CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL AIRE

Luis Omar Becerra Santiago
María Elena Guardado González

El Marqués, Qro., México, Diciembre de 2001.

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL AIRE

Luis Omar Becerra Santiago, María Elena Guardado González

2001-12-04

Resumen. *La densidad del Aire es una de las magnitudes de influencia más común en metrología. En el presente trabajo se desarrolla la estimación de la incertidumbre en función de sus variables de entrada; presión, temperatura y humedad relativa.*

1. Principio de Medición

Usualmente la densidad del aire no es medida directamente, sino es calculada tomando en cuenta las condiciones experimentales de temperatura, presión y humedad relativa o punto de rocío.

El aire como un gas real, obedece la ecuación de estado [3]:

$$pV = nZRT \tag{1}$$

donde:

p	presión
V	volumen del gas
n	cantidad de sustancia
Z	factor de compresibilidad
R	constante universal de los gases ideales
T	temperatura del aire en K

Si se designa por *m* la masa del gas y por *M* su masa molar, la densidad del aire es:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \tag{2}$$

ó, empleando la ecuación (2)

$$\rho = \frac{pM}{ZRT} \tag{2a}$$

El aire húmedo consiste de una fracción molar de vapor de agua x_v, y una fracción molar de aire seco $(1-x_v)$. En estas condiciones se tiene:

$$M = M_a \left[1 - x_v \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \tag{3}$$

donde:

M_a masa molar del aire húmedo *(Ma = 0,028 963 512 440* kg mol^{-1}*)*
Mv masa molar del agua *(Mv = 0,018 015* kg mol^{-1}*)*

Que sustituida en la ecuación (2a), resulta

$$\rho = \frac{pM_a}{ZRT}\left[1 - x_v\left(1 - \frac{M_v}{M_a}\right)\right] \tag{4}$$

La ecuación (4) se usa para determinar la densidad del aire, la cual tiene una incertidumbre relativa de la ecuación $\pm 1 \times 10^{-4}$.

1.1 Masa Molar de Aire Seco

La masa molar del aire seco es un promedio de las masas molares M_i de sus diferentes componentes y de sus respectivas fracciones molares x_i. Si se supone constante la composición del aire se obtiene [2, 3]:

$$M_a = 0,028\,963\,512\,440 \ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \tag{5}$$

Cuando se puede medir la concentración de CO_2 presente en el aire durante las mediciones, se puede obtener un valor mas exacto de la masa molar del aire seco, según la relación, [2, 3]

$$M_a = \left[28{,}9635 + 12{,}011\left(x_{CO_2} - 0{,}0004\right)\right] \times 10^{-3}\,\mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \tag{6}$$

1.2 Constante Universal de los Gases Ideales

El valor es [2]:

$$R = 8.314510 \pm 8{,}4 \times 10^{-6}\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \tag{7}$$

1.3 Factor de Compresibilidad

Para calcular el factor de compresibilidad se tiene la siguiente fórmula [2, 3]

$$Z = 1 - \frac{p}{T}\left[a_o + a_1 t + a_2 t^2 + (b_o + b_1 t)x_v + (c_0 + c_1 t)x_v^2\right] + \frac{p^2}{T^2}\left(d + e x_v^2\right) \tag{8}$$

donde

t temperatura en °C
a_0 1, 581 23 *x* 10^{-6} K Pa^{-1}

a_1	-2, 933 1 x 10^{-8} Pa^{-1}
a_2	1, 104 3 x 10^{-10} K^{-1} Pa^{-1}
b_0	5, 707 x 10^{-6} K Pa^{-1}
b_1	-2, 051 x 10^{-8} Pa^{-1}
c_0	1, 989 8 x 10^{-4} K Pa^{-1}
c_1	-2, 376 x 10^{-6} Pa^{-1}
d	1, 83 x 10^{-11} K^2 Pa^{-2}
e	-0, 765 x 10^{-8} K^2 Pa^{-2}
T	temperatura del aire en K

1.4 Fracción Molar del Vapor de Agua x_v

La fracción molar $\boldsymbol{x_v}$ no es medida directamente, pero se determina inicialmente de la humedad relativa *(h)* o desde la temperatura del punto de rocío *(t_r)* [2, 3]

La humedad relativa es definida como la fracción molar del vapor de agua en aire húmedo (x_v) entre la fracción molar del vapor de agua en aire húmedo saturado (x_{sv}), a las mismas temperatura y presión:

$$h = \frac{x_v}{x_{sv}} \tag{9}$$

x_{sv} es una función de la presión de saturación de vapor (P_{sv}) a la misma temperatura (t). Es necesario introducir un factor de corrección *f*, llamado *"factor de fugacidad"*, el cual depende de la temperatura y presión. Por lo que se tiene la siguiente expresión:

$$x_{sv} = f(p,t)p_{sv}(t)p^{-1} \tag{10}$$

Despejando de la ecuación (9) x_v y sustituyendo el valor de x_{sv} se obtiene la siguiente expresión:

$$x_v = hx_{sv} \tag{11}$$

$$x_v = hf(p,t)\frac{p_{sv}(t)}{p} \tag{12}$$

En términos de la temperatura de punto de rocío *(t_r)*; x_v se determina de acuerdo a:

$$x_v = x_{sv}(p,t_r) \tag{13}$$

Sustituyendo la ecuación (10) en la ecuación (13) se obtiene:

$$x_v = f(p, t_r)\frac{p_{sv}(t_r)}{p} \tag{14}$$

1.5 Factor de Fugacidad *f*

Cuando se utiliza la humedad relativa para calcular x_v (ec. 12), el factor de fugacidad *f* se calcula con la temperatura ambiente t expresada en °C (ec. 15). Cuando x_v se calcula con la temperatura del punto de rocío (ec. 14) el factor de fugacidad *f* se calcula con la temperatura del punto de rocío en la ec. 15. [2, 3]

$$f = \alpha + \beta p + \gamma t^2 \tag{15}$$

donde:

α	1, 000 62
β	3,14 *x* 10^{-8} Pa^{-1}
γ	5,6 *x* 10^{-7} K^{-2}
p	La presión del aire en Pa
t	Temperatura del aire en °C ó temperatura de punto de rocío (t_r) en °C

1.6 Presión de Vapor Saturado P_{sv} [2,3]

$$P_{sv} = 1\text{Pa} \times \exp\left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T}\right) \tag{16}$$

donde:

A	1, 237 884 7 *x* 10^{-5} K^{-2}
B	-1,912 131 6 *x* 10^{-2} K^{-1}
C	33,937 110 47
D	-6, 343 164 5 *x* 10^{3} K
T	Temperatura del aire en K ó temperatura de punto de rocío (T_r) en K

2. Fuentes de incertidumbre de la densidad del aire

La incertidumbre de la densidad del aire se estima mediante la combinación de 5 fuentes de incertidumbre,

2.1. Presión atmosférica

Esta se obtiene de tres componentes,

i. Calibración del barómetro
La incertidumbre de calibración del barómetro se obtiene del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura, considerando una distribución normal.

ii. Resolución del barómetro
La incertidumbre estándar debida a la resolución finita del barómetro se estima asumiendo la resolución como un intervalo con una distribución rectangular.

iii. Variación de la presión atmosférica durante la calibración
La incertidumbre debida la variación de la presión atmosférica se estima asumiendo que esta varía linealmente en el periodo de interés. Debido a esta consideración se asume una distribución de probabilidad triangular (Anexo B).

2.2. Temperatura ambiente

Al igual que en la incertidumbre debida a la presión atmosférica la incertidumbre debida a la temperatura del aire se obtiene de los siguientes componentes,

i. Calibración del termómetro
La incertidumbre de calibración del termómetro se obtiene del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura, considerando una distribución normal.

ii. Resolución del instrumento
La incertidumbre estándar debida a la resolución finita de la temperatura se estima asumiendo la resolución como un intervalo el cual presenta una distribución rectangular.

iii. Variación de temperatura durante la calibración
La incertidumbre debida la variación de la temperatura se estima asumiendo que varia linealmente en el periodo de interés, debido a esta consideración se asume una distribución de probabilidad triangular (Anexo B).

2.3. Humedad relativa del aire

De manera similar, la incertidumbre de la humedad relativa del aire se estima de los siguientes factores,

i. Calibración del higrómetro
La incertidumbre de calibración del higrómetro se obtiene del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura, considerando una distribución normal.

ii. Resolución del higrómetro
La incertidumbre estándar debida a la resolución finita del higrómetro se estima asumiendo la resolución como un intervalo el cual presenta una distribución rectangular.

iii. Variación de la humedad relativa del aire durante la calibración

La incertidumbre debida la variación de la humedad relativa se estima asumiendo que varía linealmente en el periodo de interés. Debido a esta consideración se asume una distribución de probabilidad triangular (Anexo B).

2.4. Constante R de los gases ideales

La incertidumbre de R se obtiene de tablas como una incertidumbre estándar [4].

2.5. Ajuste de la ecuación para la determinación de la densidad del aire

La incertidumbre de la ecuación se ofrece como una incertidumbre estándar expresada como incertidumbre relativa [4].

En este ejemplo se considera que las variables de entrada Temperatura, Presión atmosférica, humedad relativa no se encuentran correlacionadas, sin embargo en el Anexo C se presenta un ejemplo de correlación entre dichas variables.

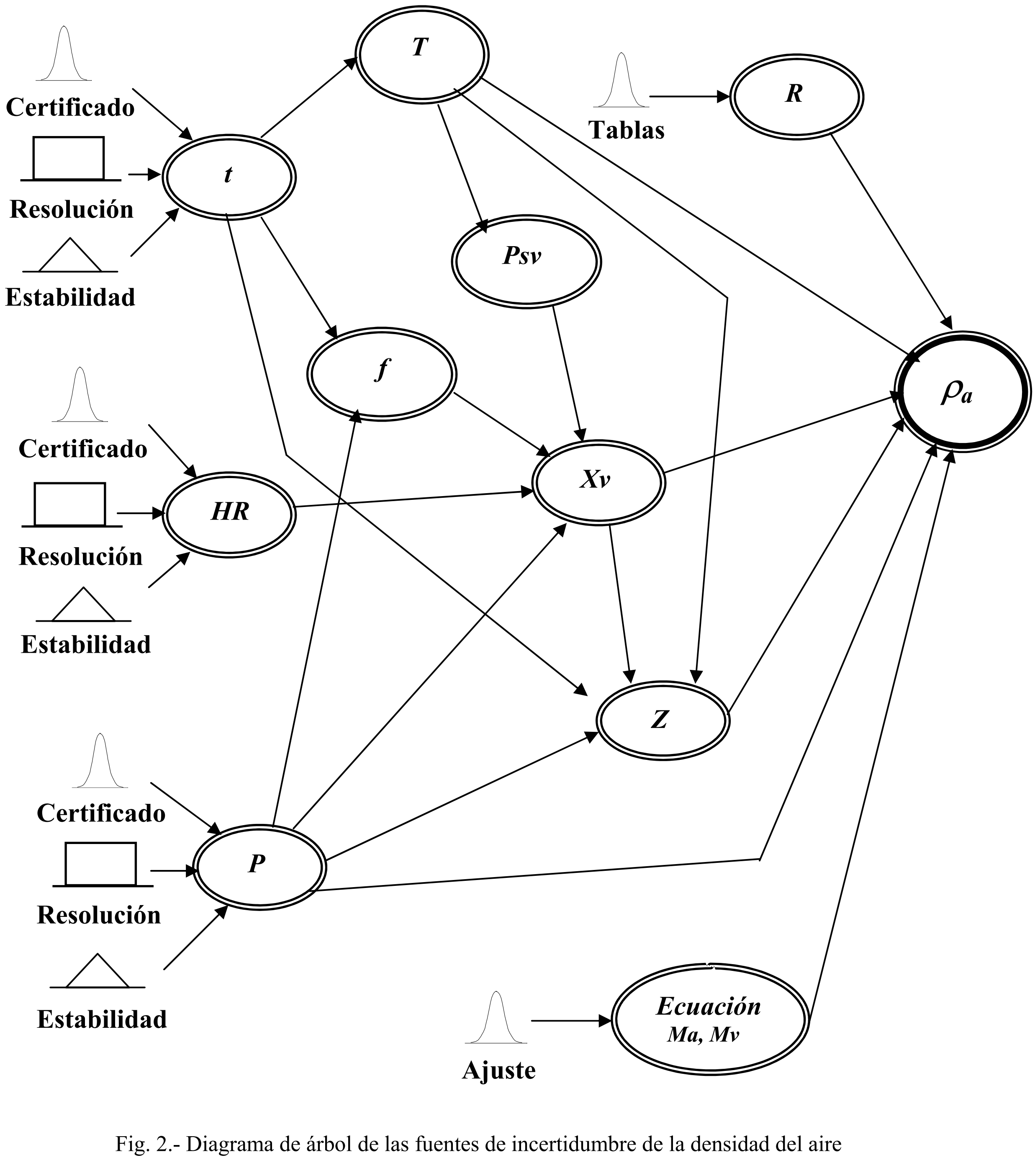

Fig. 2.- Diagrama de árbol de las fuentes de incertidumbre de la densidad del aire

3. Cuantificación

3.1. Densidad del Aire

La cuantificación se desarrollará mediante un ejemplo numérico.

Datos típicos para el cálculo de la densidad del aire en el CENAM,

Presión Ambiental	80 628 Pa	
Temperatura	21 °C	equivalente a 294,15 K
Humedad Relativa	50 %	

Para el cálculo de la densidad del aire es necesario calcular la presión de vapor saturado P_{sv} mediante la fórmula (16). Con los datos anteriores tenemos lo siguiente:

$$P_{sv} = 1\text{Pa} \times \exp(7{,}819258261) = 2488{,}05924 \text{ Pa}$$

Aplicando fórmula (15) para determinar el factor de fugacidad:

$$f = \alpha + \beta p + \gamma t^2 = 1{,}00339868$$

Aplicando la fórmula para determinar la fracción molar del vapor de agua e introduciendo la humedad relativa del aire tenemos:

$$x_v = hf\,\frac{p_{sv}}{p} = (0.5 \times 1{,}00339868)\frac{2488{,}05924}{80628} = 0{,}01548169$$

El factor de compresibilidad se determina con la formula (8):

$$Z = 1 - 3.101216 \times 10^{-4} + 1.2371816 \times 10^{-6} = 0{,}99969112$$

Finalmente, la densidad del aire con la ecuación (4) resulta:

$$\rho = 0{,}949547125 \text{ kg m}^{-3}$$

3.2. Incertidumbres

3.2.1 Presión barométrica

i. Calibración del barómetro

La incertidumbre estándar se obtiene al dividir la incertidumbre expandida entre el factor de cobertura expresado en el certificado de calibración

$$u_{p1} = \frac{U_B}{k} = \frac{10}{2} = 5 \text{ Pa}$$

ii. Resolución del barómetro

La incertidumbre estándar se obtiene con la división de la escala y asumiendo una distribución de probabilidad rectangular

$$u_{p2} = \frac{d_B}{\sqrt{12}} = \frac{10}{\sqrt{12}} = 2{,}9 \text{ Pa}$$

iii. Variación de la presión atmosférica durante el periodo de interés

La incertidumbre estándar se obtiene con los valores de la presión atmosférica inicial y la presión atmosférica final y asumiendo una distribución de probabilidad triangular (ver Anexo B)

$$u_{p3} = \frac{p^+ - p^-}{\sqrt{24}} = \frac{80628 - 80565}{\sqrt{24}} = 13 \text{ Pa}$$

La incertidumbre combinada debida a la presión atmosférica

$$u_p = \sqrt{u_{p1}^2 + u_{p2}^2 + u_{p3}^2} = 14{,}2 \text{ Pa}$$

3.2.2 Temperatura Ambiente

i. Calibración del termómetro

$$u_{t1} = \frac{U_t}{k} = \frac{0{,}01}{2} = 0{,}005 \text{ °C}$$

ii. Resolución del termómetro

$$u_{t2} = \frac{d_t}{\sqrt{12}} = \frac{0{,}01}{\sqrt{12}} = 0{,}003 \text{ °C}$$

iii. Variación de la temperatura ambiente durante el periodo de interés,

La incertidumbre estándar se obtiene al asumir una distribución de probabilidad triangular (ver anexo B)

$$u_{t3} = \frac{t^+ - t^-}{\sqrt{24}} = \frac{21 - 20{,}7}{\sqrt{24}} = 0{,}061 \text{ °C}$$

La incertidumbre combinada debida a la temperatura ambiente,

$$u_t = \sqrt{u_{t1}^2 + u_{t2}^2 + u_{t3}^2} = 0{,}061 \text{ °C}$$

3.2.3 Humedad relativa del aire

i. Calibración del higrómetro

$$u_{h1} = \frac{U_h}{k} = \frac{2}{2} = 1\ \%$$

ii. Resolución del higrómetro,

$$u_{h2} = \frac{d_h}{\sqrt{12}} = \frac{1}{\sqrt{12}} = 0{,}29\ \%$$

iii. Variación de la humedad relativa del aire durante el periodo de interés,

La incertidumbre estándar se obtiene al asumir al igual que en la presión atmosférica y la temperatura una distribución de probabilidad triangular (ver anexo B)

$$u_{h3} = \frac{h^+ - h^-}{\sqrt{24}} = \frac{50 - 49{,}20}{\sqrt{24}} = 0{,}16\ \%$$

La incertidumbre estándar combinada debida a la humedad relativa del aire,

$u_h = \sqrt{u_{h1}^2 + u_{h2}^2 + u_{h3}^2} = 1{,}1\ \%$ ó 0,011 expresada en fracción.

3.2.4 Constante R de los gases ideales

$$u_R = 84 \times 10^{-7}\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

3.2.5 Incertidumbre del ajuste de la ecuación

$$u_{ec} = \left(1 \times 10^{-4}\right)\left(0.9495\right) = 9{,}50 \times 10^{-5}\ \text{kg m}^{-3}$$

4. Combinación

Los coeficientes de sensibilidad son calculados usando las derivadas parciales siguientes:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 1$$

$$\frac{\partial Psv}{\partial T} = \left[exp\left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T}\right)\right]\left(2AT + B - \frac{D}{T^2}\right) = 152{,}946\ \text{Pa K}^{-1}$$

$$\frac{\partial f}{\partial p} = \beta = 3{,}14 \times 10^{-8}\ \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 2\gamma t = 0{,}00002352 \ \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial h} = \frac{fPsv}{p} = 0{,}03096338$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial f} = \frac{hPsv}{p} = 0{,}01542925$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial p} = \frac{-hfPsv}{p^2} = -1{,}9201\times 10^{-7} \ \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{\partial x_v}{\partial Psv} = \frac{hf}{p} = 6{,}2224\times 10^{-6} \ \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial p} = \frac{-1}{T}\left[a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \left(b_0 + b_1 t\right)x_v + \left(c_0 + c_1 t\right)x_v^2\right] + \frac{2p}{T^2}\left(d + e x_v^2\right) = -3{,}8156\times 10^{-9} \ \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{p}{T^2}\left[a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \left(b_0 + b_1 t\right)x_v + \left(c_0 + c_1 t\right)x_v^2\right] - \frac{2p^2}{T^3}\left(d + e x_v^2\right) = 1{,}0459\times 10^{-6} \ \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{-p}{T}\left(a_1 + 2a_2 t + b_1 x_v + c_1 x_v^2\right) = 7{,}0116\times 10^{-6} \ \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial x_v} = \frac{-p}{T}\left(b_0 + b_1 t + 2c_0 x_v + 2c_1 t x_v\right) + \frac{2p^2 e x_v}{T^2} = -0{,}00272936$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{Ma}{ZRT}\left[1 - x_v\left(1 - \frac{Mv}{Ma}\right)\right] = 1{,}1777\times 10^{-5} \ \text{kg m}^{-3}\ \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial Z} = \frac{-pMa}{Z^2 RT}\left[1 - x_v\left(1 - \frac{Mv}{Ma}\right)\right] = -0{,}94984092 \ \text{kg m}^{-3}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{-pMa}{ZRT^2}\left[1 - x_v\left(1 - \frac{Mv}{Ma}\right)\right] = -0{,}00322811 \ \text{kg m}^{-3}\ \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x_v} = \frac{-pMa}{ZRT}\left(1 - \frac{Mv}{Ma}\right) = -0{,}36105192 \ \text{kg m}^{-3}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial R} = \frac{-pMa}{ZR^2T}\left[1 - x_v\left(1 - \frac{Mv}{Ma}\right)\right] = -0{,}11420367 \text{ kg m}^{-3}\text{ J}^{-1}\text{ mol K}$$

Los **coeficientes de sensibilidad c_x** de cada fuente ***x*** en base de la ecuación (4) y con ayuda del diagrama de árbol de las fuentes de incertidumbres son,

4.1. Presión

$$c_p = \left[\frac{\partial \rho_a}{\partial p} + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial p}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial f}\cdot\frac{\partial f}{\partial p}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial p}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial f}\cdot\frac{\partial f}{\partial p}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial p}\right)\right]$$

$$c_p = 1{,}1849\times 10^{-5} \text{ kg m}^{-3}\text{ Pa}^{-1}$$

4.2 Temperatura

$$c_t = \left[\begin{array}{l}\left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial f}\cdot\frac{\partial f}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial Psv}\cdot\frac{\partial Psv}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial t}\right)\\ + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial f}\cdot\frac{\partial f}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial Psv}\cdot\frac{\partial Psv}{\partial T}\cdot\frac{\partial T}{\partial t}\right)\end{array}\right]$$

$$c_t = -0{,}00357703 \text{ kg m}^{-3}\ {}^{\circ}\text{C}^{-1}$$

4.3 Humedad Relativa

$$c_h = \left[\left(\frac{\partial \rho_a}{\partial Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial h}\right) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial X_v}\cdot\frac{\partial X_v}{\partial h}\right)\right]$$

$$c_h = -0{,}011099104 \text{ kg m}^{-3}$$

4.4 Constante R

$$c_R = \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial R}\right)$$

$$c_R = -0{,}114203618 \text{ kg m}^{3}\text{ J}^{-1}\text{ mol K}$$

4.5 Ecuación

$$c_{ec} = 1$$

La contribución de cada fuente de incertidumbre se obtiene finalmente multiplicando su respectivo factor de sensibilidad con su incertidumbre estándar: $u_i(y) = c_i \cdot u(x_i)$

Suponiendo que las variables presión, temperatura y humedad relativa son independientes la incertidumbre combinada de la densidad del aire se obtiene por la suma cuadrática de las contribuciones individuales:

$$u_\rho = \sqrt{\sum_i [c_i \cdot u(x_i)]^2} = 0{,}000\ 32 \ \text{kg/m}^3$$

5. Grados efectivos de libertad

Los grados efectivos de libertad se estiman con la fórmula de Welch-Satterthwaite [1] tomando en cuenta las componentes de incertidumbre y sus grados de libertad correspondientes,

Variable	Grados de libertad	Fuente
Presión atmosférica	**139**	Ecuación W-S
Temperatura	**100**	Ecuación W-S
Humedad relativa	**145**	Ecuación W-S
Constante R	**50**	90 % de confianza
Ecuación	**50**	90 % de confianza
Densidad del Aire	**315**	Ecuación W-S

Aplicando la ecuación de Welch-Satterhwaite los grados efectivos de libertad de la densidad del aire son,

$$\nu_{ef} = \frac{u_Y^4}{\sum_i^n \frac{u_{xi}^4}{\nu_i}} = \frac{u_\rho^4}{\frac{u_P^4}{\nu_P} + \frac{u_t^4}{\nu_t} + \frac{u_h^4}{\nu_h} + \frac{u_R^4}{\nu_R} + \frac{u_{ec}^4}{\nu_{ec}}} = 315$$

6. Incertidumbre expandida, informe del resultado

La incertidumbre expandida se obtiene al multiplicar la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura correspondiente para el nivel de confianza deseado. En este ejemplo el nivel de confianza deseado es del 95,45% por lo tanto le corresponde un factor de cobertura de valor aproximado 2 para este número de grados efectivos de libertad [1]

$$U_{m_x^c} = k \cdot u_{m_x^c} = 2{,}000 \times 0{,}00032 = 0{,}000\ 64 \ \text{kg/m}^3$$

El resultado se expresa como

Valor de la Densidad del Aire	Incertidumbre (95,45% aprox.)	Grados de libertad
0,949 55 kg/m^3	**± 0,000 64 kg/m^3**	**315**

7. Discusión

En este ejemplo numérico se ha empleado la humedad relativa del aire para evaluar la fracción molar del vapor de agua, x_v. Para los casos en donde se utiliza la temperatura de punto de rocío del aire aplica básicamente la misma fórmula, salvo las diferencias siguientes en el cálculo de x_v, f y *Psv*:

- La ecuación utilizada para el cálculo de x_v es la ecuación (15); para el cálculo del factor f es necesario conocer la temperatura de punto de rocío en °C y aplicar la formula (16) y para determinar el factor *Psv* se aplica la formula (17) en donde utilizamos la temperatura de punto de rocío en K.

- Para la estimación de la incertidumbre es necesario obtener las derivadas parciales de *Psv* con respecto a T_r, la derivada parcial del factor f con respecto a β y a t_r y las derivadas parciales de x_v con respecto a f, *Psv* y p.

- La incertidumbre de la densidad del aire en esta ocasión está en función de la incertidumbre de la temperatura, la presión atmosférica, y la temperatura de punto de rocío; las incertidumbres debidas a la ecuación y a R son fijas.

Referencias

[1] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML **“Guide to the expression of Uncertainty on measurement”** Reimpresa en 1995.

[2] METROLOGÍA 1992, 29, 67-70 R. S. Davis., **“Equation for the determination of the density of moist air”**, (1981/91)

[3] METROLOGÍA 18, 33-40 (1982) P. Giacomo., **“Equation for the determination of the density of moist air”**

[4] CENAM, Becerra Luis O., **“Determinación de la densidad de sólidos y líquidos”**,

Autor(es): M. en C. Luis Omar Becerra, Coordinador Científico de la División de Masa y Densidad, CENAM. lbecerra@cenam.mx, Tel (52) 4 2 11 05 00 ext 3602; Fax (52) 4 2 15 39 04

Ing. María Elena Guardado González, Laboratorio de Densidad, División de Masa y Densidad, CENAM. mguardad@cenam.mx, Tel (52) 4 2 11 05 00 ext 3534; Fax (52) 4 2 15 39 04

Anexo A: Presupuesto de incertidumbre para la determinación de la densidad del aire

Nº	Magnitud de entrada X_i Fuente de incertidumbre	Valor estimado x_i	Fuente de información	Incertidumbre original	Tipo, Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Grados de libertad	Coeficiente de sensibilidad C_i	Contribución $u_i(y)$
1	**Presión atmosférica**	80628 Pa	Combinación de incertidumbres	14,2 Pa	B Normal, k=1	14,2 Pa	139	$1{,}1849 \times 10^{-5}$ kg m^{-3} Pa^{-1}	$1{,}68 \times 10^{-4}$ kg/m^3
1.1	Calibración del barómetro	---	Certificado	10 Pa	B Normal, k=2	5 Pa	100	1	5 Pa
1.2	Resolución del barómetro	---	Resolución digital	10 Pa	B Rectangular, k=1	2,9 Pa	100	1	2,9 Pa
1.3	Estabilidad de la presión atm.	---	Variación de la presión	63 Pa	B Triangular, k=1	13 Pa	100	1	13 Pa
2	**Temperatura del aire**	21	Combinación de incertidumbres	0,061 °C	B Normal, k=1	0,061 °C	100	-0,003 577 03 kg m^{-3} °C^{-1}	$-2{,}18 \times 10^{-4}$ kg/m^3
2.1	Calibración del Termómetro	---	Certificado	0,01 °C	B Normal, k=2	0,005 °C	100	1	0,005°C
2.2	Resolución del termómetro	---	Resolución digital	0,01 °C	B Rectangular, k=1	0,003 °C	100	1	0,003 °C
2.3	Estabilidad de la temperatura	---	Variación de la temperatura	0,3 °C	B Triangular, k=1	0,061 °C	100	1	0,061 °C
3	**Humedad Relativa del aire**	50 %	Combinación de incertidumbres	1,1 %	B Normal, k=1	0,011	145	-0,011 099 12 kg m^{-3}	$-1{,}221 \times 10^{-4}$ kg/m^3
3.1	Calibración del higrómetro	---	Certificado	2 %	B Normal, k=2	0,01	100	1	0,01
	Continúa...								

	...continuación								
3.2	Resolución del higrómetro	---	Resolución digital	1 %	B Rectangular, k=1	0,002 9	100	1	0,002 9
3.3	Estabilidad de la H.R.	---	Variación de la H.R.	0,8 %	B Triangular, k=1	0,001 6	100	1	0,001 6
4	Constante R de los Gases	8,314 51 J mol^{-1} K^{-1}	Tablas	8,4 x 10^{-6} J mol^{-1} K^{-1}	B Normal, k=1	8,4 x 10^{-6} J mol^{-1} K^{-1}	50	-0,114 203 67 kg m^{-3} J^{-1} mol K	-9,59 x 10^{-7} kg/m^3
5	Ajuste de la ecuación	---	Tablas	1 x 10^{-4}	B Relativa, normal k=1	9,50 x 10^{-5} kg/m^3	50	1	9,495 5 x 10^{-5} kg/m^3
	Densidad del aire	**0,949 5 kg/m³**	**---**	**---**	**---**	$\nu_{ef(\rho a)}$	**315**	$u_{\rho a} =$	**±0,000 32 kg/m³**

Tabla 1.- Presupuesto de Incertidumbre en la determinación de la densidad del aire

Anexo B: Distribución triangular

Los tipos de distribución de probabilidad más comúnmente utilizados en la estimación de incertidumbre son el normal y el uniforme, por lo que mencionaremos los argumentos que se consideraron para asumir un tipo de distribución triangular en la incertidumbre asignada a la variación de las condiciones ambientales en la estimación de la incertidumbre de la densidad del aire.

Normalmente, en un período de varias horas, las condiciones ambientales tienen una variación no lineal, como se muestra en la figura 3. Sin embargo, en este documento se considera el caso en que es necesario estimar un valor único de las tres variables de interés (temperatura, presión y humedad relativa) para emplearlo en un proceso de relativamente corta duración, como podría ser una calibración de pesas. Si este proceso de calibración se realiza de manera manual, es difícil sincronizar el tiempo de la pesada con el tiempo de muestreo de las variables ambientales. Por lo tanto, es más práctico suponer que las variaciones ambientales durante el período de interés son pequeñas y estimar un valor único promedio para ellas y, consecuentemente, para la densidad del aire. Dicho valor es empleado para realizar correcciones por flotación en todas las pesadas realizadas en ese período.

A partir de las consideraciones anteriores, se considera que las variables ambientales se comportan de una manera lineal en el período de interés. (Fig. 3).

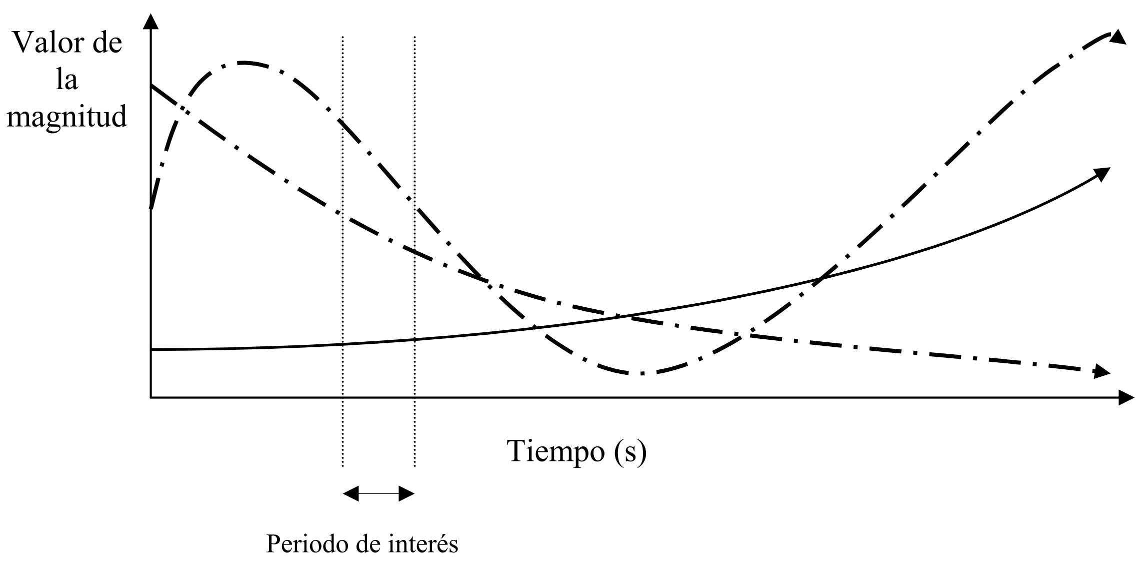

Fig. 3. Gráfica de Condiciones ambientales en función del tiempo

Para la medición de la densidad del aire en este ejemplo se toma un valor inicial y uno final de cada una de las variables en un cierto periodo de interés. El objetivo es conocer el valor de la densidad del aire en el punto medio (el promedio para una función lineal) de dicho intervalo.

La principal suposición que soporta al valor central de las variables como el mejor estimador de la media estadística es su comportamiento simétrico en el tiempo alrededor de este valor central. No obstante, el conocimiento que tenemos de la dinámica de estas variables (Fig. 3) nos sugiere que, para los intervalos asociados a calibraciones de pesas de mediana exactitud, la suposición lineal (que se comporta simétricamente) tiene un alto grado de confiabilidad. En términos estadísticos, esto se reflejaría en una distribución de probabilidad que dé mayor peso al valor central como estimador de la media. De hecho, la probabilidad de que la media sea igual a alguno de los valores extremos es en la práctica cero. La distribución de probabilidad más sencilla que cumple con estas condiciones es una distribución triangular simétrica, con un máximo en el valor central e igual a cero en los extremos (Fig. 4).

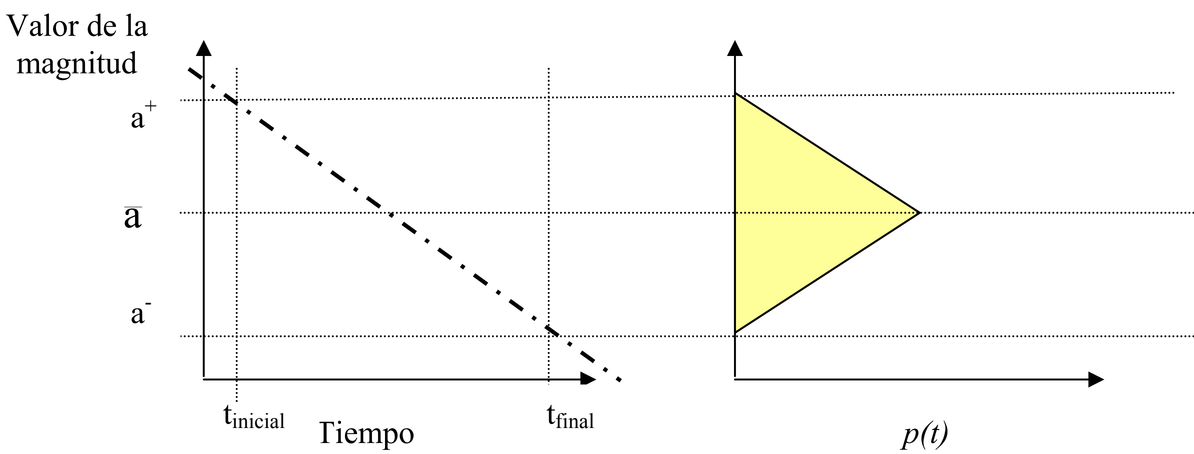

Fig. 4. Gráfica de probabilidad del valor de una de las condiciones ambientales siendo el valor medio el de mayor probabilidad

Los límites superior e inferior del intervalo de probabilidad triangular son las mediciones inicial y final, y la incertidumbre se obtiene utilizando la siguiente fórmula, correspondiente a la desviación estándar de una función de probabilidad triangular

$$u_i = \frac{a^+ - a^-}{\sqrt{24}}$$

Esta consideración no necesariamente aplica a todas las condiciones de medición de la densidad del aire, por lo que deberá realizarse el análisis correspondiente para cada caso específico.

Anexo C: Correlación entre temperatura, presión atmosférica y humedad relativa para la estimación de la densidad del aire, y evaluación de los términos de orden superior de la expansión de las series de Taylor

1. Correlación entre la presión atmosférica, la temperatura y la humedad relativa

La presión atmosférica, la humedad relativa y la temperatura del aire normalmente se encuentran correlacionadas. Obteniendo un valor de correlación entre las tres variables mediante una serie de 245 mediciones de presión atmosférica, temperatura y humedad relativa en un lapso de 18h00, se obtienen los siguientes valores de correlación entre estas tres variables aplicando la fórmula siguiente,

$$r(\bar{q},\bar{r}) = \frac{\dfrac{1}{n(n-1)}\sum_{k=1}^{n}(q_k-\bar{q})(r_k-\bar{r})}{s(\bar{q})s(\bar{r})}$$

$$r(t,p) = 0{,}134$$

$$r(t,h) = -0{,}538$$

$$r(p,h) = -0{,}075$$

al emplear estos valores en el término de correlación en la estimación de incertidumbre, se obtiene el siguiente valor,

$$2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} c_i c_j u(x_i)u(x_j)r(x_i,x_j) = -3{,}542\ 25\ \text{x}10^{-8}\ \text{kg}^2\ \text{m}^{-6}$$

que al introducir el valor anterior en la expresión de la incertidumbre combinada considerando ahora la correlación entre sus variables se obtiene,

$$u_\rho = \sqrt{\sum_i [c_i \cdot u(x_i)]^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} c_i c_j u(x_i)u(x_j)r(x_i,x_j)} = 0{,}000\ 26\ \text{kg/m}^3$$

que es una disminución de 0,000 06 kg/m^3 debido a este término de correlación.

Es importante aclarar que los coeficientes de correlación entre las variables ambientales no son únicos por lo que deben ser determinados en cada caso específico.

2. Evaluación de los términos de orden superior de la expansión de las series de Taylor

Cuando es significante la no linealidad de la función, en este caso la fórmula de la densidad del aire, los términos de orden superior de la expansión de las series de Taylor deben ser incluidas en la expresión de la incertidumbre combinada (u_ρ). La GUM [1] menciona que cuando la distribución de cada uno de los variables es simétrica a su media, los términos del siguiente orden superior mas importantes que deberán ser adicionados son,

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right]^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j{}^2}\right]u^2(x_i)u^2(x_j)$$

los valores obtenidos de las derivadas de orden superior son los siguientes para los valores de temperatura, presión atmosférica y humedad relativa de este ejercicio,

$\frac{\partial^2 \rho_a}{\partial t^2}$	6,078 2 x 10^{-6}
$\frac{\partial^3 \rho_a}{\partial t^3}$	-8,951 0 x 10^{-7}
$\frac{\partial^2 \rho_a}{\partial t \partial p}$	-4,046 2 x 10^{-8}
$\frac{\partial^3 \rho_a}{\partial t \partial p^2}$	-2,536 7 x 10^{-15}
$\frac{\partial^2 \rho_a}{\partial t \partial h}$	-6,434 9 x 10^{-4}
$\frac{\partial^3 \rho_a}{\partial t \partial h^2}$	7,297 2 x 10^{-6}
$\frac{\partial^2 \rho_a}{\partial p^2}$	8,050 6 x 10^{-14}
$\frac{\partial^3 \rho_a}{\partial p^3}$	-1,359 6 x 10^{-20}
$\frac{\partial^2 \rho_a}{\partial p \partial t}$	-4,046 2 x 10^{-8}
$\frac{\partial^3 \rho_a}{\partial p \partial t^2}$	2,779 1 x 10^{-10}

$\dfrac{\partial^2 \rho_a}{\partial p \partial h}$	1,574 4 x 10^{-10}
$\dfrac{\partial^3 \rho_a}{\partial p \partial h^2}$	3,442 5 x 10^{-11}
$\dfrac{\partial^2 \rho_a}{\partial h^2}$	7,359 6 x 10^{-5}
$\dfrac{\partial^3 \rho_a}{\partial h^3}$	-2,627 9 x 10^{-6}
$\dfrac{\partial^2 \rho_a}{\partial h \partial t}$	-6,434 9 x 10^{-4}
$\dfrac{\partial^3 \rho_a}{\partial h \partial t^2}$	-3,215 3 x 10^{-5}
$\dfrac{\partial^2 \rho_a}{\partial h \partial p}$	1,574 4 x 10^{-10}
$\dfrac{\partial^3 \rho_a}{\partial h \partial p^2}$	-5,654 6 x 10^{-17}

Al evaluar la expresión anterior con los valores de las derivadas se obtiene,

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right]^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j{}^2}\right]u^2(x_i)u^2(x_j) = 4{,}229\ 2 \text{ x } 10^{-13}$$

Por último al introducir este valor en la expresión de la incertidumbre combinada considerando la correlación entre sus variables se tiene,

$$u_\rho = \sqrt{\sum_i [c_i \cdot u(x_i)]^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right]^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j{}^2}\right]u^2(x_i)u^2(x_j)} = 0{,}000\ 26 \text{ kg/m}^3$$

Lo cual no representa ningún cambio en el valor debido a éstos términos de orden superior, por lo tanto no es necesario considerarlos en estimaciones futuras de la incertidumbre de la densidad del aire, no es así con la componente debida a la correlación que si tiene una influencia en el valor estimado de la incertidumbre.