavidad de cada perfil de temperatura dentro de su dominio. El método debe adaptarse ligeramente a escenarios donde la distribución de la temperatura no es uniforme, como se ilustra en la figura 5.5b. La situación representada en la figura 5.5b resulta de la colisión de dos frentes y justo después de que el líquido saturado se transforme en su fase sólida. El escenario de colisión de dos frentes que se muestra en la figura

5.5b tiene lugar en algún momento t_a , cuando la temperatura se acerca al mínimo diario y toda la capa PCM está en estado sólido. La condición de frontera isotérmica en ξ_1 y ξ_2 ya no es necesaria. Las interfaces líquido-sólido desaparecen y el espesor de la capa de PCM se convierte en una constante del movimiento en ausencia de un proceso de cambio de fase. El problema consiste en resolver la ecuación (5.4) con el perfil de temperatura inicial ilustrado en la figura 5.5b. Una sola función polinomial con el campo de temperatura inicial que se muestra en la figura 5.5b no es posible, y en su lugar se propone una función por partes que es consistente con las condiciones iniciales de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} T_1^{(s)}(x, t) &= a_1(t)(x - \xi_1) + b_1(t)(x - \xi_1)^2 + T_u(t), \quad \text{para } \xi_1 \leq x \leq L, \\ T_2^{(s)}(x, t) &= T_u(t), \quad \text{for } \xi_2 \leq x \leq \xi_1, \text{ y} \\ T_3^{(s)}(x, t) &= a_3(t)(x - \xi_2) + b_3(t)(x - \xi_2)^2 + T_u(t), \quad \text{para } 0 \leq x \leq \xi_2, \end{aligned} \quad (5.68)$$

donde $T_u(t)$ es la temperatura en la región de colisión de espesor $\Delta\xi = \xi_1 - \xi_2$ igual a la temperatura de fusión del PCM. Inicialmente, la región de espesor $\Delta\xi$ representa un sólido saturado. El HBIM se puede aplicar a las regiones 1 y 3 a través de la integral espacial de la ecuación (5.4), como se describió anteriormente. Las coordenadas $x = \xi_1$ y $x = \xi_2$ ahora representan ubicaciones en el espacio dentro del sólido y definen una delgada capa sólida de espesor $\Delta\xi \ll L$. En este trabajo, en lugar de resolver la ecuación de calor en la región 2, asumimos un perfil de temperatura uniforme $T_u(t)$ en esta capa delgada que cambiará con el tiempo de acuerdo con un principio de balance de energía local. Siguiendo la idea básica del balance de energía, la delgada capa sólida de espesor $\Delta\xi$, liberará (absorberá) la energía térmica que proviene del flujo de calor neto en $x = \xi_1$ y $x = \xi_2$, como se ilustra en la figura 5.5b. La delgada capa sólida $\Delta\xi$ libera energía térmica cuando la temperatura se distribuye a través de la capa PCM, como se ilustra en la figura 5.5b. La tasa de energía liberada por la capa sólida $\Delta\xi$ durante un pequeño intervalo de tiempo Δt , es igual al cambio de energía interna ΔU_s experimentado por esta capa, como sigue

$$\frac{\Delta U_s}{\Delta t} = C_s \rho_s \frac{T_u(t) - T_u(t + \Delta t)}{\Delta t}. \quad (5.69)$$

El cambio de energía interna que se muestra a través de la última ecuación, resulta de la energía liberada al sólido en las regiones 1 y 3 como se muestra en la figura 5.5b. La tasa neta de energía térmica transferida se puede obtener de la siguiente manera

$$\frac{dQ_s^{(1)}}{dt} + \frac{dQ_s^{(3)}}{dt} = -k_s \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_1} + k_s \left. \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_2}. \quad (5.70)$$

De acuerdo con las dos últimas ecuaciones, el balance de energía local en la región 2 en el límite

$\Delta t \rightarrow 0$, está dada por

$$C_s \rho_s \frac{dT_u(t)}{dt} = k_s \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_1} - k_s \frac{\partial T_3^{(s)}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2}, \quad (5.71)$$

la cual constituye una ecuación diferencial para la temperatura $T_u(t)$ en la delgada capa sólida entre $x = \xi_2$ y $x = \xi_1$. Además, el balance de energía dado por la ecuación (5.71) también se puede aplicar cuando la delgada capa sólida absorbe energía térmica. Finalmente, se determina la evolución temporal de $T_u(t)$ mediante la solución de la ecuación (5.71), la cual se utiliza para estimar los coeficientes $b_i(t)$ con $i = 1, 3$ a través del HBIM clásico, descrito anteriormente.

5.4.2. Método de elemento finito (Finite Element Method:FEM)

Se aplicó el FEM para encontrar la dependencia espacial del campo de temperatura en cada fase [69]. La ecuación (5.4) se resolvió mediante la metodología descrita en la Ref. [69], pero usando las funciones de forma lineal de Lagrange en cada elemento de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} N_1(x) &= \frac{x - x_2}{x_1 - x_2}, \text{ y} \\ N_2(x) &= \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}. \end{aligned} \quad (5.72)$$

Aquí x_1 y x_2 representan las coordenadas nodales de cualquier elemento dado. El campo de temperatura dentro de cada elemento viene dado por:

$$\tilde{T}(x, t) = N_1(x) \hat{T}_1(t) + N_2(x) \hat{T}_2(t), \quad (5.73)$$

donde, $\hat{T}_1(t)$ y $\hat{T}_2(t)$ son la parte dependiente del tiempo de la temperatura en cada nodo. La evolución temporal de la temperatura en cada nodo se obtuvo mediante una aproximación de primer orden a la derivada temporal de la ecuación (5.4). Se aplicó el esquema implícito de diferencias finitas para estimar las temperaturas nodales en el siguiente nivel de tiempo.

Se resolvieron las ecuaciones (5.11), (5.14) y (5.16) para las variables dinámicas $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$, y $L(t)$ utilizando un esquema explícito de diferencias finitas con una aproximación de primer orden a las derivadas temporales. La posición de cada interfaz y el grosor de la capa de PCM en el siguiente nivel de tiempo se usaron para resolver la ecuación de calor a través del FEM mencionado anteriormente [69].

5.5. Resultados y discusión

El PCM utilizado como material aislante es el octadecano (octadecano). El comportamiento térmico de una capa PCM de octadecano se determina estimando la evolución temporal de las variables dinámicas, la energía térmica liberada (absorbida) y la energía térmica liberada por la superficie interior. Las propiedades termodinámicas del octadecano se suponen constantes en el rango de temperatura considerado en este trabajo, e iguales a sus valores cercanos a la temperatura de saturación del PCM [21]. Para la fase líquida (sólida) $k_\ell = 0.152(k_s = 0.334)$ W/m · K, $C_\ell = 1.921(C_s = 2.230)$ kJ/kg · K y $\rho_\ell = 776.860(\rho_s = 867.914)$ kg/m³. Las propiedades de saturación líquido-sólido son: $L_f = 236.98$ kJ/kg and $T_m = 301.13$ K [21].

5.5.1. Dinámica de un frente: régimen periódico transitorio y estacionario

Este escenario, dinámica de un frente, se presenta cuando la temperatura ambiente oscila por encima de la temperatura de fusión del octadecano durante el ciclo completo. En este caso, los parámetros para la temperatura ambiente son: $T_0 = 308.15$ K, $\delta = 5.0$ K y $\phi = 0.73779$, rad. El ángulo de fase ϕ representa un desplazamiento de la función seno, y la temperatura en la superficie interna se fija en $T_C = 295.15$ K.

Las ecuaciones (5.2)–(5.4) se resolvieron mediante el FEM y el HBIM descritos en la sección anterior. Se encontraron soluciones para diferentes valores del número de Stefan definido como:

$$\text{SteNo} = \frac{L_f}{C_\ell (T_{\max} - T_m)}, \quad (5.74)$$

donde $T_{\max} = T_0 + \delta$ es la temperatura máxima en la superficie exterior en este ejemplo. La figura 5.8 muestra las partes periódicas transitorias y estables de la solución para la posición de interfaz $\xi_1(t)$ y el espesor de la capa del PCM $L(t)$. Las soluciones HBIM aproximadas se validan a través de soluciones FEM en el problema de dinámica de un frente como se muestra en la figura 5.8. Hemos predicho los límites inferior y superior con correcciones de volumen, para la posición de la interfaz y el grosor de la capa PCM, como se muestra a través de las ecuaciones (5.5a)–(5.6b). La figura 5.8 muestra soluciones en el régimen periódico estacionario para varios valores de SteNo. De acuerdo con las ecuaciones (5.5a)–(5.6b), la posición de la interfaz y el grosor de la capa de PCM están acotados en el régimen periódico constante. Se observa que las soluciones oscilan dentro de los límites predichos para varios valores de SteNo.

Los máximos y mínimos en las oscilaciones de $\xi_1(t)$ y $L(t)$ cercanas al régimen periódico esta-

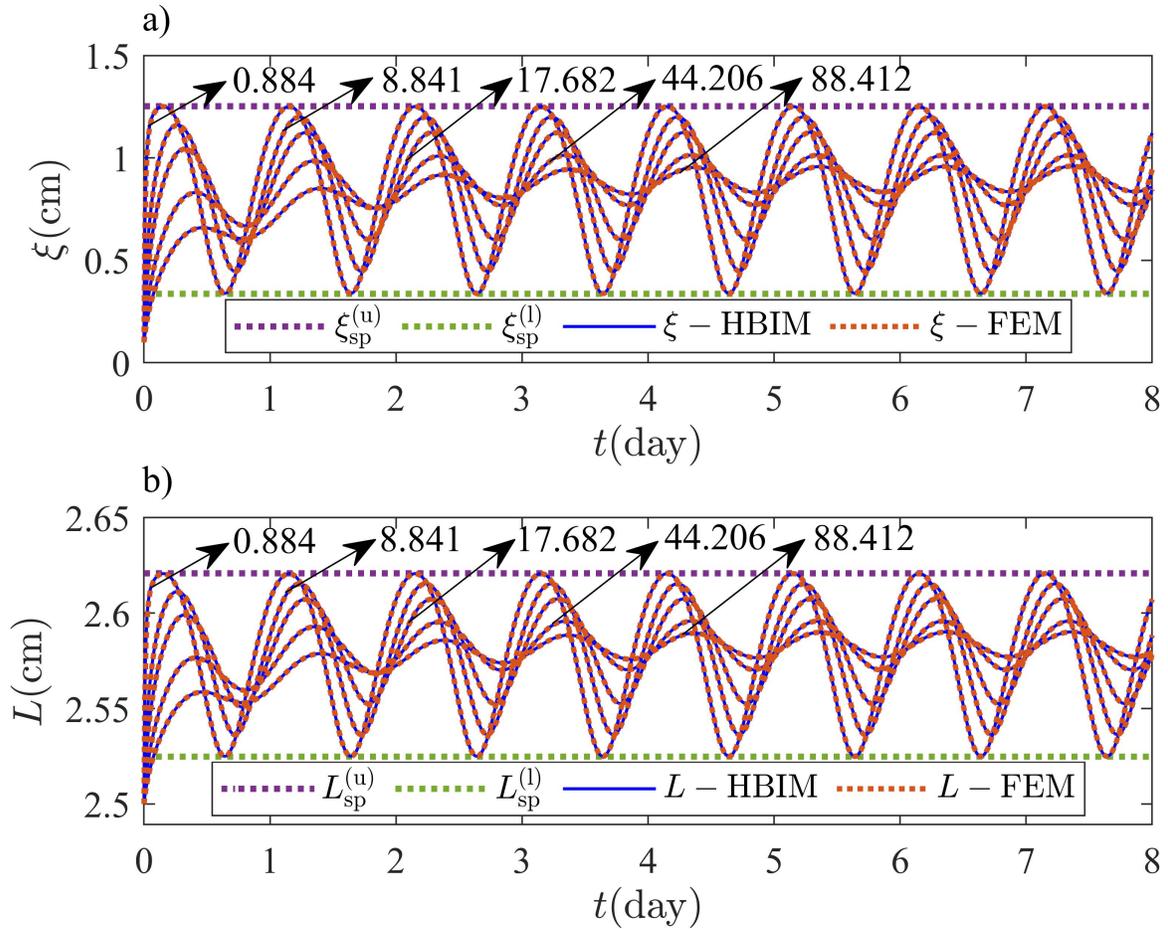


Figura 5.8: Comportamiento periódico transitorio y estable de $\xi_1(t)$ y $L(t)$, y para varios valores del número de Stefan. Las líneas continuas y discontinuas representan soluciones HBIM y FEM, respectivamente para: (a) $\xi_1(t)$ y (b) espesor de capa $L(t)$. La amplitud de las oscilaciones en $\xi_1(t)$ y $L(t)$ se ajustan a través del número de Stefan cambiando el valor de L_f . Los valores correspondientes del número de Stefan se indican mediante flechas negras. Los límites inferior y superior en el régimen periódico estable dado por las ecuaciones (5.5a)–(5.6b) se muestran mediante líneas de puntos horizontales.

cionario, se prueban sondeando las soluciones en el rango $SteNo = [008841 - 88.4120]$. El número de Stefan se modifica cambiando la magnitud del calor latente. De acuerdo con las ecuaciones (5.5a)–(5.6b), los límites superior e inferior para ξ_1 y L cerca del régimen periódico estacionario, no deberían depender de L_f cuando el sistema está sujeto a condiciones de contorno isotérmicas no homogéneas. Las soluciones periódicas estacionarias deben aproximarse asintóticamente a los límites inferior y superior predichos a través de las ecuaciones (5.5a)–(5.6b) para valores bajos de L_f . El comportamiento asintótico cercano al régimen periódico estacionario según las ecuaciones (5.5a)–(5.6b), fue capturado por las soluciones HBIM y FEM. Se registraron máximos y mínimos en las oscilaciones de $\xi_1(t)$ y $L(t)$, para varios valores del número de Stefan como se muestra en la figura 5.9. Se espera que las tasas de fusión (solidificación) aumenten para valores bajos del calor latente como se observa en la figura 5.9; por lo tanto, para números de Stefan pequeños, la amplitud de las oscilaciones en el régimen periódico constante está exactamente limitada por los valores predichos a través de las Ecuaciones (5.5a)–(5.6b).

5.5.2. Dinámica de dos frentes: régimen periódico transitorio y estacionario

La temperatura en la superficie exterior se extrajo de los datos meteorológicos del 10 de agosto de 2021 en la ciudad de Villahermosa, Tabasco en México [20]. Los datos de temperatura se ajustaron a la función periódica que se muestra en la ecuación (5.1), con los siguientes parámetros de ajuste: $T_0 = 302.884 \text{ K}$, $\delta = -5.24632 \text{ , K}$ y $\phi = 0.73779 \text{ rad}$. La temperatura de fusión del PCM seleccionado para los ejemplos numéricos y semianalíticos y la temperatura ambiente de la región seleccionada pueden dar lugar a la formación de varios frentes. La temperatura ambiente oscila alrededor de la temperatura de fusión del octadecano, que se elige como PCM para los ejemplos numéricos y semianalíticos. El espesor inicial de la capa PCM es $L_0 = 3.0 \text{ cm}$, y se observa una configuración de dos frentes durante parte de la etapa de enfriamiento del ciclo. La temperatura en la superficie interna es $T_C = 295.15$. Se ha elegido la temperatura interior de $T_C = 295, 15$ para observar el escenario de configuración dos frentes con la mayor duración posible, pero con temperaturas interiores que producen cierto confort térmico. Los valores más bajos de T_C son posibles; sin embargo, los efectos volumétricos serían menos evidentes.

El modelo descrito mediante las Ecuaciones (5.4), (5.11), (5.14), y (5.16) se resolverá con la FEM y HBIM discutidos en la sección anterior. El modelo es equivalente al descrito por las ecuaciones (5.4), (5.14), (5.16) y (5.20), donde la ecuación (5.20) resulta de aplicar la conservación de la masa total a la ecuación (5.11). La figura 5.10 muestra las soluciones FEM y HBIM para $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$ y $L(t)$ en una capa de octadecano con un espesor inicial de $L_0 = 3.0 \text{ cm}$. Inicialmente, el

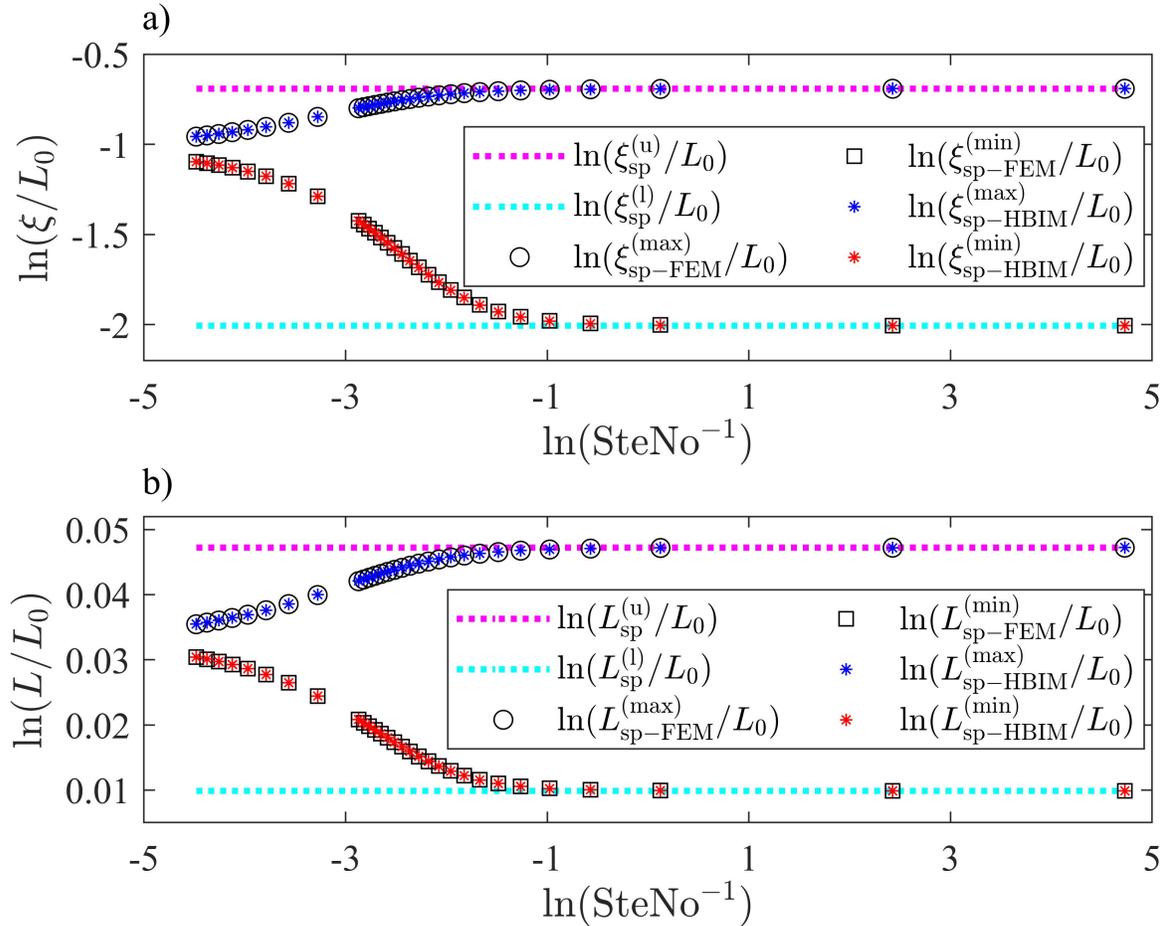


Figura 5.9: (a) Soluciones periódicas estacionarias de HBIM y FEM en función del logaritmo natural del número de Stefan inverso $\ln(\text{SteNo}^{-1})$ para $\ln(\xi_1^{(\max)}(t)/L_0)$ y $\ln(\xi_1^{(\min)}(t)/L_0)$, y (b) $\ln(L^{(\max)}(t)/L_0)$ y $\ln(L^{(\min)}(t)/L_0)$. Máximos y mínimos en $\xi_1(t)$ y $L(t)$ se registraron cerca del régimen periódico estable en $t = 9$ días.

sistema está casi en su fase líquida, con una fina capa sólida de espesor $\xi_2(0) = 1.0$ mm cerca de la superficie exterior. Además, una capa sólida de $L(0) - \xi_1(0) = 1.0$ mm de espesor se encuentra cerca de la superficie interior. El sistema está cerca de un régimen periódico constante después de estar expuesto a la temperatura ambiente durante 4-5 días.

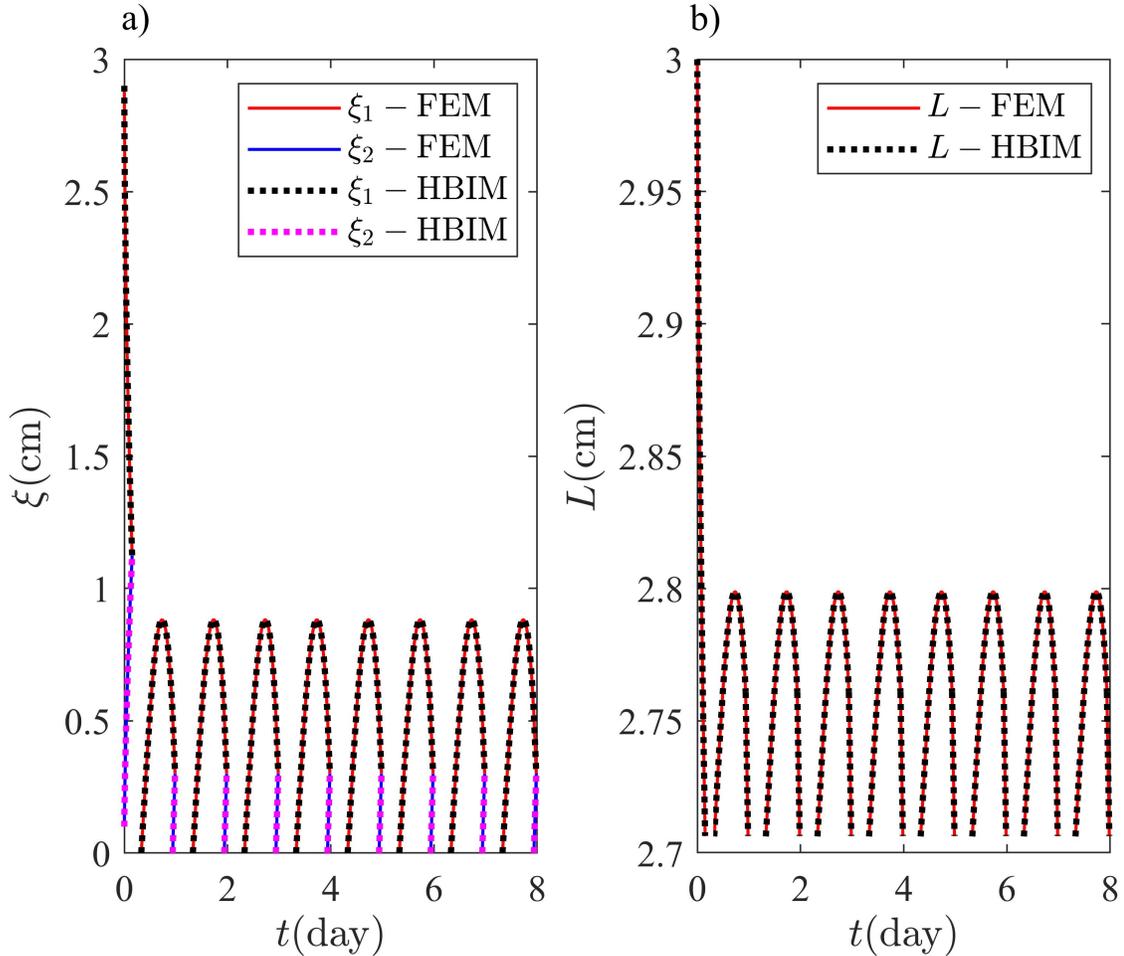


Figura 5.10: Evolución temporal de: (a) $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$, y (b) $L(t)$, según las soluciones HBIM y FEM para las ecuaciones (5.4), (5.11), (5.14) y (5.16). Las líneas continuas y punteadas representan las soluciones FEM y HBIM, respectivamente.

La figura 5.10 contiene la información sobre la configuración de frente durante un ciclo completo: dos frentes, un frente y configuraciones de fase sólida simple. La parte transitoria de la solución se observa para $t \ll 1$ días, donde el espesor de la capa se reduce significativamente. Inicialmente, la temperatura ambiente está disminuyendo hacia los mínimos diarios y la capa PCM libera una cantidad significativa de energía térmica.

Se estimaron los cambios de energía interna y calor latente durante los regímenes periódicos

transitorios y estables. Se resuelve el modelo descrito a través de las ecuaciones (5.4), (5.11), (5.14), y (5.1), y térmicamente se estiman los cambios de energía durante pequeños intervalos de tiempo de $\Delta t = 0.1$ s. La figura 5.11 muestra el calor sensible, el calor latente y la energía total liberada (absorbida) por el PCM durante los regímenes periódico transitorio y estable. La energía térmica liberada (absorbida) también se puede encontrar realizando la integral de tiempo del flujo térmico neto a través de la capa PCM [56]. La tasa neta de cambio de energía térmica en el PCM se puede obtener a través de la diferencia entre el flujo térmico en la superficie exterior e interior de la siguiente manera

$$\frac{dQ_{\text{PCM}}}{dt} = \frac{dQ_{\text{ext}}}{dt} - \frac{dQ_{\text{in}}}{dt}. \quad (5.75)$$

La energía liberada (absorbida) por la capa PCM entre $t = 0$ y $t = t_a$ está dada por:

$$\Delta Q_{\text{PCM}} = \int_0^{t_a} \left(k_i \frac{\partial T_j^{(i)}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} + k_s \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L(t)} \right) dt, \quad (5.76)$$

donde k_i representa la conductividad térmica de la fase $i = \ell, s$ y $T_j^{(i)}(x, t)$ es la distribución de temperatura de la fase i dentro región $j = 2, 3$. La última ecuación se puede usar en lugar de estimar la energía térmica liberada (absorbida) a través del proceso descrito en la Sección 5.3. Por un lado, la ecuación (5.76) contiene información global relacionada con los efectos volumétricos sobre el calor sensible y latente liberado (absorbido) por el PCM, y solo proporciona información sobre la energía total liberada (absorbida). Por otro lado, el proceso descrito en la Sección 5.3 incluye información detallada relacionada con la forma en que se liberan o absorben calores sensibles y latentes. Además, la ecuación (5.76) solo depende del comportamiento de la temperatura en las superficies exterior e interior, y no proporciona información relacionada con todo el campo de temperatura en el PCM. También se prefiere el proceso descrito en la Sección 5.3, ya que la evolución temporal de los perfiles de temperatura integrados en el dominio PCM se puede utilizar para realizar una comparación más consistente entre las soluciones numéricas y semianalíticas utilizadas en este trabajo.

La energía térmica se libera durante las etapas de solidificación, que se observan cuando la temperatura ambiente está por debajo de T_m (horas nocturnas) y durante la parte de enfriamiento del día. La cantidad de calor sensible liberado por el PCM en presencia de dos interfaces líquido-sólido se obtiene sustituyendo las soluciones en dos valores de tiempo diferentes t_a y t_b en las ecuaciones (5.36), (5.37), (5.42) y (5.43). El calor sensible liberado cuando el sistema se encuentra en su estado sólido puro y durante los intervalos con temperaturas ambiente más bajas se estima a través de la ecuación (5.49). Adicionalmente, durante el proceso de solidificación,

y en presencia de un frente, el calor sensible liberado se obtiene mediante las ecuaciones (5.58) y (5.61)–(5.63). El calor latente se libera durante los procesos de solidificación, durante la formación de una capa sólida y en el instante de colisión entre ξ_1 y ξ_2 . El calor latente liberado en presencia de dos frentes y de un frente, se estimó mediante la ecuación (5.45) y (5.64), respectivamente. El calor latente liberado durante la formación de una capa sólida cerca de la superficie exterior y en el momento de la colisión se obtuvo mediante las ecuaciones (5.34) y (5.46), respectivamente. De igual manera, el calor sensible absorbido durante el proceso de fusión se estimó mediante las ecuaciones (5.51) y (5.54)–(5.56). El calor sensible también se absorbe cuando la capa de PCM está en su estado sólido y durante los intervalos en los que la temperatura ambiente aumenta desde su mínimo diario y hacia la temperatura de fusión del PCM. Finalmente, el calor latente absorbido durante la formación de una capa líquida y durante el proceso de fusión, se obtiene mediante las ecuaciones (5.50) y (5.57), respectivamente.

La tabla 5.1 muestra la mayor diferencia porcentual relativa (RPD) entre el modelo discutido en este trabajo y los modelos de volumen constante desarrollados por otros autores. Se obtuvo la RPD para el calor sensible, el calor latente y la energía térmica liberada (absorbida) a través de cada método utilizado en este trabajo. El RPD se estimó de la siguiente manera:

$$\text{RPD}_{\Delta E}^{(\max,i)} = \frac{|(\Delta E_p - \Delta E_o)|}{|\Delta E_p|} \times 100 \%, \quad (5.77)$$

donde ΔE_p y ΔE_o representan el calor sensible, calor latente o energía térmica liberada (absorbida) por la capa PCM según el modelo propuesto en este trabajo y los métodos de volumen constante utilizados por otros autores, respectivamente. La RPD máxima con $i = 1$ y $i = 2$ corresponde a la RPD entre el modelo propuesto ($\rho_s \neq \rho_\ell$) y un modelo de volumen constante con $\rho_s = \rho_\ell$, y la RPD entre el modelo propuesto ($\rho_s \neq \rho_\ell$) y un modelo de volumen constante con $\rho_s = \rho_\ell$, respectivamente. El RPD máximo se encuentra cuando el sistema está cerca del régimen periódico estable y se muestra en la tabla ??.

Tabla 5.1: RPD máxima para el calor sensible, el calor latente y la energía térmica liberada (absorbida) entre el modelo discutido en este trabajo y los métodos de volumen constante utilizados por otros autores [89, 10, 55, 56].

	$\text{RPD}_{\Delta U}^{(\max,1)}$	$\text{RPD}_{\Delta Q_f}^{(\max,1)}$	$\text{RPD}_{\Delta Q}^{(\max,1)}$	$\text{RPD}_{\Delta U}^{(\max,2)}$	$\text{RPD}_{\Delta Q_f}^{(\max,2)}$	$\text{RPD}_{\Delta Q}^{(\max,2)}$
FEM	3.73 %	2.50 %	2.50 %	13.01 %	11.72 %	11.78 %
HBIM	4.01 %	2.51 %	2.52 %	12.84 %	11.72 %	11.77 %

Las soluciones numéricas y semianalíticas para modelos que no incorporan efectos volumétricos también se muestran en la figura 5.11. Se consideran dos escenarios suponiendo una muestra de octadecano de $L = 3.0$ cm con fases de densidades iguales. Por un lado, la densidad de las fase

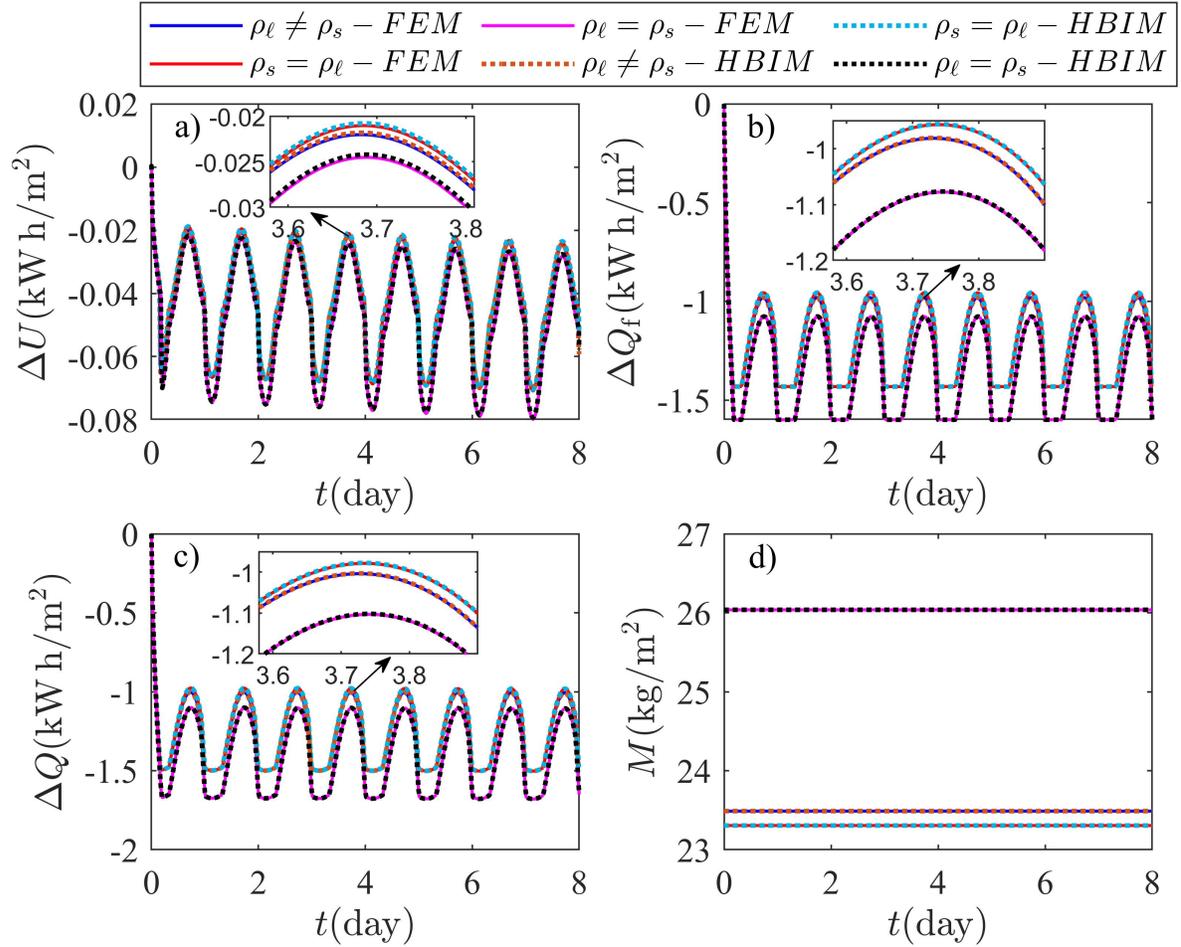


Figura 5.11: Tiempo de evolución de: **(a)** cambio de energía interna ΔU ; **(b)**, calor latente liberado (absorbido) ΔQ_f ; y **(c)** el cambio en la energía total ΔQ por unidad de área en kWh/m² según el modelo propuesto en este trabajo ($\rho_s \neq \rho_\ell$) y el método de volumen constante utilizado por otros autores ($\rho_s = \rho_\ell$ o $\rho_\ell = \rho_s$) [89, 10, 55, 56] **(d)** Se registra la evolución temporal de la masa total para verificar que la masa no se crea ni se destruye durante los regímenes periódicos transitorios y estables. Los efectos de los cambios de volumen en la energía térmica liberada (absorbida) durante la solidificación, fusión, formación de frentes y colisión se discuten en la Sección 5.3.

líquida y sólida es igual a $\rho_s = 867.914 \text{ kg/m}^3$. Por otro lado, la densidad de ambas fases es igual a la densidad del líquido $\rho_\ell = 776.860 \text{ kg/m}^3$. Las soluciones para ΔU , ΔQ_f , ΔQ y la masa total están etiquetadas como $\rho_\ell = \rho_s$ y $\rho_\ell \neq \rho_s$ en la Figura 5.11. Los cambios de volumen (expansión o contracción) desaparecen asumiendo un PCM sin cambio de densidad durante la transición de fase. En ausencia de cambios de volumen, la masa total se conserva implícitamente y no se requiere una ecuación de movimiento adicional para el espesor L de la capa de PCM. El espesor y la masa total son constantes del movimiento cuando se suponen densidades iguales. Los calores sensibles y latentes se pueden obtener tomando el límite correspondiente de densidades iguales en cada una de las ecuaciones discutidas en la Sección 5.3.

Los efectos de expansión y contracción del PCM se pueden observar en la Figura 5.11 y dependen de las condiciones iniciales del problema. Inicialmente, el sistema se encuentra prácticamente en su forma líquida, ya que $\xi_2(0) = 1.0 \text{ mm}$ y $\xi_1(0) = 2.9 \text{ cm}$. Además, la temperatura en la superficie exterior está por debajo de T_m y evoluciona hacia el mínimo diario. Las condiciones iniciales elegidas en este ejemplo producen la solidificación de la capa líquida con un espesor inicial de $\Delta\xi_{\text{liq}}(0) = \xi_1(0) - \xi_2(0) = 2.8 \text{ cm}$. La contracción del sistema desde su estado inicial hasta su forma sólida pura se puede obtener mediante un balance de masa simple donde $\rho_\ell \Delta\xi_{\text{liq}}(0) = \rho_s \Delta\xi_{\text{sol}}$. Aquí, $\Delta\xi_{\text{sol}}$ es el espesor de la masa inicial de líquido, pero en su forma sólida. En consecuencia, después de la solidificación de la capa líquida inicial, el sistema debe contraerse una cantidad igual a: $\Delta\xi_{\text{liq}}(0) - \Delta\xi_{\text{sol}} = 2.938 \text{ mm}$; por lo tanto, el espesor de la capa PCM debe ser $L(t_a) = 2.706 \text{ cm}$ en el momento t_a de la primera colisión, como se observa en la Figura 5.10b. Suponiendo, por ejemplo, un PCM donde la fase líquida tiene la misma densidad que el PCM en su forma sólida $\rho_\ell = \rho_s$, la masa de la capa de PCM es mayor, como se muestra en la Figura 5.11d. La fase líquida tiene una masa mayor en este caso y, en consecuencia, el calor latente liberado es significativamente mayor, como se ilustra en la Figura 5.11b. El calor latente liberado inicialmente, se desplaza a lo largo del eje de energía como consecuencia de la masa extra que resulta al asumir $\rho_\ell = \rho_s$. El otro escenario, cuando $\rho_s = \rho_\ell$, no produce el cambio observado en el calor latente, ya que la masa total no cambia significativamente.

Finalmente, la Figura 5.12 muestra la energía liberada por el sólido en la región 1 y hacia el interior de la habitación. La energía liberada por la superficie interior representa la cantidad de energía térmica que debe eliminarse de la habitación para mantener una temperatura constante en la superficie interior de la capa de PCM. La energía liberada por la fase sólida en la región 1 se puede obtener a través de la integral temporal del flujo térmico en la superficie interna de la siguiente manera

$$\Delta Q_{\text{in}} = -k_s \int_0^{t_a} \left. \frac{\partial T_1^{(s)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L(t)} dt. \quad (5.78)$$

La energía liberada por la superficie interna representa otra forma de evaluar la eficiencia térmica de la capa de PCM como barrera térmica. El resultado se compara con los modelos de otros autores, donde no se consideran los efectos volumétricos.

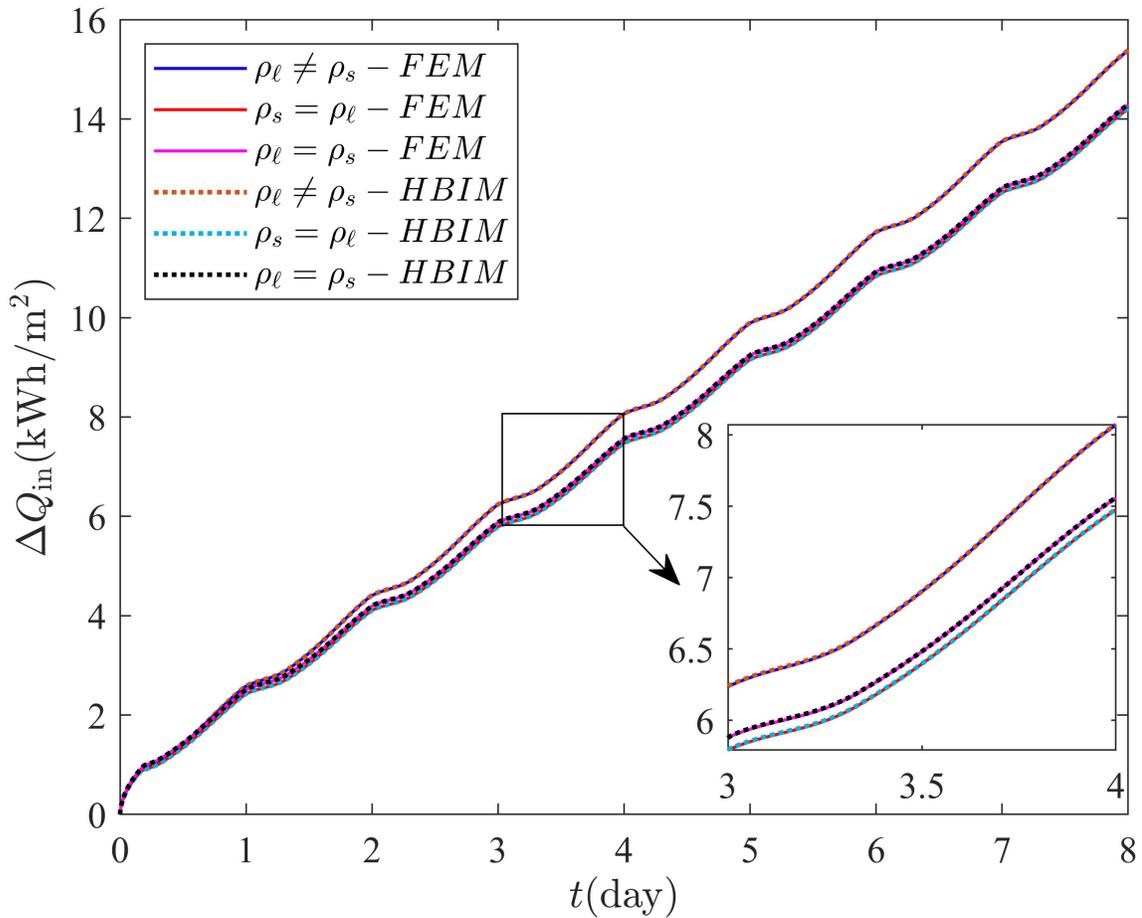


Figura 5.12: Energía transferida al interior de la habitación según las soluciones numéricas y semi-analíticas utilizadas en este trabajo. Resultados obtenidos con los métodos de volumen constante de Refs. [89, 10, 55, 56] se comparan con el resultado obtenido a través del modelo propuesto en este trabajo. De acuerdo con el estado inicial del sistema y el resultado que se muestra en esta figura, el desempeño térmico de la capa PCM se mejora suponiendo densidades iguales.

La mejora en el comportamiento térmico del PCM cuando se suponen densidades iguales se puede entender en términos del estado inicial del sistema y el espesor de la fase sólida en la región 1. Por un lado, el espesor de la capa de PCM permanece constante en este caso, mientras que inicialmente se reduce en casi 3.0 mm cuando $\rho_l \neq \rho_s$, como se mencionó anteriormente. Cerca del régimen periódico estacionario, el espesor de la capa de PCM oscilará entre 2,7 cm

y 2, 8 cm como consecuencia de este encogimiento inicial. Por otro lado, el espesor de la capa PCM permanecerá constante e igual a su valor inicial de $L = 3.0$ cm cuando se asumen densidades iguales. Las oscilaciones de la interfase en $x = \xi_1(t)$ son muy similares en ambos casos (densidades iguales y diferentes); por lo tanto, el espesor efectivo de la fase sólida en la región 1 y cercana al régimen periódico estacionario, será menor cuando se incorporen los efectos volumétricos al problema. En consecuencia, dado que el gradiente de temperatura en la región 1 es $\Delta T = T_m - T_C$ en ambos casos, se esperarán mayores tasas de transferencia de energía en $x = L(t)$ cuando $\rho_\ell \neq \rho_s$.

5.6. Conclusiones

El objetivo principal de este capítulo consistió en estimar los efectos de los cambios de volumen en el comportamiento térmico de una capa de PCM, cuando la superficie externa está expuesta a oscilaciones de temperatura alrededor del punto de fusión del PCM. A pesar de las variaciones de densidad relativamente pequeñas en este material, los efectos volumétricos en la energía transferida por la capa de PCM fueron significativos. Las condiciones iniciales del sistema producían una contracción total del volumen máximo del 10 % durante el régimen transitorio, que se observa cuando los dos frentes chocan por primera vez. El calor latente, el calor sensible y la energía térmica liberada en régimen transitorio se desplazan a lo largo del eje de energía como resultado de la contracción inicial de la capa de PCM. El desplazamiento de la energía térmica liberada inicialmente produce una diferencia porcentual relativa significativa entre el modelo propuesto en este trabajo y los métodos de volumen constante utilizados por otros autores. La mayor diferencia porcentual relativa se observa cuando la densidad del líquido es igual a la densidad del sólido. El resultado es el esperado ya que suponiendo fases con densidades iguales a ρ_s , se incrementa la masa total del sistema. Adicionalmente, se encuentra que el sistema no recupera su espesor inicial cuando la capa de PCM oscila en el régimen periódico estacionario. El espesor de la capa de PCM se reduce significativamente y oscila en torno a un valor menor en el régimen periódico estacionario, constituyendo una barrera térmica menos eficaz como consecuencia de la contracción inicial del sistema. Los resultados indican que el estado inicial del sistema tiene un impacto significativo en el desempeño térmico del PCM, el cual se sobreestima al desprestigiar los cambios de volumen. La situación puede revertirse y el rendimiento térmico podría mejorarse mediante el uso de un estado inicial con dos frentes líquidos que producen una expansión del sistema de la que la capa PCM puede no recuperarse. El resultado dependerá de las propiedades termodinámicas del PCM y de las oscilaciones de temperatura en la superficie exterior. Los efectos volumétricos producidos por una combinación de diferentes estados transitorios aún no

se han determinado. Pueden aparecer diferentes estados transitorios en sistemas con oscilaciones de temperatura no sinusoidales. El sistema no puede alcanzar un régimen periódico constante en este caso, y los efectos volumétricos previstos en este trabajo pueden ser más profundos.

También deben abordarse las contribuciones adicionales a los cambios de volumen producidos al considerar la dependencia de la temperatura en las densidades de líquido y sólido. Los efectos de la expansión térmica sobre el problema de la formación de varios frentes dependerán del tipo de PCM. Las variaciones de la temperatura ambiente también pueden dar lugar a una configuración de fase diferente a la discutida en este trabajo al considerar la expansión térmica de cada fase. Finalmente, hay poca evidencia experimental en la literatura sobre el problema de la formación de varios frentes. El presente trabajo aún está limitado por las validaciones experimentales que permitirán estimar los efectos predichos a través del modelo propuesto.

Conclusiones generales y trabajo futuro

En este apartado hacemos un recuento de las conclusiones y observaciones obtenidas a lo largo de este trabajo. También se discuten brevemente posibilidades de trabajo futuro.

Conclusiones

En el capítulo [1](#), se utilizaron condiciones de frontera de Dirichlet (temperaturas constantes) homogéneas aplicadas sobre una muestra unidimensional con una transición de fase líquido-sólido y se encontró que es posible explicar, mediante la teoría de transporte de calor, el movimiento no parabólico de la interfaz. También se mostró que, independientemente de la cantidad inicial de líquido o sólido, el flujo de energía a través de la interfaz tiene un comportamiento asintótico de acuerdo con la ecuación [\(1.17\)](#). En este capítulo se desarrolló un esquema de diferencias finitas necesario para obtener adecuadamente el comportamiento asintótico.

En el capítulo [2](#), se consideró la muestra unidimensional de dos fases con condiciones de frontera de Neumann (aislamiento térmico). La física principal que gobierna la dinámica de la interfaz es la conservación de la energía. Por lo tanto, el comportamiento a largo plazo de la interfaz depende en gran medida de las densidades, las capacidades de calor específicas en cada fase y el calor de fusión latente, según lo predicho por las ecuaciones [\(2.17\)](#)-[\(2.20\)](#). Se desarrollaron métodos generalizados NC-FDS y HBIM para coincidir con la posición predicha de la interfaz en el equilibrio termodinámico, y se encontró que el movimiento de la interfaz es no parabólico.

En el capítulo [3](#), se demostró que el modelo clásico del problema de Stefan no describe correctamente los resultados del fenómeno estudiado ya que las soluciones numéricas y analíticas sobreestiman la predicción de la posición de la interfaz en el equilibrio termodinámico. Se generalizó el modelo agregando conservación de la masa para tomar en cuenta densidades de las fases líquida y sólida diferentes. Esto implicó cambios en la ecuación de Stefan que tuvo que ser generalizada. Se encontraron expresiones generales para describir el comportamiento asintótico

de la interfaz. Al aplicar los métodos NC-FDS y HBIM se obtuvieron resultados congruentes con el límite asintótico de la interfaz y se describieron la longitud del sistema y las masas sólida y líquida en el tiempo. En este capítulo se consideraron también condiciones adiabáticas y se obtuvieron expresiones para la posición de la interfaz, la longitud del sistema, las masas líquida y sólida, se demostró que las expresiones encontradas son independientes del sistema de referencia.

En el capítulo 4, núcleo central de este trabajo, se establecieron resultados más generales que consideran propiedades físicas dependientes de la temperatura. El modelo propuesto permite estimar la contribución de estas propiedades. Se necesitó modificar, adecuadamente, la ecuación de balance de masa que se transformó en una ecuación integro-diferencial, donde la temperatura está acoplada al movimiento de la interfaz. Independientemente de las dificultades numéricas que surgen al encontrar soluciones aproximadas al modelo propuesto, el impacto observado de los efectos de expansión térmica, en el comportamiento dinámico de la energía térmica absorbida, depende del tipo de material, del rango de temperatura y del tipo de aplicación. Se trabajó con muestras de sales, como el Xylitol, y se demostró que la diferencia porcentual relativa máxima entre el modelo propuesto y el clásico en el calor total absorbido por la muestra de Xylitol, estaba entre 0.96 % y 0.97 % según las soluciones arrojadas por los métodos FDM y RHBIM. En este caso, los resultados indican que los efectos de expansión térmica pueden tener un bajo impacto en la energía absorbida y en la eficiencia de la unidad de almacenamiento térmico. En tales casos, los efectos de expansión térmica podrían ser pequeños y despreciables. En el caso de sal nitrurada, los resultados indican que la diferencia máxima para la energía térmica absorbida es del 14.08 %. Por lo tanto, en aplicaciones donde se usa sal nitrurada, no se puede ignorar la contribución de estos efectos en las capacidades de almacenamiento del material de cambio de fase.

En el apéndice 2, se incorporan al modelo condiciones de frontera periódicas en el tiempo. En este caso se desarrolló un método de Fourier basado en funciones no convencionales que describen de manera cuantitativa el comportamiento de la interfaz en el tiempo. Se comparó con los resultados obtenidos con el método HBIM y se encontró que los resultados a tiempo grandes son prácticamente iguales.

Finalmente, en el capítulo 5, se incorporan al modelo condiciones de frontera periódicas en el tiempo donde la temperatura del exterior oscila alrededor de la temperatura de fusión del PCM. Allí se estimaron los efectos de los cambios de volumen en el comportamiento térmico de una capa de PCM. Se mostró que en algunos casos y a pesar de las variaciones de densidad relativamente pequeñas en los PCM, los efectos volumétricos en la energía transferida por la capa de PCM fueron significativos. El desplazamiento de la energía térmica liberada inicialmente

produce una diferencia porcentual relativa significativa entre el modelo propuesto en este trabajo y los métodos de volumen constante utilizados por otros autores. La mayor diferencia porcentual relativa se observa cuando la densidad del líquido es igual a la densidad del sólido. El resultado es el esperado ya que suponiendo fases con densidades iguales a ρ_s , se incrementa la masa total del sistema. Adicionalmente, se encuentra que el sistema no recupera su espesor inicial cuando la capa de PCM oscila en el régimen periódico estacionario. El espesor de la capa de PCM se reduce significativamente y oscila en torno a un valor menor en el régimen periódico estacionario, constituyendo una barrera térmica menos eficaz como consecuencia de la contracción inicial del sistema. Los resultados indican que el estado inicial del sistema tiene un impacto significativo en el desempeño térmico del PCM, el cual se sobreestima al despreciar los cambios de volumen. La situación puede revertirse y el rendimiento térmico podría mejorarse mediante el uso de un estado inicial con dos frentes líquidos que producen una expansión del sistema de la que la capa PCM puede no recuperarse. El resultado dependerá de las propiedades termodinámicas del PCM y de las oscilaciones de temperatura en la superficie exterior. El sistema no puede alcanzar un régimen periódico constante en este caso, y los efectos volumétricos previstos en este trabajo pueden ser más profundos.

Trabajo futuro

En este trabajo, se han considerado diferentes elementos y características físicas para generalizar el modelo unidimensional de un PCM con dos fases y se han mejorado los métodos HBIM y DFS para incorporar estos elementos en la solución. No se consideró, sin embargo, que durante el cambio de fase el sistema líquido-sólido, generalmente, no está en equilibrio termodinámico. Existen todavía algunos otros aspectos que debiesen ser considerados en investigaciones futuras. Por ejemplo, la exploración de la importancia de la convección en el movimiento de la interfase o el análisis de diferentes conformaciones de PCM que involucren la necesidad del uso de diferentes sistemas de coordenadas. Finalmente, se debe analizar lo que ocurre en la interfase cuando se considera que la muestra es bi o tridimensional y los efectos de la tensión superficial y curvatura de la interfase en el grado de subenfriamiento o sobrecalentamiento. Se requiere ampliar el esquema de diferencias finitas y el método de balance de energía para abordar estos casos.

La temperatura de saturación líquido-sólido es menor a su valor en el equilibrio termodinámico cuando el líquido se solidifica, por ejemplo, el movimiento de la interfase se retarda debido a este efecto de subenfriamiento, lo cual afecta la razón con que se libera energía durante el proceso de solidificación. Adicionalmente, durante la fundición del sólido, aumenta la temperatura de saturación líquido-sólido y el sobrecalentamiento del sólido alterará la velocidad con la que

se absorbe energía durante el proceso de fundición. Es necesario considerar este efecto para incorporar el análisis del desempeño térmico del sistema. Al incorporar este fenómeno, hemos observado que las ecuaciones de movimiento no reproducen con precisión el volumen de sólido y líquido en el estado estacionario de sistemas térmicamente aislados y, hasta el momento, no hemos encontrado la causa.

Apéndices

Apéndice 1: Solución del estado estacionario

En esta sección, se describirán las soluciones de estado estacionario para la energía absorbida para el problema de las condiciones límite isotérmicas. Se deducirán las expresiones asintóticas en el tiempo para los modelos propuesto y clásico considerando el proceso descrito en la sección ???. El calor sensible absorbido en el estado estacionario se determinará calculando el cambio de energía interna entre el estado inicial en $t_a = t = 0s$ y el estado final o estacionario en $t_d = t + \Delta t \rightarrow \infty$. La solución del estado estacionario al calor latente absorbido por el PCM se determinará a través de la expresión asintótica del tiempo para la masa fundida del sólido $\Delta M_{s_{lim}}$ y la ecuación (4.31). Para determinar la solución de estado estacionario al calor sensible almacenado por el PCM, se necesita la posición de la interfase, el tamaño del sistema, la masa fundida del sólido y la distribución de temperatura en cada fase.

Para valores de tiempo grandes, el flujo térmico \dot{Q} en cualquier punto x en la fase líquida o sólida es constante. El flujo por unidad de área \dot{q} también es constante y se define como:

$$\dot{q} = k_i \frac{dT_{i_{lim}}}{dx}, \quad (5.79)$$

donde $i = \ell(s)$, se refiere a la fase líquida (sólida). Para encontrar el valor del estado estacionario de \dot{q} , se usará la ecuación (5.79) y la conservación total de la masa. Resolviendo dx de la ecuación (5.79), la masa total del sistema en el límite de tiempo asintótico se puede expresar como:

$$M = \int_0^{\xi_{lim}} \rho_\ell(T_\ell) dx + \int_{\xi_{lim}}^{L_{lim}} \rho_s(T_s) dx = -\frac{k_\ell}{\dot{q}} \int_{T_f}^{T_H} \rho_\ell(T_\ell) dT_\ell - \frac{k_s}{\dot{q}} \int_{T_C}^{T_f} \rho_s(T_s) dT_s, \quad (5.80)$$

donde se hizo el cambio de variable

$$dx = k_\ell dT_\ell / \dot{q} = k_s dT_s / \dot{q}$$

La masa del sistema se puede obtener conociendo lo perfiles de inicio de la temperatura, para hacerlo se usa la conservación de la masa como se muestra a continuación.

$$M = \int_0^{\xi(0)} \rho_\ell(T_\ell(x, 0)) dx + \int_{\xi(0)}^{L(0)} \rho_s(T_s(x, 0)) dx; \quad (5.81)$$

En consecuencia, el valor del flujo por unidad de área en el estado estacionario se obtiene encontrando \dot{q} de la ecuación (5.80):

$$\dot{q} = -\frac{1}{M} \left(k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s \right), \quad (5.82)$$

donde se han definido densidades promedio (en temperatura) como:

$$\bar{\rho}_\ell = \frac{1}{\Delta T_\ell} \int_{T_f}^{T_H} \rho_\ell(T_\ell) dT_\ell \quad \text{and} \quad \bar{\rho}_s = \frac{1}{\Delta T_s} \int_{T_C}^{T_f} \rho_s(T_s) dT_s, \quad (5.83)$$

y donde $\Delta T_\ell = T_H - T_f$ y $\Delta T_s = T_f - T_C$.

Separando variables en la ecuación (5.79), sustituyendo después \dot{q} dado por la ecuación (5.82), e integrando ambos lados de la ecuación resultante en el dominio de la fase líquida se obtiene la siguiente expresión

$$\xi_{\text{lim}} = \frac{k_\ell \Delta T_\ell}{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s} M. \quad (5.84)$$

Haciendo un proceso similar, pero ahora considerando el dominio de la fase sólida se obtiene la siguiente expresión para el tamaño del sistema en el estado estacionario.

$$L_{\text{lim}} = \frac{k_\ell \Delta T_\ell + k_s \Delta T_s}{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s} M. \quad (5.85)$$

La masa de la fase líquida en el estado estacionario se puede obtener usando $dx = k_\ell dT_\ell / \dot{q}$ y sustituyendo el valor de \dot{q} , dado por la ecuación (5.82)

$$M_{\ell_{\text{lim}}} = \frac{k_\ell}{\dot{q}} \int_{T_H}^{T_f} \rho_\ell(T_\ell) dT_\ell = -\frac{k_\ell}{\dot{q}} \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell = \frac{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell}{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s} M. \quad (5.86)$$

La masa de la fase sólida se obtiene de forma similar. Se integra la ecuación $dx = k_s dT_s / \dot{q}$, con \dot{q} dado por la ecuación (5.82). Se obtiene entonces

$$M_{s_{\text{lim}}} = \frac{k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s}{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s} M. \quad (5.87)$$

Del valor de $M_{s_{lim}}$, la masa derretida del sólido en el estado estacionario se obtiene como

$$\Delta M_{s_{lim}} = M_s(0) - M_{s_{lim}} = M_s(0) - \frac{k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s}{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s} M. \quad (5.88)$$

Finalmente, las expresiones de estado estacionario para los perfiles de temperatura en la fase líquida y sólida pueden obtenerse integrando la ecuación (5.79) y utilizando las condiciones de contorno dadas por la ecuación (4.1). Por lo tanto, las expresiones de estado estacionario para el perfil de temperatura en las fases líquida y sólida están dadas por:

$$T_{\ell_{lim}} = T_{\text{III}} + \frac{\dot{q}}{k_\ell} x \quad \text{and} \quad T_{s_{lim}} = \left(\frac{k_\ell}{k_s} \Delta T_\ell + T_f \right) + \frac{\dot{q}}{k_s} x, \quad (5.89)$$

donde \dot{q} está dada por la ecuación (5.82). Con las soluciones del estado estacionario para la posición de la interfase, el tamaño del sistema, la masa fundida y las distribuciones de temperatura, se pueden encontrar las expresiones correspondientes para los calores sensible y latente almacenados por el PCM durante el proceso de fusión. De la ecuación (4.13), la masa inicial del líquido viene dada por:

$$M_\ell(0) = A \int_0^{\xi(0)} \rho_\ell(T_\ell(x, 0)) dx = A \int_0^{x_{d_{lim}}} \rho_\ell(T_{\ell_{lim}}(x)) dx, \quad (5.90)$$

donde $T_{\ell_{lim}}(x)$ es la solución de estado estacionario a la distribución de temperatura en la fase líquida, dada por la ecuación (5.89). El último término se usa para obtener el volumen de $M_\ell(0)$ en el estado estacionario, $A x_{d_{lim}}$, donde $x_{d_{lim}}$ debe ser mayor que $\xi(0)$ debido a la expansión térmica de esta masa de líquido. A partir de esta expresión, se obtiene el valor de $x_{d_{lim}}$. Primero se resuelve la ecuación cuadrática que resulta de la integral $T_{\ell_{lim}}(x)$ y después se sustituye en la ecuación (5.90). Se obtiene entonces

$$x_{d_{lim}} = \frac{(M/A)}{\beta \left(\bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + \frac{k_s}{k_\ell} \bar{\rho}_s \Delta T_s \right)} \left\{ (\beta \Delta T_{\ell_{ref}} - 1) \pm \sqrt{(\beta \Delta T_{\ell_{ref}} - 1)^2 + 2 \beta \left(\frac{\bar{\rho}_\ell}{\rho_{\ell_{ref}}} \Delta T_\ell + \frac{k_s}{k_\ell} \frac{\bar{\rho}_s}{\rho_{\ell_{ref}}} \Delta T_s \right) \frac{M_\ell(0)}{M}} \right\}. \quad (5.91)$$

Cuando la expansión térmica es despreciable, entonces el volumen de esta masa de líquido debe ser constante. Por lo tanto, $x_{d_{lim}} = \xi(0)$ cuando $\beta \rightarrow 0$. De acuerdo con la ecuación (4.14), el

calor sensible absorbido por $M_\ell(0)$ entre $t_a = 0$ y el estado estacionario es:

$$\begin{aligned} \Delta U_{I_{\text{lim}}} = & C_\ell A \left(\rho_{\ell_{\text{ref}}} \left(T_{\text{H}} x_{d_{\text{lim}}} + \frac{1}{2} \frac{\dot{q}}{k_\ell} x_{d_{\text{lim}}}^2 \right) (1 + \beta T_{\ell_{\text{ref}}}) - \beta \rho_{\ell_{\text{ref}}} \frac{k_\ell}{3\dot{q}} \left((T_{\text{H}} + \frac{\dot{q}}{k_\ell} x_{d_{\text{lim}}})^3 - T_{\text{H}}^3 \right) \right. \\ & \left. - \int_0^{\xi(0)} T_\ell(x, 0) \rho_\ell(T_\ell(x, 0)) dx \right), \end{aligned} \quad (5.92)$$

donde $x_{d_{\text{lim}}}$ está dado por la ecuación (5.91), y \dot{q} es el valor del flujo por unidad de área en el estado estacionario dado por la ecuación (5.82). Los primeros dos términos en el lado derecho de la ecuación (5.92), corresponden a la energía interna de $M_\ell(0)$ en el límite asintótico de tiempo. Estos términos fueron obtenidos haciendo la integral de la ecuación (4.14) con el perfil de temperatura del estado líquido en el estado estacionario, dado por la ecuación (5.89). Durante la segunda fase, la masa derretida del sólido en el estado estacionario, dado por (5.88), absorbe calor de un estado inicial, donde su distribución de temperatura es $T_s(x, 0)$, a un estado final donde su temperatura es igual a T_f . Al inicio, $\Delta M_{s_{\text{lim}}}$ ocupa un volumen igual a $A(x_a - \xi(0))$, donde x_a se puede obtener de la siguiente ecuación

$$\Delta M_{s_{\text{lim}}} = A \int_{\xi(0)}^{x_a} \rho_s(T_s(x, 0)) dx. \quad (5.93)$$

Las distribuciones de temperatura iniciales utilizadas en este trabajo son polinomios cuadráticos que se obtuvieron como se describe en la sección ???. Para este tipo de perfiles de temperatura, la ecuación (5.93) se convierte en un polinomio de tercer orden en x_a . Entonces, la solución que se encuentra en el intervalo $\xi(0) < x_a < L(0)$ será la única físicamente aceptable. De acuerdo con la ecuación (4.17) Después de resolver por x_a , el cambio de energía interna experimentado por $\Delta M_{s_{\text{lim}}}$, antes de transformarse en la fase líquida, se puede obtener como sigue

$$\Delta U_{II_{\text{lim}}} = C_s \Delta M_{s_{\text{lim}}} T_f - C_s A \int_{\xi(0)}^{x_a} T_s(x, 0) \rho_s(T_s(x, 0)) dx. \quad (5.94)$$

Para la tercera fase, Para la tercera etapa, la masa fundida de sólido que ahora ocupa el espacio como líquido, absorberá el calor de modo que su temperatura aumenta de T_f al valor del estado estacionario final en la fase líquida, $T_{\ell_{\text{lim}}}(x)$. De acuerdo con la discusión de la sección 4.2.2, la masa fundida de sólido ocupará un volumen en el estado estacionario igual a $A(\xi_{\text{lim}} - x_{d_{\text{lim}}})$. Luego, utilizando el perfil de temperatura para la fase líquida en el estado estacionario, la energía térmica absorbida por esta masa en su estado líquido, de acuerdo con la ecuación (4.18), viene

dada por:

$$\begin{aligned} \Delta U_{III\lim} = & C_\ell A \left\{ \rho_{\ell\text{ref}} (1 + \beta T_{\ell\text{ref}}) \left(T_{\mathbb{H}} (\xi_{\lim} - x_{d\lim}) + \frac{1}{2} \frac{\dot{q}}{k_\ell} (\xi_{\lim}^2 - x_{d\lim}^2) \right) \right. \\ & \left. - \beta \rho_{\ell\text{ref}} \frac{k_\ell}{3\dot{q}} \left(\left(T_{\mathbb{H}} + \frac{\dot{q}}{k_\ell} \xi_{\lim} \right)^3 - \left(T_{\mathbb{H}} + \frac{\dot{q}}{k_\ell} x_{d\lim} \right)^3 \right) \right\} - C_\ell \Delta M_{s\lim} T_f \end{aligned} \quad (5.95)$$

donde $x_{d\lim}$, ξ_{\lim} y $\Delta M_{s\lim}$ están dadas por las ecuaciones (5.91), (5.84) y (5.88), respectivamente. La masa de sólido, que no experimenta una transición de fase durante todo el proceso de fusión, absorbe energía térmica como se describe en la ecuación (4.19). La energía interna de esta masa de sólido, en el estado estacionario, se calcula aplicando el límite de tiempo asintótico al primer término de la ecuación (4.19) y usando la solución de estado estacionario para la distribución de temperatura en la fase sólida, dada por la ecuación (5.89). Entonces, el cambio de energía interna de la masa sólida no fundida entre los estados estacionario e inicial viene dado por:

$$\begin{aligned} \Delta U_{IV\lim} = & C_s A \left\{ \rho_{s\text{ref}} (1 + \beta T_{s\text{ref}}) \left(\left(\frac{k_\ell}{k_s} \Delta T_\ell + T_f \right) (L_{\lim} - \xi_{\lim}) + \frac{1}{2} \frac{\dot{q}}{k_s} (L_{\lim}^2 - \xi_{\lim}^2) \right) \right. \\ & \left. - \beta \rho_{s\text{ref}} \frac{k_s}{3\dot{q}} \left(\left[\left(\frac{k_\ell}{k_s} \Delta T_\ell + T_f \right) + \frac{\dot{q}}{k_s} L_{\lim} \right]^3 - \left[\left(\frac{k_\ell}{k_s} \Delta T_\ell + T_f \right) + \frac{\dot{q}}{k_s} \xi_{\lim} \right]^3 \right) \right\} \\ & - C_s A \int_{x_a}^{L^{(0)}} \rho_s (T_s(x, 0)) T_s(x, 0) dx, \end{aligned} \quad (5.96)$$

donde \dot{q} , ξ_{\lim} y L_{\lim} corresponden a las soluciones del estado estacionario dados por las ecuaciones (5.82), (5.84) y (5.85), respectivamente. Por lo tanto, el calor sensible absorbido por el PCM del estado inicial al estado estacionario es la suma de las contribuciones dadas por las ecuaciones (5.92), (5.94), (5.95) y (5.96)

$$Q_{s\lim} = \Delta U_{I\lim} + \Delta U_{II\lim} + \Delta U_{III\lim} + \Delta U_{IV\lim}. \quad (5.97)$$

De acuerdo a la ecuación (5.88), el calor latente almacenado por el PCM desde el estado inicial al estado estacionario está dado por

$$Q_{f\lim} = L_f (M_s(0) - M_{s\lim}) = L_f \left(M_s(0) - \frac{k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s}{k_\ell \bar{\rho}_\ell \Delta T_\ell + k_s \bar{\rho}_s \Delta T_s} M \right). \quad (5.98)$$

Finalmente, la energía térmica absorbida entre el estado inicial y el estado estacionario, $Q_{t\lim}$, se calcula sumando los calores sensibles y latentes almacenados dados por las ecs (5.97) y (5.98).

Apéndice 2: Método de Fourier en la descripción del movimiento de la interfase

En este apéndice, el objetivo es establecer un método basado en series de Fourier para analizar el comportamiento de la interfase cuando se consideran condiciones de contorno dependientes del tiempo. En la primera sección se plantea el conjunto de funciones base requeridas para resolver el problema de difusión térmica. En la segunda sección se describe y resuelve el problema con condiciones de Dirichlet analizado en el capítulo 1. La tercera sección se dedica a analizar el problema con condiciones periódicas en los extremos a tiempos grandes. En la cuarta sección se consideran tanto las condiciones de contorno iniciales como las condiciones periódicas en los extremos del sistema. Finalmente, en la última parte discuten algunas conclusiones sobre este apéndice y sus perspectivas futuras.

Funciones base

En esta sección se determina un conjunto de funciones base linealmente independientes que permitan resolver el problema de difusión térmica de dos fases mediante series de Fourier. El interés es resolver la ecuación del calor en los medios 1 y 2, sólido y líquido,

$$\frac{\partial T_j}{\partial t} = \alpha_j \frac{\partial^2 T_j}{\partial x^2}, \quad \text{con } (j-1)\xi \leq x \leq (2-j)\xi + (j-1)L, \quad (5.99)$$

donde $\alpha_j = k_j/\rho_j C_j$ es el coeficiente de difusión de calor en la fase j , que dependen de la capacidad calorífica específica C_j , la densidad ρ_j y la conductividad térmica k_j en cada fase. Además, en la interfase se debe cumplir la condición de Stefan

$$\rho_j L_f \frac{d\xi}{dt} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=\xi^+} - k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=\xi^-}, \quad (5.100)$$

donde L_f es el calor latente de fusión. La solución esperada es una función seccionada de la temperatura, una función sección para cada región:

$$T(x, t) = \begin{cases} T_1(x, t) & \text{si } 0 \leq x \leq \xi \\ T_2(x, t) & \text{si } \xi \leq x \leq L \end{cases}$$

donde se satisface que la temperatura en la interfase es la temperatura de fusión (constante en el tiempo), por lo que: $T_1(\xi, t) = T_2(\xi, t) = T_0$. Las condiciones que se satisfacen en la frontera

son

$$T(x, 0) = F(x); \quad T(0, T) = F_1(t, w); \quad T(L, T) = F_2(t, w)$$

Se propone como solución, en cada fase $j = 1, 2$, un desarrollo en serie de Fourier con funciones complejas del tipo:

$$T(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_{nm} e^{\gamma n x i / \delta} e^{\beta m t i}$$

Donde no se colocó subíndice de fase alguna para evitar confusión en la notación y se usó $\delta^2 = \alpha$. La parte lineal $A_0 + A_1x$ se agrega pues es una expresión que satisface la ecuación del calor [5.99](#). Al sustituir dicha ecuación [5.99](#) resulta

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_{nm} (\gamma^2 n^2 + \beta m i) e^{\gamma n x i / \delta} e^{\beta m t i} = 0 \quad (5.101)$$

De donde se deduce que

$$\gamma^2 n^2 + \beta m i = 0; \quad \text{de donde} \quad \beta m i = -\gamma^2 n^2; \quad \text{ó} \quad \gamma n = \pm \sqrt{-\beta m i} \quad (5.102)$$

Al sustituir en el desarrollo de Fourier de la temperatura se obtiene

$$T(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{\gamma n x i / \delta} e^{-\gamma^2 n^2 t} \quad (5.103)$$

Observe que existe otra posibilidad de expresar la temperatura en desarrollo de Fourier cuando se considera el caso $\gamma n = \pm \sqrt{-\beta m i}$. Por el momento no tomaremos en cuenta esta posibilidad. Si suponemos que γ es una variable compleja de la forma $\gamma = \gamma_0 + \gamma_1 i$ entonces la temperatura está dada, en general, por

$$T(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{\gamma_0 n x i / \alpha - \gamma_1 n x / \delta} e^{-(\gamma_0^2 - \gamma_1^2) n^2 t - 2\gamma_0 \gamma_1 n^2 t i} \quad (5.104)$$

Como se espera que las funciones que aparecen en el desarrollo sean no crecientes en el tiempo, se infiere que $\gamma_0^2 \geq \gamma_1^2$. En general, las funciones base están dadas por

$$f_n(x, t) = e^{\frac{\gamma_0 n x i}{\delta} - \frac{\gamma_1 n x}{\delta}} e^{-(\gamma_0^2 - \gamma_1^2) n^2 t - 2\gamma_0 \gamma_1 n^2 t i} \quad (5.105)$$

Observe que estas funciones dependen del coeficiente de difusión de calor α , diferente en cada

fase a través de δ . Analicemos algunas posibilidades sobre estas funciones base, ver referencia: Courant-Hilbert: Métodos matemáticos. Si $\gamma_1 = 0$ entonces la expresión anterior se reduce a

$$f_n(x, t) = e^{\frac{\gamma_0 n x i}{\delta}} e^{-\gamma_0^2 n^2 t} = \cos\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta}\right) e^{-\gamma_0^2 n^2 t} + i \sin\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta}\right) e^{-\gamma_0^2 n^2 t} \quad (5.106)$$

La parte real y la parte imaginaria de estas funciones base son soluciones de la ecuación del calor.

$$f_{r_n}(x, t) = \cos\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta}\right) e^{-\gamma_0^2 n^2 t}; \quad f_{i_n}(x, t) = \sin\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta}\right) e^{-\gamma_0^2 n^2 t} \quad (5.107)$$

Éstas son las funciones base usadas en general en las series de Fourier. A partir de ellas podemos generar la solución de la ecuación del calor. Note que la dependencia temporal es decreciente en t , por lo cual, estas funciones se pueden utilizar cuando las condiciones de contorno de la ecuación de calor no dependen de la temperatura. En este caso, la temperatura está dada por:

$$T(x, t) = A_0 + A_1 x + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta}\right) e^{-\gamma_0^2 n^2 t} + \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta}\right) e^{-\gamma_0^2 n^2 t} \quad (5.108)$$

Una segunda posibilidad es considerar $\gamma_1 = \pm\gamma_0$ entonces, las funciones base se reducen a

$$f_n(x, t) = e^{(1\pm i)\gamma_0 n x / \delta} e^{\pm 2\gamma_0^2 n^2 t} \quad (5.109)$$

En este caso, se tiene $2\gamma_0^2 n^2 = \beta_0 m$ y $\gamma_0 n = \pm\sqrt{\beta_0 m / 2}$. Nuevamente, la parte real y la parte compleja de esta expresión satisfacen la EDPC. En este caso, las funciones base son de cuatro tipos diferentes:

$$\begin{aligned} f_{1n}(x, t) &= e^{-\frac{\gamma_0 n x}{\delta}} \cos\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta} - 2\gamma_0^2 n^2 t\right) \\ f_{2n}(x, t) &= e^{\frac{\gamma_0 n x}{\delta}} \cos\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta} + 2\gamma_0^2 n^2 t\right) \\ f_{3n}(x, t) &= e^{-\frac{\gamma_0 n x}{\delta}} \sin\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta} - 2\gamma_0^2 n^2 t\right) \\ f_{4n}(x, t) &= e^{\frac{\gamma_0 n x}{\delta}} \sin\left(\frac{\gamma_0 n x}{\delta} + 2\gamma_0^2 n^2 t\right) \end{aligned} \quad (5.110)$$

Estas funciones tienen una parte sinusoidal en el tiempo. Por lo cual, pueden ser usadas cuando las condiciones de frontera sean dependientes del tiempo. Si consideramos el caso $\gamma n = \sqrt{-\beta m i}$

se llega a un conjunto similar al anterior

$$\begin{aligned}
 f_{1n}(x, t) &= e^{-\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}}} \cos \left(\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}} - \beta_0 n t \right) \\
 f_{2n}(x, t) &= e^{\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}}} \cos \left(\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}} + \beta_0 n t \right) \\
 f_{3n}(x, t) &= e^{-\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}}} \sin \left(\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}} - \beta_0 n t \right) \\
 f_{4n}(x, t) &= e^{\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}}} \sin \left(\frac{\sqrt{\beta_0 n x}}{\delta \sqrt{2}} + \beta_0 n t \right)
 \end{aligned} \tag{5.111}$$

Este conjunto lo usaremos más adelante. En cualquier caso, la temperatura se expresa en la forma:

$$T(x, t) = A_0 + A_1 x + \sum_{n=1}^{\infty} C_{1n} f_{1n}(x, t) + C_{2n} f_{2n}(x, t) + C_{3n} f_{3n}(x, t) + C_{4n} f_{4n}(x, t) \tag{5.112}$$

Por otra parte, observe que las propuestas de solución no son únicas. Por ejemplo, si consideramos L como una constante entonces la expresión

$$T(x, t) = B_0 + B_1(L - x) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_{nm} e^{\delta n(L-x)i} e^{\beta m t} \tag{5.113}$$

satisface la ecuación del calor [5.99](#). En este caso, se obtiene la misma condición $\gamma^2 n^2 + \beta m i = 0$. De esta forma, se pueden generar otros conjuntos de funciones base. Para hacerlo basta con hacer la operación de traslación $x \rightarrow L - x$ en las funciones previas. Este resultado se infiere también al considerar que la ecuación del calor es invariante ante traslaciones en la parte espacial.

Problema de Stefan con condiciones de Dirichlet

En esta sección se considera el caso de una barra con dos fases, donde la temperatura se mantiene constante en los extremos $T(0, t) = T_1$ y $T(L, t) = T_2$ con el perfil inicial dado por

$$F1(x) = T(x, 0) = \begin{cases} T_A(x) & \text{si } 0 \leq x \leq \xi \\ T_B(x) & \text{si } \xi \leq x \leq L \end{cases}$$

Desde luego, el perfil satisface las condiciones de temperatura en los extremos. Para este caso usaremos dos conjuntos de funciones base (parte líquida y parte sólida). La temperatura en la

parte líquida (lado izquierdo de la barra) se describe como

$$T_l(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{n=1}^{\infty} Cl_n \cos\left(\frac{\gamma_l n x}{\delta_l}\right) e^{-\gamma_l^2 n^2 t} + \sum_{n=1}^{\infty} Dl_n \sin\left(\frac{\gamma_l n x}{\delta_l}\right) e^{-\gamma_l^2 n^2 t} \quad (5.114)$$

Para la parte sólida (lado derecho de la barra) usamos las funciones base trasladadas

$$T_s(x, t) = B_0 + B_1x + \sum_{n=1}^{\infty} Cs_n \cos\left(\frac{\gamma_s n(L-x)}{\delta_s}\right) e^{-\gamma_s^2 n^2 t} + \sum_{n=1}^{\infty} Ds_n \sin\left(\frac{\gamma_s n(L-x)}{\delta_s}\right) e^{-\gamma_s^2 n^2 t} \quad (5.115)$$

donde L es la longitud de la barra. Cuando se consideran tiempos grandes, las ecuaciones anteriores se reducen a

$$T_l(x, t) = A_0 + A_1x; \quad T_s(x, t) = B_0 + B_1x; \quad (5.116)$$

Aplicando las condiciones en los extremos y considerando $T_s(\xi, t) = T_l(\xi, t) = T_0$ en todo tiempo se obtiene

$$T_1 = A_0; \quad T_0 = A_0 + A_1\xi; \quad T_2 = B_0 + B_1L; \quad T_0 = B_0 + B_1\xi$$

donde ξ es la posición límite de la interfase. De esta relación resulta

$$\begin{aligned} A_0 &= T_1; \\ A_1 &= \frac{T_0 - T_1}{\xi}; \\ B_1 &= \frac{T_0 - T_2}{\xi - L}; \\ B_0 &= T_0 - \frac{(T_0 - T_2)\xi}{\xi - L} = \frac{T_2\xi - T_0L}{\xi - L} \end{aligned} \quad (5.117)$$

Los coeficientes que aparecen en las series de las ecuaciones [5.114](#) y [5.115](#) se pueden obtener como sigue. Para la parte del líquido, en $x = 0$ se tiene

$$T_1 = T_1 + \sum_{n=1}^{\infty} Cl_n e^{-\gamma_l^2 n^2 t}$$

de donde $Cl_n = 0$. En $x = \xi$ se obtiene

$$T_0 = T_0 + \sum_{n=1}^{\infty} Dl_n \sin\left(\frac{\gamma_l n \xi}{\delta_l}\right) e^{-\gamma_l^2 n^2 t}$$

de donde $\gamma_l \xi / \delta_l = \pi$, o bien $\gamma_l = \delta_l \pi / \xi$. La temperatura en el líquido se expresa entonces como

$$T_l(x, t) = T_1 + \frac{(T_0 - T_1)x}{\xi_l} + \sum_{n=1}^{\infty} D l_n \sin\left(\frac{n\pi x}{\xi}\right) e^{-\delta_l^2 \pi^2 n^2 t / \xi^2} \quad (5.118)$$

Para determinar los coeficientes $D l_n$ se sustituye el tiempo $t = 0$ en la expresión anterior, se obtiene

$$F_1(x) = T_1 + \frac{(T_0 - T_1)x}{\xi_l} + \sum_{n=1}^{\infty} D l_n \sin\left(\frac{n\pi x}{\xi_0}\right)$$

Definiendo

$$G_1(x) = F_1(x) - T_1 - \frac{(T_0 - T_1)x}{\xi_l}$$

resulta

$$G_1(x) = \sum_{n=1}^{\infty} D l_n \sin\left(\frac{n\pi x}{\xi_0}\right)$$

El conjunto de funciones del tipo $\sin(n\pi x / \xi_0)$ es ortogonal en el intervalo $(0, \xi_0)$. Al multiplicar por $\sin(m\pi x / \xi_0)$ resulta

$$G_1 \sin\left(\frac{m\pi x}{\xi_0}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} D l_n \sin\left(\frac{n\pi x}{\xi_0}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{\xi_0}\right)$$

Integrando en el intervalo $(0, \xi_0)$ se obtiene

$$\int_0^{\xi_0} G_1 \sin\left(\frac{m\pi x}{\xi_0}\right) dx = \sum_{n=1}^{\infty} D l_n \int_0^{\xi_0} \sin\left(\frac{n\pi x}{\xi_0}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{\xi_0}\right) dx = D l_m \xi_0 / 2$$

por lo cual

$$D l_m = \frac{2}{\xi_0} \int_0^{\xi_0} G_1 \sin\left(\frac{m\pi x}{\xi_0}\right) dx \quad (5.119)$$

En resumen, la descripción de la temperatura está dada por la relación [5.118](#) donde los coeficientes se calculan con la expresión [5.119](#).

Para determinar una expresión similar para el lado derecho de la barra (fase sólida), ecuación

5.115, procedemos como sigue. En este caso, se tiene en $x = L$ y en $x = \xi$

$$\begin{aligned} T_2 &= T_2 + \sum_{n=1}^{\infty} C s_n e^{-\gamma_s^2 n^2 t} \\ T_0 &= T_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(C s_n \cos \left(\frac{\gamma_s n (L - \xi)}{\delta_s} \right) + D s_n \sin \left(\frac{\gamma_s n (L - \xi)}{\delta_s} \right) \right) e^{-\gamma_s^2 n^2 t} \end{aligned} \quad (5.120)$$

Claramente,

$$C s_n = 0 \quad \text{y} \quad \sin \left(\frac{\gamma_s n (L - \xi)}{\delta_s} \right) = 0$$

de donde $\gamma_s (L - \xi) / \delta_s = \pi$, por lo cual $\gamma_s = \delta_s \pi / (L - \xi)$. La temperatura del sólido está dada por

$$T_s(x, t) = \frac{T_2 \xi_l - T_0 L}{\xi_l - L} + \frac{(T_0 - T_2)x}{\xi_l - L} + \sum_{n=1}^{\infty} D s_n \sin \left(\frac{\pi n (L - x)}{L - \xi} \right) e^{-\frac{\delta_s^2 \pi^2 n^2 t}{(L - \xi)^2}} \quad (5.121)$$

En el tiempo $t = 0$ se tiene

$$F_2(x) = \frac{T_2 \xi_l - T_0 L}{\xi_l - L} + \frac{(T_0 - T_2)x}{\xi_l - L} + \sum_{n=1}^{\infty} D s_n \sin \left(\frac{\pi n (L - x)}{L - \xi_0} \right)$$

Definiendo la función G_2

$$\begin{aligned} G_2(x) &= F_2(x) - \frac{T_2 \xi_l - T_0 L}{\xi_l - L} - \frac{(T_0 - T_2)x}{\xi_l - L} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} D s_n \sin \left(\frac{\pi n (L - x)}{L - \xi_0} \right) \end{aligned} \quad (5.122)$$

y usando las herramientas usuales de series de Fourier, como se hizo en **5.118**, se obtienen los coeficientes

$$D s_n = \frac{2}{L - \xi_0} \int_{\xi_0}^L G_2(x) \sin \left(\frac{n\pi(L - x)}{L - \xi_0} \right) dx \quad (5.123)$$

La temperatura en la parte del sólido está dada por la ecuación **5.121** con los coeficientes definidos por la ecuación **5.123** y la función $G(x)$ dada por la ecuación **5.122**.

Para determinar como se mueve la interfase utilizamos la ecuación de Stefan **5.100**. Sustituyendo las expresiones **5.118** y **5.121** en **5.100** y evaluando las derivadas parciales indicadas en $x = \xi$ se

obtiene

$$\begin{aligned} \rho_j L_f \frac{d\xi}{dt} = k_2 \left[\frac{(T_0 - T_2)}{\xi_l - L} + \frac{\pi}{L - \xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D s_n \cos \left(\frac{\pi n (L - x)}{L - \xi} \right) e^{-\frac{\delta_s^2 \pi^2 n^2 t}{(L - \xi)^2}} \right]_{x=\xi} \\ - k_1 \left[\frac{(T_0 - T_1)}{\xi_l} + \frac{\pi}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D l_n \cos \left(\frac{n \pi x}{\xi} \right) e^{-\frac{\delta_l^2 \pi^2 n^2 t}{\xi^2}} \right]_{x=\xi} \end{aligned} \quad (5.124)$$

Que se simplifica a

$$\begin{aligned} \rho_j L_f \frac{d\xi}{dt} = k_2 \left[\frac{(T_0 - T_2)}{\xi_l - L} + \frac{\pi}{L - \xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D s_n (-1)^n e^{-\frac{\delta_s^2 \pi^2 n^2 t}{(L - \xi)^2}} \right] \\ - k_1 \left[\frac{(T_0 - T_1)}{\xi_l} + \frac{\pi}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D l_n (-1)^n e^{-\frac{\delta_l^2 \pi^2 n^2 t}{\xi^2}} \right] \end{aligned} \quad (5.125)$$

donde los coeficientes Dl_n y Ds_n están dados por las ecuaciones [5.119](#) y [5.123](#), respectivamente. En el límite cuando $t \rightarrow \infty$ se satisface

$$k_2 \frac{(T_0 - T_2)}{\xi_l - L} - k_1 \frac{(T_0 - T_1)}{\xi_l} = 0$$

Por lo cual, la expresión final para el movimiento de la interfase es:

$$\rho_j L_f \frac{d\xi}{dt} = \frac{k_2 \pi}{L - \xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D s_n (-1)^n e^{-\frac{\delta_s^2 \pi^2 n^2 t}{(L - \xi)^2}} - \frac{k_1 \pi}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D l_n (-1)^n e^{-\frac{\delta_l^2 \pi^2 n^2 t}{\xi^2}} \quad (5.126)$$

o bien

$$\rho_j L_f \frac{d\xi}{dt} = \frac{k_2 \pi}{L - \xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D s_n (-1)^n e^{-\frac{\delta_s^2 \pi^2 n^2 t}{(L - \xi)^2}} - \frac{k_1 \pi}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} n D l_n (-1)^n e^{-\frac{\delta_l^2 \pi^2 n^2 t}{\xi^2}} \quad (5.127)$$

Esta ecuación se resuelve con un método numérico, por ejemplo Runge-Kutta de cuarto orden. En la gráfica [5.13](#) se muestra el movimiento de la interfase ξ en el tiempo con las condiciones dadas en el capítulo [I](#).

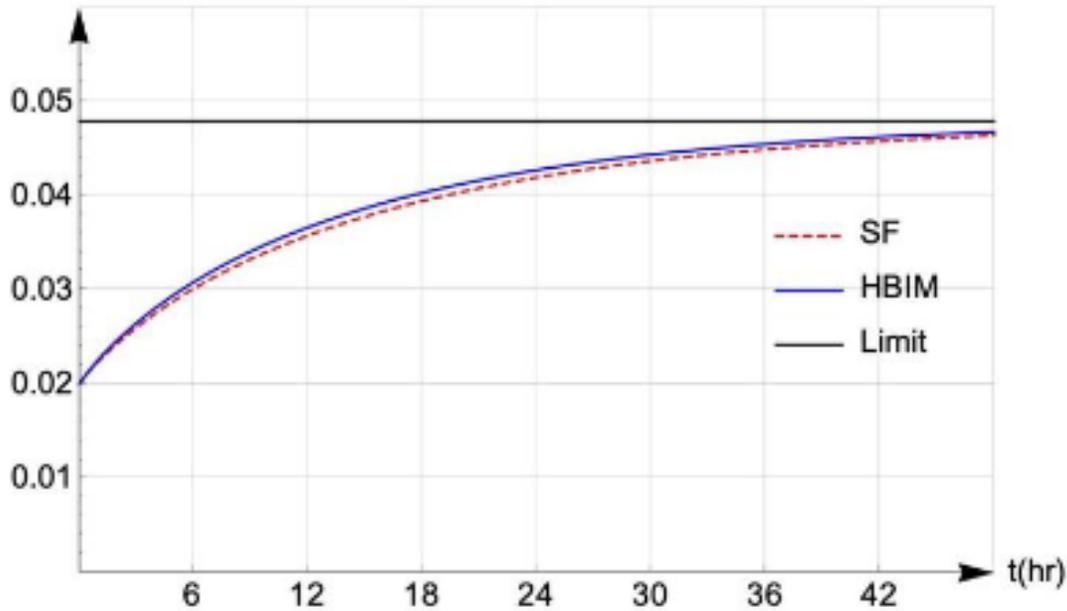


Figura 5.13: **Movimiento de la interfase en un problema de frontera móvil con condiciones de Dirichlet**

Problema de frontera móvil con una condición de frontera periódica en el régimen periódico estacionario

Considere nuevamente la barra con dos fases. Suponga que la temperatura en el extremo izquierdo de la fase líquida está oscilando en el tiempo con periodo $2\pi/\omega$ y que la temperatura en el extremo derecho de la fase sólida se mantiene constante y es igual a T_2 .

$$T(0, t) = T_1(\omega, t); \quad T(L, t) = T_2$$

Suponga también que la temperatura en la interfase se mantiene constante y es igual a T_0 . Si sólo interesa el comportamiento a tiempos grandes no se requiere el conjunto de funciones usados en la sección previa, ya que esas funciones decrecen en el tiempo. En este caso, utilizamos las funciones $f_{1n}(x, t)$, $f_{2n}(x, t)$, $f_{3n}(x, t)$ y $f_{4n}(x, t)$ definidas en el conjunto de ecuaciones [5.111](#) de forma que la temperatura en el líquido está dada por

$$T_l(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{n=1}^{\infty} (c_1 f_{1n}(x, t) + c_2 f_{2n}(x, t) + c_3 f_{3n}(x, t) + c_4 f_{4n}(x, t)) \quad (5.128)$$

La temperatura en la fase sólida, a tiempos grandes, se comporta de forma lineal y satisface

$$T_s(x, t) = B_0 + B_1x \quad (5.129)$$

El desarrollo en serie de Fourier de las temperaturas en el extremo izquierdo de la fase líquida cuando $x = 0$, está dada por:

$$T_1 = T_{10} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(n\omega t) + b_n \sin(n\omega t)) \quad (5.130)$$

La dependencia en ω en la temperatura se encuentra en las funciones $f_{in}(x, t)$, $i = 1, 2, 3, 4$, descritas en el conjunto [5.111](#). Si se considera la parte no temporal, se aplican las condiciones en los extremos, y se usa $T_S(\xi, t) = T_L(\xi, t) = T_0$ se obtiene el sistema de ecuaciones

$$T_{10} = A_0; \quad T_0 = A_0 + A_1\xi_l; \quad T_2 = B_0 + B_1L; \quad T_0 = B_0 + B_1\xi_l$$

cuya solución es

$$\begin{aligned} A_0 &= T_{10}; \\ A_1 &= \frac{T_0 - T_{10}}{\xi_l}; \\ B_1 &= \frac{T_0 - T_2}{\xi_l - L}; \\ B_0 &= T_0 - \frac{(T_0 - T_2)\xi_l}{\xi_l - L} = \frac{T_2\xi_l - T_0L}{\xi_l - L} \end{aligned} \quad (5.131)$$

Para la parte temporal, en $x = 0$, se requiere usar las funciones $f_{in}(x, t)$, $i = 1, 2, 3, 4$. Estas funciones se reducen a

$$\begin{aligned} f_{1n}(0, t) &= \cos(-2\beta_0nt) \\ f_{2n}(0, t) &= \cos(2\beta_0nt) \\ f_{3n}(0, t) &= \sin(-2\beta_0nt) \\ f_{4n}(0, t) &= \sin(2\beta_0nt) \end{aligned} \quad (5.132)$$

Observe que $f_{1n}(0, t) = f_{2n}(0, t)$ y $f_{3n}(0, t) = -f_{4n}(0, t)$. La parte temporal de la temperatura

en la fase líquida debe satisfacer el conjunto de ecuaciones

$$\begin{aligned} a_n \cos(n\omega t) + b_n \sin(n\omega t) &= c_1 f_{1n}(0, t) + c_2 f_{2n}(0, t) + c_3 f_{3n}(0, t) + c_4 f_{4n}(0, t) \\ &= c_1 \cos(2\beta_0 n t) + c_2 \cos(2\beta_0 n t) - c_3 \sin(2\beta_0 n t) + c_4 \sin(2\beta_0 n t) \end{aligned}$$

Elegimos, para tener los mismos argumentos en las funciones sinusoidales, $\omega = 2\beta_0$; o bien $\beta_0 = \omega/2$. Aprovechando que las funciones sinusoidales son independientes obtenemos el sistema de ecuaciones.

$$\begin{aligned} a_n &= c_1 + c_2 \\ b_n &= -c_3 + c_4 \end{aligned} \quad (5.133)$$

De forma similar, se obtienen otras dos ecuaciones cuando se considera la interfase $x = \xi$. En este caso tenemos

$$0 = c_1 f_{1n}(\xi, t) + c_2 f_{2n}(\xi, t) + c_3 f_{3n}(\xi, t) + c_4 f_{4n}(\xi, t) \quad (5.134)$$

Al definir $\phi = \frac{\xi}{\delta} \sqrt{\frac{n\omega}{2}}$ y usar las funciones 5.111 se obtiene

$$\begin{aligned} 0 &= c_1 e^{-\phi} \cos(\phi - n t \omega) + c_2 e^{\phi} \cos(n t \omega + \phi) \\ &\quad + c_3 e^{-\phi} \sin(\phi - n t \omega) + c_4 e^{\phi} \sin(n t \omega + \phi) \end{aligned} \quad (5.135)$$

Para resolver el sistema se desarrollan las funciones sinusoidales y se agrupan los términos con $\sin(n\omega t)$ y $\cos(n\omega t)$. Haciendo este desarrollo encontramos

$$\begin{aligned} 0 &= (c_1 e^{-\phi} \sin(\phi) - c_2 e^{\phi} \sin(\phi) - c_3 e^{-\phi} \cos(\phi) + c_4 e^{\phi} \cos(\phi)) \sin(n t \omega) \\ &\quad + (c_3 e^{-\phi} \sin(\phi) + c_4 e^{\phi} \sin(\phi) + c_1 e^{-\phi} \cos(\phi) + c_2 e^{\phi} \cos(\phi)) \cos(n t \omega) \end{aligned}$$

El sistema de ecuaciones obtenido es:

$$c_1 e^{-\phi} \sin(\phi) - c_2 e^{\phi} \sin(\phi) - c_3 e^{-\phi} \cos(\phi) + c_4 e^{\phi} \cos(\phi) = 0 \quad (5.136)$$

$$c_3 e^{-\phi} \sin(\phi) + c_4 e^{\phi} \sin(\phi) + c_1 e^{-\phi} \cos(\phi) + c_2 e^{\phi} \cos(\phi) = 0 \quad (5.137)$$

La solución del sistema formado por las cuatro ecuaciones descritas anteriormente permite conocer las constantes c_i en términos de ξ . Si se define $r = e^{4\phi} - 2e^{2\phi} \cos(2\phi) + 1$, la solución del

sistema satisface

$$\begin{aligned}rc_1 &= e^{4\phi} a_n - e^{2\phi} a_n \cos(2\phi) - e^{2\phi} b_n \sin(2\phi) \\rc_2 &= -e^{2\phi} a_n \cos(2\phi) + a_n + e^{2\phi} b_n \sin(2\phi) \\rc_3 &= -e^{2\phi} a_n \sin(2\phi) - e^{4\phi} b_n + e^{2\phi} b_n \cos(2\phi) \\rc_4 &= -e^{2\phi} a_n \sin(2\phi) - e^{2\phi} b_n \cos(2\phi) + b_n\end{aligned}$$

En el caso particular de que la temperatura en el extremo izquierdo sea de la forma $T_1 = T_{10} + b_1 \sin(\omega t)$, la solución anterior se reduce a

$$\begin{aligned}rc_1 &= -e^{2\phi} b_1 \sin(2\phi) \\rc_2 &= e^{2\phi} b_1 \sin(2\phi) \\rc_3 &= -e^{4\phi} b_n + e^{2\phi} b_n \cos(2\phi) \\rc_4 &= -e^{2\phi} b_n \cos(2\phi) + b_n\end{aligned}$$

La forma funcional de la temperatura [5.128](#) se reduce a

$$T_l(x, t) = A_0 + A_1 x + c_1 f_{1,1}(x, t) + c_2 f_{2,1}(x, t) + c_3 f_{3,1}(x, t) + c_4 f_{4,1}(x, t) \quad (5.138)$$

con las constantes definidas en la ecuación previa. Para determinar el movimiento de la interfase se usa la ecuación de Stefan de forma similar al caso presentado en la sección previa. se sustituyen las funciones de temperatura de sólido y líquido en la condición de Stefan, la ecuación diferencial resultante se resuelve mediante el método de Runge Kutta RK4. En la gráfica [5.14](#) se observa el comportamiento de la temperatura en diferentes tiempos

Descripción completa de problema de dos fases con oscilaciones periódicas de temperatura en la superficie externa

En esta sección se resuelve el problemas más general de comportamiento térmico de la barra con dos fases en el tiempo. Se supone que la temperatura en los extremos está dada por

$$T(0, t) = T_1(w, t); \quad T(L, t) = T_2(w, t)$$

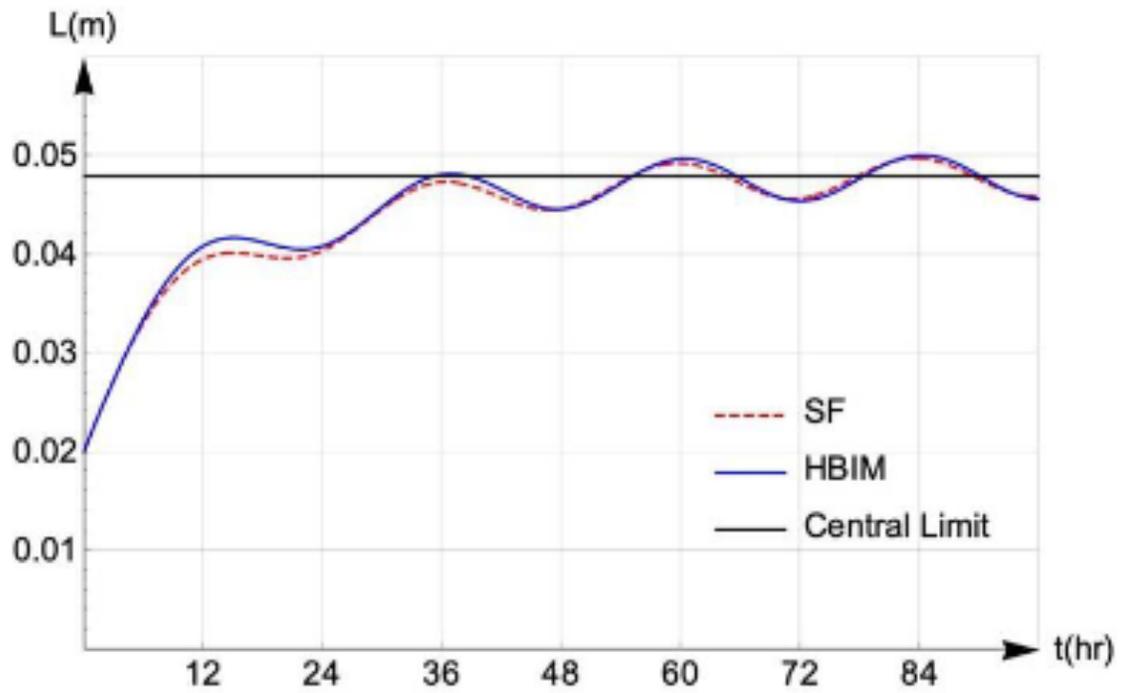


Figura 5.14: Movimiento de la interfase en un problema de frontera móvil en el régimen estacionario con condiciones de frontera periódicas

donde $P = 2\pi/w$ es el periodo de estas funciones, y que nuestro perfil inicial está dado por

$$F1(x) = T(x, 0) = \begin{cases} T_A(x) & \text{si } 0 \leq x \leq \xi \\ T_B(x) & \text{si } \xi \leq x \leq L \end{cases}$$

que, desde luego, satisface la temperatura de los extremos. En este caso, proponemos $\beta = w \neq 0$. Ahora bien, la solución es para el sólido

$$T_S(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{n=1}^{\infty} (d_{2n} \cos(\alpha_S n x) + d_{3n} \sin(\alpha_S n x)) e^{-\alpha_S^2 n^2 t} \\ + \sum_{m=1}^{\infty} c_1 f_1(m, x, t) + c_2 f_2(m, x, t) + c_3 f_3(m, x, t) + c_4 f_4(m, x, t)$$

y para el líquido

$$T_L(x, t) = B_0 + B_1x + \sum_{n=1}^{\infty} (d_{2n} \cos(\alpha_L n x) + d_{3n} \sin(\alpha_L n x)) e^{-\alpha_L^2 n^2 t} \\ + \sum_{m=1}^{\infty} d_1 f_1(m, x, t) + d_2 f_2(m, x, t) + d_3 f_3(m, x, t) + d_4 f_4(m, x, t)$$

En el límite (tiempos grandes) que queremos resolver, la ecuaciones anteriores se reducen a

$$T_S(x, t) = A_0 + A_1x + \sum_{m=1}^{\infty} c_1 f_1(m, x, t) + c_2 f_2(m, x, t) + c_3 f_3(m, x, t) + c_4 f_4(m, x, t)$$

y

$$T_L(x, t) = B_0 + B_1x + \sum_{m=1}^{\infty} d_1 f_1(m, x, t) + d_2 f_2(m, x, t) + d_3 f_3(m, x, t) + d_4 f_4(m, x, t)$$

El cálculo de las constantes se realiza como en el caso anterior. Ahora nos falta considerar lo que ocurre al tiempo $t = 0$.

Usemos ahora en la región del sólido lo siguiente

$$\begin{aligned}
 F_S(x, t) &= T_S(x, t) - \\
 &\sum_{m=1}^{\infty} c_1 f_1(m, x, t) + c_2 f_2(m, x, t) + c_3 f_3(m, x, t) + c_4 f_4(m, x, t) - A_0 - A_1 x \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} (d_{2n} \cos(\alpha_S n x) + d_{3n} \sin(\alpha_S n x)) e^{-\alpha_S^2 n^2 t}
 \end{aligned}$$

En el tiempo $t = 0$ tenemos

$$F_S(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} (d_{2n} \cos(\alpha_S n x) + d_{3n} \sin(\alpha_S n x))$$

Por lo discutido en los ejemplos sabemos que

$$\begin{aligned}
 d^{2n} &= 0 \\
 d_{3n} &= \frac{2}{\xi_0} \int_0^L F_S(x) \sin(n\pi x / \xi_0) dx
 \end{aligned}$$

Algo similar ocurre en la región del líquido

$$\begin{aligned}
 F_L(x, t) &= T_L(x, t) \\
 &- \sum_{m=1}^{\infty} c_1 f_1(m, x, t) + c_2 f_2(m, x, t) + c_3 f_3(m, x, t) + c_4 f_4(m, x, t) - B_0 - B_1 x \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} (c_{2n} \cos(\alpha_L n x) + c_{3n} \sin(\alpha_L n x)) e^{-\alpha_L^2 n^2 t}
 \end{aligned}$$

En el tiempo $t = 0$ tenemos

$$F_L(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} (c_{2n} \cos(\alpha_L n x) + c_{3n} \sin(\alpha_L n x))$$

Por lo discutido en los ejemplos sabemos que

$$d^{2n} = \frac{2}{L - \xi_0} \int_{\xi}^L F_L(x) \cos(n\pi x / (L - \xi_0)) dx$$

$$d_{3n} = \frac{2}{L - \xi_0} \int_{\xi}^L F_L(x) \sin(n\pi x / (L - \xi_0)) dx$$

El estudio del comportamiento de la interfase se realiza mediante la ecuación de Stefan, calculada de forma similar al discutido en las secciones previas. En la gráfica observamos el comportamiento de la temperatura en la interfase en el tiempo.

Conclusiones

En este apéndice utilizamos series de Fourier para analizar aproximadamente el comportamiento de la temperatura en una muestra unidimensional con una transición de fase líquido-sólido. Se han encontrado varios resultados que coinciden en lo esencial con los resultados obtenidos con los métodos HBIM y MFD analizados en los capítulos previos.

- Se ha descrito una base de funciones de Fourier que permite analizar el comportamiento de la distribución de temperatura en una muestra de dos fases donde uno de los extremos tiene condiciones periódicas en la temperatura.
- La solución sólo es válida para climas donde la temperatura de día y de noche siempre es mayor que la temperatura de fusión.
- La naturaleza de las condiciones de frontera impuestas sobre la muestra, implica un comportamiento asintótico que puede predecirse, y permite encontrar la cantidad de líquido y sólido que estará oscilando en la muestra.
- Se generaliza el resultado de Mazzeo et al, para considerar la parte transiente de la solución. Esta parte es necesaria para estudiar el caso en el que la temperatura cíclica del día y la noche oscile alrededor de la temperatura de fusión.
- Se ha incorporado en el análisis la conservación de la masa. Los resultados son congruentes con los obtenidos mediante el método HBIM.

Bibliografía

- [1] A. Abhat. “Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials”. En: *Sol Energy* 30 (1983), págs. 313-332.
- [2] M. Akgun, O. Aydin y K. Kaygusuz. “Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM”. En: *Energ. Convers. Manage.* 48(2) (2007), págs. 669-678.
- [3] A. Bejan. “Two thermodynamic optima in the design of sensible heat units for energy storage”. En: *J Heat Transfer Trans ASME* 100(4) (1978), págs. 708-12.
- [4] C. Bonacina et al. “Numerical solutions of phase change problems”. En: *Int. J. Heat Mass Tran.* 16(10) (1973), págs. 1825-1832.
- [5] P. Broadbridge y BM. Pincombe. “The stefan solidification problem with nonmonotonic nonlinear heat diffusivity”. En: *Math. Comput. Model.* 23(10) (1996), págs. 87-98.
- [6] L.F. Cabeza, G. Zsembinszki y M. Martín. “Evaluation of volume change in phase change materials during their phase transition”. En: *J. Energy Storage* 28 (2020), págs. 101206.
- [7] LF. Cabeza et al. “Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings”. En: *Energ. Buildings* 39(2) (2007), págs. 113-119.
- [8] B. Carlsson y G. Wettermark. “Heat transfer properties of a heat of fusion store based on CaCl₂-H₂O”. En: *Sol Energy* 24 (1980), págs. 239-47.
- [9] G. Casano y S. Piva. “Experimental and numerical investigation of the steady periodic solid–liquid phase-change heat transfer”. En: *Int. J. Heat Mass Transf.* 45(20) (2002), págs. 4181-4190.
- [10] C. Chang-Yong y C. Hsieh. “Solution of Stefan problems imposed with cyclic temperature and flux boundary conditions”. En: *Int. J. Heat Mass Transf.* 35(5) (1992), págs. 1181-1195.
- [11] J. Chiew et al. “Low-temperature macroencapsulated phase change material based thermal energy storage system without air void space design”. En: *Appl. Therm. Eng.* 141 (2018), págs. 928-938.

- [12] J. Crank. *Free and Moving Boundary Problems*. NY, USA: O.U.P. Publications, 1987.
- [13] J. Dallaire y L. Gosselin. “Various ways to take into account density change in solid-liquid phase change models: Formulation and consequences”. En: *Int. J. Heat Mass Tran.* 103 (2016), págs. 672-683.
- [14] J. Dallaire y L. Gosselin. “Numerical modeling of solid-liquid phase change in a closed 2D cavity with density change, elastic wall and natural convection”. En: *Int. J. Heat Mass Tran.* 114 (2017), págs. 903-914.
- [15] M. Danielewski et al. “Chemical interdiffusion in binary systems; interface barriers and phase competition”. En: *J. Appl. Phys.* 110(12) (2011), pág. 123705.
- [16] FI. Dragomirescu et al. “Perturbation Solutions for the Finite Radially Symmetric Stefan Problem”. En: *Int. J. Therm. Sci.* 104 (2016), págs. 386-395.
- [17] JA. Duffie y WA. Beckman. *Solar engineering of thermal processes*. New York, USA: Wiley, 2013.
- [18] Y. Dutil et al. “A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations”. En: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011), págs. 112-130.
- [19] AF. Elmozughi et al. “Encapsulated phase change material for high temperature thermal energy storage-heat transfer analysis”. En: *Int. J. Heat Mass Tran.* 78 (2014), págs. 1135-1144.
- [20] EMAS. *Estaciones Meteorológicas Automáticas (<https://smn.conagua.gob.mx>)*. CDMX, MX: EMAS, 2022.
- [21] M. Faden et al. “Review of thermophysical property data of octadecane for phase-change studies”. En: *Materials* 12(18) (2019), pág. 2974.
- [22] A. Fasano y M. Primicerio. “General Free Boundary Problems for the Heat Equation II”. En: *J. Math. Anal. Appl.* 58(1) (1977), págs. 202-231.
- [23] A. Fraguera et al. “An Approach for the Identification of Diffusion Coefficients in the Quasi-Steady State of a Post-Discharge Nitriding Process”. En: *Math. Comput. Simulat.* 79(6) (2009), págs. 1878-1894.
- [24] M. Á. Garcia. *Problemas de frontera libre y móvil, algunas aplicaciones recientes de modelización matemática*. Valencia, España: IMM, Universitat Politècnica de Valencia, 2005.
- [25] HP. Garg, AC. Mullick y VK. Bhargava. *Solar thermal energy storage*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1985.

- [26] BM. Gibbs y SM. Hasnain. *DSC study of technical grade phase change heat storage materials for solar heating applications*, In; *Proceedings of the 1995 international solar energy conference, Part 2, 1995. Storage subsystems for the heating and cooling of buildings*. New York, NY, USA: ASME, 1995.
- [27] A. Gil et al. “State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 : concepts, materials and modellization”. En: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14(1) (2010), págs. 31-35.
- [28] ZX. Gong y Mujumdar AS. “Finite-element analysis of cyclic heat transfer in a shell-and-tube latent heat energy storage exchanger”. En: *Appl Therm Eng* 17(6) (1997), págs. 583-591.
- [29] T. R. Goodman. *Application of Integral Methods to Transient Nonlinear Heat Transfer*, *Advances in Heat Transfer*. New York, USA: Academic Press, 1964.
- [30] MA. Hamdan y FA. Elwerr. “Thermal energy storage using a phase change material”. En: *Sol Energy* 56(2) (1996), págs. 183-189.
- [31] SM. Hasnain. “Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part 1: heat storage materials and techniques”. En: *Energy Converse and Management* 39(11) (1998), págs. 1127-38.
- [32] D. Heine y A. Abhat. *Investigation of physical and chemical properties of phase change materials for space heating/cooling applications. In SUN: Mankind’s Future Source of Energy*. NY, USA: Pergamon Press, 1978.
- [33] E. M. Hernandez et al. “Modeling of compound layer growth during nitriding of pure iron”. En: *Sci. Res. Essays* 11(13) (2016), págs. 135-146.
- [34] EM. Hernández y JA. Otero. “Fundamental incorporation of the density change during melting of a confined phase change material”. En: *J. Appl. Phys.* 123(8) (2018), pág. 85105.
- [35] E.M. Hernández-Cooper y J. A. Otero. “Effects of pressure-induced density changes in the thermal energy absorbed by a micro-encapsulated phase-change material”. En: *Molecules* 24(7) (2019), pág. 1254.
- [36] E. Hetmaniok, D. Slota y A. Zielonka. “Solution of the direct alloy solidification problem including the phenomenon of material shrinkage”. En: *Therm. Sci.* 21(1A) (2017), págs. 105-115.
- [37] C. J. Ho y C. H. Chu. “Periodic melting within a square enclosure with an oscillatory surface temperature”. En: *Int. J. Heat Mass Transf.* 36(3) (1993), págs. 725-733.

- [38] S. Hohlein, A. König-Haagen y D. Bruggemann. “Thermophysical characterization of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, xylitol and erythritol as phase change materials (PCM) for latent heat thermal energy storage (LHTES)”. En: *Materials* 10(4) (2017), pág. 444.
- [39] KA. Ismail et al. “Experimentally validated two dimensional numerical model for the solidification of PCM along a horizontal long tube”. En: *Int. J. Therm. Sci.* 75 (2014), págs. 184-193.
- [40] M. Ivanovic, M. Svicevic y S. Savovic. “Numerical solution of stefan problem with variable space grid method based on mixed finite element/finite difference approach”. En: *Int. J. Numer. Method H.* 27(12) (2017), págs. 2682-2695.
- [41] E. Javierre et al. “Comparison of Numerical Models for One-Dimensional Stefan Problems”. En: *J. Comput. Appl. Math.* 192 (2) (2006), págs. 445-459.
- [42] SP. Jesumathy, M. Udayakumar y S. Suresh. “Heat transfer characteristics in latent heat storage system using paraffin wax”. En: *J. Mech. Sci. Technol.* 26(3) (2012), págs. 959-965.
- [43] CK. Jotshi, DY. Goswami y JJ. Tomilnson. *Solar thermal energy storage in phase change materials. In Presented at the National Solar Energy Conference.* NY, USA: Oak Ridge National Lab, 1992.
- [44] J. Kosny, N. Shukla y A. Fallahi. *Cost analysis of simple phase change material-enhanced building envelopes in southern US climates, NREL Report.* Wash, USA: Department of Energy, 2013.
- [45] RJ. Krane. “A second law analysis of the optimum design and operation of thermal energy storage systems”. En: *Int J Heat Mass Transfer* 30(1) (2015), págs. 43-57.
- [46] M. Lacroix. “Contact melting of a phase change material inside a heated parallelepiped capsule”. En: *Energ. Convers. Manage.* 42(1) (2001), págs. 35-47.
- [47] P. Lamberg. “Approximate analytical model for two-phase solidification problem in a finned phase-change material storage”. En: *Appl. Energ.* 77(2) (2004), págs. 131-152.
- [48] M. Liu, W. Saman y F. Bruno. “Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems”. En: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16(4) (2012), págs. 2118-2132.
- [49] M. Liu, Y. Sun y F. Bruno. “A review of numerical modelling of high temperature phase change material composites for solar thermal energy storage”. En: *J. Energy Storage* 29 (2020), pág. 101378.
- [50] S. Lokesh et al. “Melting/solidification characteristics of paraffin based nanocomposite for thermal energy storage applications”. En: *Therm. Sci.* 21(6A) (2017), págs. 2517-2524.

- [51] J. Lopez et al. “Confined melting in deformable porous media: A first attempt to explain the graphite-salt composites behaviour”. En: *Int. J. Heat Mass Tran.* 53(5-6) (2010), págs. 1195-1207.
- [52] JA. Mackenzie y ML. Robertson. “The Numerical Solution of One-Dimensional Phase Change Problems Using an Adaptive Moving Mesh”. En: *J. Comput. Phys.* 161(2) (2000), págs. 537-557.
- [53] S. Madruga y J. Curbelo. “Effect of the inclination angle on the transient melting dynamics and heat transfer of a phase change material”. En: *Phys. Fluids* 33(5) (2021), pág. 55110.
- [54] F. Mathieu-Potvin y L. Gosselin. “Thermal shielding of multilayer walls with phase change materials under different transient boundary conditions”. En: *Int. J. Therm. Sci.* 48(9) (2009), págs. 1707-1717.
- [55] D. Mazzeo y G. Oliveti. “Thermal field and heat storage in a cyclic phase change process caused by several moving melting and solidification interfaces in the layer”. En: *Int. J. Therm. Sci.* 129 (2018), págs. 462-488.
- [56] D. Mazzeo, G. Oliveti y N. Arcuri. “Dynamic Parameters to Characterize the Thermal Behaviour of a Layer Subject to Periodic Phase Changes”. En: *Energy Procedia* 101 (2016), págs. 129-136.
- [57] D. Mazzeo et al. “Analytical model for solidification and melting in a finite PCM in steady periodic regime”. En: *Int. J. Heat Mass Transf.* 88 (2015), págs. 844-861.
- [58] S.L. Mitchell y T.G. Myers. “Application of heat balance integral methods to one-dimensional phase change problems”. En: *Int. J. Differ. Equ.* 2012 (2012), pág. 187902.
- [59] SL. Mitchell. “An accurate nodal heat balance integral method with spatial subdivision”. En: *Numer. Heat Tr. B-Fund.* 60(1) (2011), págs. 34-56.
- [60] SL. Mitchell y TG. Myers. “Application of Standard and Refined Heat Balance Integral Methods to One Dimensional Stefan problems”. En: *SIAM Rev.* 52(1) (2010), págs. 57-86.
- [61] SL. Mitchell y M. Vynnycky. “On the Numerical Solution of Two-Phase Stefan Problems with Heat-Flux Boundary Conditions”. En: *J. Comput. Appl. Math.* 264 (2014), págs. 49-64.
- [62] Y. Mufu, Y. Jihong y T. Bell. “Numerical simulation of nitrified layer growth and nitrogen distribution in ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N and α -Fe during pulse plasma nitriding of pure iron”. En: *Model. Simul. Mater. Sci.* 8(4) (2000), págs. 491-496.

- [63] MF. Natale y DA. Tarzia. "Explicit solutions to the one-phase stefan problem with temperature-dependent thermal conductivity and a convective term". En: *Int. J. Eng. Sci.* 41(15) (2003), págs. 1685-1698.
- [64] J. A. Otero et al. "Non Parabolic Interface Motion for the One-Dimensional Stefan Problem: Dirichlet Boundary Conditions". En: *Therm. Sci.* 21(6B) (2017), págs. 2699-2708.
- [65] C. Parrado et al. "Thermo-mechanical analysis of copper-encapsulated NaNO₃-KNO₃". En: *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (2015), págs. 224-231.
- [66] KK. Pillai y BJ. Brinkworth. "The storage of low-grade thermal energy using phase change materials". En: *Applied Energy* 2(3) (1976), págs. 205-216.
- [67] F. Pitié, C. Y. Zhao y G. Cáceres. "Thermo-mechanical analysis of ceramic encapsulated phase-change-material (PCM) particles". En: *Energy Environ. Sci.* 4(6) (2011), págs. 2117-2124.
- [68] K Rajeev y S. Das. "A Numerical Study for Inward Solidification of a Liquid Contained in Cylindrical and Spherical Vessel". En: *Therm. Sci.* 14(2) (2010), págs. 365-372.
- [69] S. Rodríguez-Alemán et al. "Effects of Total Thermal Balance on the Thermal Energy Absorbed or Released by a High-Temperature Phase Change Material". En: *Molecules* 26(2) (2021), pág. 365.
- [70] WY. Saman y M. Belusko. *Roof integrated unglazed transpired solar air heater*. Melbourne, Aust, 1997.
- [71] R.D. Santiago, E.M. Hernández y J.A. Otero. "Constant mass model for the liquid-solid phase transition on a one-dimensional Stefan problem: Transient and steady state regimes". En: *Int. J. Therm. Sci.* 118 (2017), págs. 40-52.
- [72] S. Scalat et al. "Full scale thermal testing of latent heat storage in wallboard". En: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44(1) (1996), págs. 49-61.
- [73] N. Shamsundar y EM. Sparrow. "Analysis of multidimensional conduction phase change via the enthalpy model". En: *J Heat Transfer Trans ASME* 97(3) (1975), págs. 333-340.
- [74] V. Silva-Nava et al. "Thermophysical Characterization of Paraffin Wax Based on Mass-Accommodation Methods Applied to a Cylindrical Thermal Energy-Storage Unit". En: *Molecules* 27(4) (2022), pág. 1189.
- [75] J. Stefan. "On the theory of ice formation, with particular regard to ice formation in the polar sea". En: *Sitz. Ber. Kais. Akad. Wiss. Wien* 98 (1890), págs. 965-983.
- [76] M. Tadi. "A Four-Step Fixed-Grid Method for 1D Stefan Problems". En: *J. Heat Transf.* 132(11) (2010), págs. 114502-114505.

- [77] M. Telkes. "Thermal energy storage in salt hydrates". En: *Solar Energy Materials* 2(4) (1980), págs. 381-393.
- [78] S.M. Vakilaltojjar y W. Saman. "Analysis and modelling of a phase change storage system for air conditioning applications". En: *Appl. Therm. Eng.* 21(3) (2001), págs. 249-263.
- [79] J.C. Van Miltenburg. "Fitting the heat capacity of liquid n-alkanes: new measurements of n-heptadecane and n-octadecane". En: *Thermochim. Acta* 343(1-2) (2000), págs. 57-62.
- [80] AS. Wood, F. Mosally y A. Al-Fhaid. "On High Order Polynomial Heat Balance Integral Implementations". En: *Therm. Sci* 13(2) (2009), págs. 11-25.
- [81] RJ. Wood. "Energy Storage review". En: *Proceedings international conference energy storage 1* (1981), pág. 145.
- [82] ZC. Wu y QC. Wang. "Numerical Approach to Stefan Problem in a Two-Region and Limited Space". En: *Therm. Sci.* 16(5) (2012), págs. 1325-1330.
- [83] ZC. Wu y QC. Wang. "Numerical Approach to Stefan Problem in a Two-Region and Limited Space". En: *Thermal Science* 16 (5) (2012), págs. 1325-1330.
- [84] HB. Yang et al. "Mechanical properties of concrete containing phase-change material". En: *J. Chin. Inst. Eng.* 39(5) (2016), págs. 521-530.
- [85] Q. Yu et al. "Heat storage performance analysis and parameter design for encapsulated phase change materials". En: *Energ. Convers. Manage* 157 (2018), págs. 619-630.
- [86] Q. Yu et al. "Thermo-mechanical analysis of microcapsules containing phase change materials for cold storage". En: *Appl. Energy* 211 (2018), págs. 1190-1202.
- [87] F. Yvonnet J. and Chinesta, P. Lorong y D. Ryckelynck. "The constrained natural element method (C-NEM) for treating thermal models involving moving interfaces". En: *Int. J. Therm. Sci.* 44(6) (2005), págs. 559-569.
- [88] B. Zalba et al. "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications". En: *Appl Therm Eng* 23 (2003), págs. 251-283.
- [89] D. Zhou, CY. Zhao e Y. Tian. "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMS) in building applications". En: *Appl. Energ.* 92 (2012), págs. 593-605.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



**DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada **Correcciones al problema de Stefan y sus implicaciones en el rendimiento térmico de materiales de cambios de fase**, que presenta el alumno **Rubén Darío Santiago Acosta (10024362)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Miguel Eduardo Mora Ramos CInC-UAEM	APROBADO	
Dr. Federico Vázquez Hurtado CInC-UAEM	APROBADO	
Dr. Raúl Salgado García CInC-UAEM	APROBADO	
Dr. Luis Manuel Gaggero Sager CIICAp-UAEM	APROBADO	
Dr. Alejandro Morales Mori ICF-UNAM	APROBADO	
Dr. Guillermo Monsiváis Galindo UNAM	APROBADO	
Dr. Rolando Pérez Álvarez CInC-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ROLANDO PEREZ ALVAREZ | Fecha:2022-11-23 08:31:45 | Firmante

OJQj39I9gHw229rwG3ZobEAVzml0FTRcfUh+dPS08HsZnE3p88Yzb6WJqtETA2UK2EzR/byg+j5pBCpKAEo6Hr65MeFEXAsaoOHuxcjHcp7IqfVuuve21NOgOM5OapYKGu00h+zBvDvcB/iPk4hiScsoxsYkjiZ5I6+QeorITbsJk8f2uDQHUoMk4IK1adXG6FD9DC1HmKrKea5aV0d6tLAC35KtNmFZz0+4ivE38BIQy5qIW/5DWil5jnJ7UkZ8HVA8aLIsBYGrcHal4jJQL4RAeoukr9+1R5fRG/JcjOmYvKduyvlNaR80yG+imVbCu+Q9ft486n+qbDsoD+xwug==

FEDERICO VAZQUEZ HURTADO | Fecha:2022-11-23 09:40:53 | Firmante

P2V6TUd1B3aq9Mq3egX8+UtvGhvxXgrfKl3devUKe6lGR4ivBDgAU6XOIXNYHTLWBph+FFhECX1IT1TEdoqu1TSTq0Fuf/GHsDDIeie5aoWzTcSW+hYm9T+4odtEX9KgBP6TVErBGSZZjs27hTwhvG6cm2rfnhiiWIMVl0RxBKlR4W1/qmCX7JQVeAbih/feNCJjrSmAUD33mLdU46sqQyGfxrhSbrdv6AA8kaUXHrqp8764joAUAJvg0EPpAqueM2aluHDF1Y1dpBvsuTsiuH1im7vgrLgWsiDuYmWu/MEZ5yzy0oL3xm7xLBrMwCKgn5I5po0oAY3CKea5K6rHQ==

MIGUEL EDUARDO MORA RAMOS | Fecha:2022-11-23 15:53:43 | Firmante

xJJveX+trNtXIEG6/WfhJSayAJ7pTz6NgQ4GQW9Xy3Bx//JO0vRrpVaH3U7iWrAOei+OHxMGU8+A4+flurC9eCso8ASAFRPjBxnxUNO6wv9rKvHAQVKR6cbRqUkHcPxAsAksC9chxaCnPfw5GdzGDM252/KZ0ZpeiHqU7wTbu1u+4JA1Q3fG3+hEp5SF0c3jY7pUbbu/c4T9ZQ3fB7WPBA6aScpGF62NAPFqwwA96gOXgoOnEP3BO3p0BeLds6a1aNC+4x4Yz6xdoo7L/3dy9HHHnMOHGjvkJFk9Ih5ZUKV5zIH4g3NhkPhMb5/ZqRlilHnD8bUD/nt9xIs2I6CA==

RAUL SALGADO GARCIA | Fecha:2022-11-24 08:14:32 | Firmante

Psd4hNvi6IhEbaGaTmc+AMLjv26tCusf1AY0jN1m25v+gr8QqrC0ZR5lwiFXoh+gORzFs01YAHawih7+V5sKERaCUM1qtt50795/KtporK6UY+/sBJDvVbQlJtqau8s/e/5kshQabf2IGQkwPghkEDcoZuH16uoGYF+t1FGIG2KESKJXH9tknfpFNHcRvAemJDSvsKouO6jF7fz41aWWRdJ1mlqNXLEv0wL88YSciwidUICRhs5Xdf5oaAcE5tdv1qaHwKFWsv+LBGKZsAPuJTyWfLZBzdwxua2qXVOR/7xzi/AMU/ISsF7J1EKehoeomGo0KVGok1McLskN8/g==

LUIS MANUEL GAGGERO SAGER | Fecha:2022-11-28 19:48:25 | Firmante

DhWeZw/1z10k2r5ODbs+NPkrUR7reo1tzTQZwlsPjTj6UGn6rFdqjAOTnKeYazo3ozcEzKRIWYLLDjdlcTQInJoixgYCZTvwNyuW9C6LADs1agu+onVcqo2kSl6ek9ftb2sPOO8UzjGEBtcx/H4bjIXd33bZ8QsYciU6sQPIsYlYB/FWwhJkr1aQ/ftOCLvPZ4T8eIXlwTDIMGcrB/Q2ClnIERsAKwm+Cx++DYzfS84tRPwFAGm2ss40cPwjMxK4NsOWjQiIN2plDfGMcXeTIZQ2RPDhSrOCxqVsz79ZxiNIMjkaRosgdJlSglh6g0jDeUDG0VILP7riRZAjrwg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



fH6Ooq49Z

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/adq2EexdiBZeKSbYUTXJl65vbXTXahk1>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

GUILLERMO MONSIVAIS GALINDO | Fecha:2022-12-03 10:56:44 | Firmante

G8VQqH9vpW96Oqj1uvJsQN5L7ixbs0bD4N2Vm6as7zkZyh+E96BfcqDvxNm1Jhxi86jTsDIhE0E4vKw1LZ5PctrakWXvA//7wjE/ArwwTY0jPeLwaZC6x9pXp6sz0X4ncreAat0hCD17ifblBIVXeQpje5Wc9YgWsd0zbnmwdSxYU5ghGRv+/XSeE1dTnWj7J4Zo2Kac49wTBzb3p7kT5qS5Y/2VeRCAprjms5PYAsOzJS4DM/WmZnpCpfO0Kg553a3pOvNo6apzMy7xYcstr3jQG6xDZCWEyk91m2Fm65O/LHEBVcXTaqHS6Kju9b/LL/+bD7QZpLPvKH/0u7nRUCQ==

ALEJANDRO MORALES MORI | Fecha:2022-12-05 10:24:52 | Firmante

tt1dxrWhrMa8n2lpla92EdJ4X4eHta1IHAXsrp8InxQsJyzuMBV3kw34GfJHM9a3B2bMSUBsF0NyUZqMC57SaScYkHCr1QaEIKa2vig5+n0hPZOwHimic+qVLoTeSwS1VVN3SZe1RwT3o/Si6aUpvoHMFHzQiFvSwVPp8kM0vpYWUu+517fBi9ziFA8JuW+RRA/i8P8Q3U/XzA2Cbt84z+RFaq7liLHsKh+75wYxX8pwwMbO/kgTbmKzBGUrmVxksZYEVTf3WfYI6g0GY8l2QsYqWTJAAVmvorutnq9mCJIN1JB3sdb0mVc/gxhIKitpjc6QOBpDiNgQD8vPVvJQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



z2ET3OfRX

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/KxU1EEOF1VaQq5tvqPA5u9f2NrvA67Ob>

