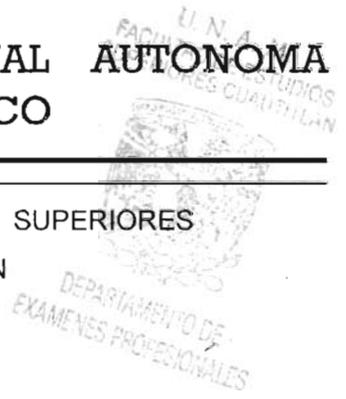




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



ECUACION DE ESTADO PARA EL AGUA
BASADA EN LA FUNCION DE HELMHOLTZ

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A

EVA GINES PRUDENCIO

ASESORA DE TESIS: DRA. GLORIA CRUZ LEON

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005

m 344954



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA 14
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Ecuación de estado para el agua basada en la función
de Helmholtz"

que presenta la pasante: Eva Gines Prudencio
con número de cuenta: 9854616-1 para obtener el título de :
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 4 de Febrero de 2005

PRESIDENTE Q. Rafael García Barrera

VOCAL M. en C. Ofelia Vega Vázquez

SECRETARIO Dra. Gloria Cruz León

PRIMER SUPLENTE Dr. Ricardo Baltazar Ayala

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Leticia Zúñiga Gómez

[Handwritten signatures and initials over the printed names]

Agradecimientos

- ❖ A Jehová Dios, por prestarme la vida y darme siempre su ayuda, aún con mis errores cometidos. Gracias bendito Dios.
- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme pertenecer a ella.
- ❖ A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por darme un lugar en sus aulas y una formación profesional.
- ❖ A mi papá, el Sr. Camilo Gines Castro, quien estoy segura que de estar presente estaría feliz por mi.
- ❖ A mi mamá, la Sra. Gumesinda Prudencio por su amor y apoyo en todo momento, gracias a lo cual he podido concluir.
- ❖ A mis hermanos: Julio, Ma. Elena, Victor, Olga y Martha, por sus consejos y ayuda siempre oportuna.
- ❖ A J. David Buendía G. por ser un buen hijo y llenar mi existencia de alegría. Te amo bebé.
- ❖ A la Dra. Gloria Cruz por su consejo útil y toda la ayuda proporcionada, por ser una persona con calidad humana.
- ❖ A todos los profesores de excelencia por sus conocimientos compartidos; particularmente a la Dra. Gilda Flores R., Dr. René Miranda R., Dra. Alma Revilla, Prof. Pérez Arévalo, Dr. Angeles Anguiano, M. en C. Verónica Altamirano.
- ❖ A los sinodales encargados de la revisión de esta tesis, Dra. Gloria Cruz, Dr. Ricardo Baltazar, M. en C. Ofelia Vega, M. en C. Leticia Zúñiga y Q. Rafael García por su contribución para mejorarlo.
- ❖ A Francisco Buendía por su contribución en algún momento.

Agradecimientos

- ❖ A la Generación 25 de Química, particularmente a Ana Lilia, Sandy, Alejandro V., Raymundo, Roberto, Rosa, Teresa, Ernesto, David, Claudia, Lucy, Julio Morales (I.Q.26) por haber compartido estos años de estudio y compañerismo.
- ❖ A Rubén Armendáriz Mtz, por haber sido lo mejor que he conocido hasta el momento, por darme su ayuda completamente desinteresada, por su excelente sentido del humor, por compartirme sus ideas, sus conocimientos, porque siempre recordaré lo bueno de él. Gracias por contar contigo.
- ❖ A Don Memo, por su actitud de servicio, siempre amable.
- ❖ A toda mi familia, gracias.

" Seis cosas revelan la ignorancia de un hombre:

*Cuando monta en cólera por causas triviales
Cuando habla inútilmente cuando no debe
Cuando se hace el generoso fuera de lugar,
Cuando divulga los secretos de sus amigos
Cuando desconfía de todo mundo sin razón alguna
Cuando se halla incapaz de distinguir entre amigos
y enemigos".*

Confucio

Este trabajo de Tesis se realizó en el Centro de Investigaciones Teóricas (C.I.T) ubicado en el edificio A-1 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría de la Dra. Gloria Cruz León.

INDICE

	Página
Objetivos.....	1
Introducción.....	2

CAPÍTULO 1:

Propiedades y estructura del agua

Molécula de agua.....	4
Estructura tetraédrica.....	5
Dimensiones de la molécula.....	6
Puentes de hidrógeno.....	6
Estructura 2-D y 3-D de la molécula de agua.....	7
Estructura electrónica.....	12
Tensión superficial.....	14
Temperatura y presión crítica.....	15
Propiedades ácido-base.....	16
Actividad del agua.....	18
pH.....	19
Tabla de propiedades del agua.....	21
Propiedades inusitadas del agua.....	25
Diagrama de fases del agua.....	26
Hielo.....	31
Estructura esquemática del hielo.....	35
Propiedades de las distintas formas del hielo (tabla).....	36
Estructura de los diferentes alótropos del hielo.....	37

CAPÍTULO 2:**Ecuaciones de estado y funciones termodinámicas del agua**

	Página
Sistemas termodinámicos.....	41
Ecuación de estado.....	42
Propiedades intensivas y extensivas.....	43
Funciones termodinámicas.....	48
Aplicaciones del estudio termodinámico del agua.....	49
Ecuaciones de estado para el agua:	
Ecuación de Saul y Wagner de 58 coeficientes.....	52
Ecuación de Chizhov y Nagornov.....	52
Ecuación de Pitzer y Sterner.....	52
Ecuación Halbach y Chatterjee.....	53
Ecuaciones para las líneas de transición hielo-agua:	
Ecuación de Simon.....	54
Ecuación de Wagner-Saul-Pruß.....	55
Ecuaciones de equilibrio de fusión para agua –hielo.....	55
Ecuaciones de estado de hielos: I, II, III, V, VI y VII	
Ecuación de estado de hielo Ih.....	59
Ecuaciones de estado del hielo III.....	60
Ecuación de estado del hielo V.....	60
Ecuación de estado del hielo VI.....	60

	Página
Ecuación de estado del hielo II.....	60
Ecuación de estado de hielo VII.....	60

Propiedades termodinámicas del agua:

Los 58 coeficientes de la ecuación de estado para el agua.....	62
Relación con la energía de Helmholtz y sus derivadas.....	63
Cálculo de la densidad del agua.....	65
Densidad absoluta del agua (tabla).....	66
Cálculo de la presión del agua.....	69
Capacidad calorífica a presión constante.....	71
Coefficiente de expansividad térmica.....	72
Coefficiente de compresibilidad isotérmica.....	72

CAPITULO 3:

Ecuación de estado para el agua multiparamétrica

Ecuación de estado para el agua.....	73
<u>Resultados y análisis (tablas)</u>	
Línea de transición Hielo Ih – Agua.....	75
Línea de transición Hielo III – Agua.....	77
Línea de transición Hielo V – Agua.....	78
Línea de transición Hielo VI – Agua.....	80
Línea de transición Hielo VII – Agua.....	82

	Página
Conclusiones.....	84
Apéndice 1.....	86
Apéndice 2.....	89
Referencias.....	91

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- ❖ Encontrar la ecuación de estado para el agua que represente mejor sus propiedades termodinámicas a presiones altas y temperaturas bajas.

OBJETIVOS PARTICULARES:

1. Realizar una investigación para analizar todas las ecuaciones de estado del agua y considerar la más adecuada para explicar su comportamiento P - V - T
2. Proponer un método para calcular la densidad del agua dada Presión y Temperatura, en la línea de transición sólido-líquido del diagrama de fases del agua.
3. Conocer la importancia de las ecuaciones de estado en termodinámica, para predecir el comportamiento P - V - T del sistema.
4. Calcular algunas de las propiedades del agua líquida en la línea de transición de fase.

INTRODUCCION

El agua es el constituyente del universo más ampliamente repartido en la tierra, en estado sólido, en forma de hielo o nieve. En estado líquido el agua cubre casi tres cuartas partes de la superficie terrestre y en estado de vapor se encuentra en una cantidad que varía según el lugar y el clima.

Una propiedad importante del agua es que se expande al solidificarse y cristaliza en el sistema hexagonal: hielo Ih ordinario; a presiones superiores a la atmosférica se forman varias modificaciones alotrópicas del hielo designadas como hielos II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI y XII. Estos alótropos son más densos que el agua y sus puntos de fusión aumentan al aumentar la presión.

Debido a la variedad de modificaciones en estado sólido del agua, es importante valorar la contribución de nuevas teorías para predecir el comportamiento termodinámico de este fluido tan especial, bajo diferentes condiciones P - V - T . El tener tantas fases sólidas hace necesario el conocimiento de las ecuaciones de estado que describen sus propiedades termodinámicas y se ajusten a datos experimentales, sin embargo, esta tesis se enfoca a estudiar una ecuación de estado para el agua en estado líquido y sólo se mencionarán las ecuaciones de estado para los diferentes alótropos del hielo.

Existen muchos trabajos sobre ecuaciones de estado y estudios experimentales de sus propiedades bajo diferentes rangos de presión y temperatura frecuentemente representada a través de su diagrama de fases, pero la complejidad asociada al agua, hace que aún no se disponga de ecuaciones completamente satisfactorias.

Las ecuaciones de estado existentes tienen al menos una de las siguientes desventajas:

- a) No son suficientemente exactas sobre un amplio intervalo de temperatura, especialmente en la región crítica,
- b) Tienen un gran número de coeficientes
- c) Su estructura es algo complicada,
- d) No están basadas en los datos experimentales originales,
- e) No están de acuerdo con los parámetros críticos recomendados.

La ecuación fundamental de estado en términos de la función de Helmholtz contiene dos variables independientes: densidad y temperatura, y se ha aplicado muy adecuadamente para seguir datos experimentales de varias propiedades termodinámicas del agua, como la presión, temperatura, densidad, capacidad calorífica a presión o a volumen constante, entalpía, etc.

Para muchas aplicaciones científicas y técnicas el conocimiento de las variables de estado del agua en el estado líquido y de vapor es de esencial importancia. Pero para representar las propiedades termodinámicas del agua con exactitud bajo amplios intervalos de temperatura y presión es necesario encontrar y estudiar las ecuaciones de estado que mejor sean capaces de explicar su comportamiento.

El objetivo principal de esta tesis es estudiar una ecuación de estado recientemente propuesta para el agua e investigar su comportamiento a presiones altas y temperaturas bajas a través de sus propiedades termodinámicas, por el gran interés científico e industrial que representa. Como se verá durante el desarrollo del trabajo, la ecuación considerada cumple con los parámetros internacionales recomendados por la *International Association for the Properties of Water and Steam* (IAPWS). Esta formulación emplea la función de Helmholtz adimensional en términos de temperatura y densidad reducidos.

CAPITULO 1

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL AGUA

CAPITULO 1

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL AGUA

El agua es una de las sustancias químicas más importantes, uno de los principales constituyentes de los organismos y del medio en que vivimos. Es indispensable para casi cualquier forma de vida y es un factor determinante en las condiciones meteorológicas y del clima. La razón radica en sus singulares propiedades físicas, notablemente diferentes de otras sustancias.

El agua es un líquido transparente e incoloro en capas delgadas, en capas gruesas tiene un color verde azulado. La molécula del agua está constituida por dos átomos de hidrógeno unidos en forma covalente a uno de oxígeno, es altamente polar, no es lineal y crea estructuras tridimensionales debido a la hibridación de las órbitas moleculares s y p del oxígeno; las $1s$ del hidrógeno comparten dos electrones con las híbridas sp^3 del oxígeno. A su vez, este elemento tiene un par de electrones libres considerados como dos fuerzas separadas, que junto con los enlaces covalentes, establece una molécula con forma de tetraedro [1-3]. Ver figura 1.1.

El agua es una de las sustancias químicas más importantes, y uno de los principales constituyentes de los organismos. Es una sustancia tan común en la tierra que casi siempre se menosprecia su naturaleza única. El agua es un magnífico disolvente para muchos compuestos iónicos, así como para otras sustancias que son capaces de formar enlaces de hidrógeno con el agua, por lo tanto, es un disolvente de suma utilidad para diversos fines científicos y técnicos. Los pesos relativos del hidrógeno y del oxígeno en esta sustancia, determinados muy cuidadosamente son 2.016:16.000 [4]. Esta determinación se ha realizado pesando las cantidades de hidrógeno y oxígeno que se liberan del agua durante la electrólisis y calculando los pesos de hidrógeno y oxígeno que se combinan para formar agua.

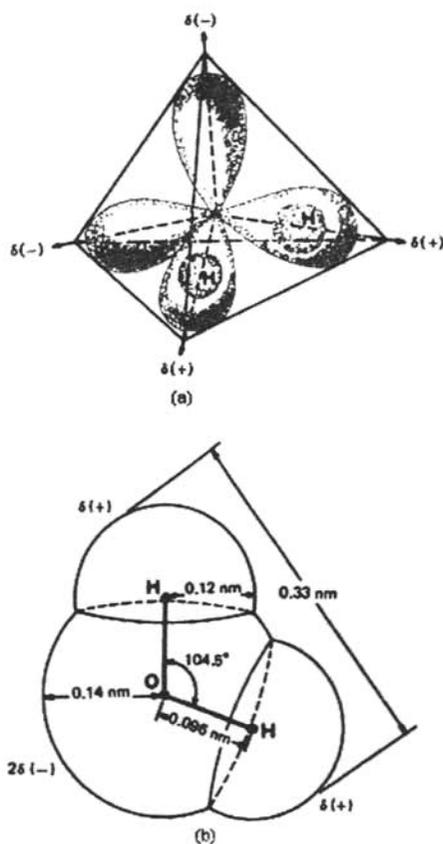


Fig.1.1

Representación esquemática de la molécula de agua: (a) estructura tetrahédrica formada por las orbitales sp^3 del oxígeno, y (b) dimensiones de la molécula del agua.

Mediante diversos estudios de espectroscopía, de difracción de rayos X, de resonancia magnética nuclear, de difracción de neutrones, de los espectros Raman, de infrarrojo y de reactividad, se han determinado las dimensiones, así como algunas características de la molécula del agua; por ejemplo en la figura 1.1 se observa que los radios de Van der Waals del hidrógeno y del oxígeno son de 0.12 nm (1.2 Å) y 0.14nm, respectivamente, que la longitud del enlace covalente es de 0.096 y que el ángulo formado es de 104.15°.

En el agua existe una diferencia de electronegatividades que se deben precisamente a que el oxígeno tiene un gran poder de atracción por los electrones de los dos hidrógenos, lo que ocasiona que éstos desarrollen una carga parcial positiva (+), y el átomo de oxígeno una carga parcial doble negativa 2 (-); esto hace que se produzca un momento dipolar muy fuerte cuya dirección se observa en la figura 1.1. Es decir, esta molécula no tiene una carga determinada, pero sí un dipolo eléctrico potente que le permite crear puentes de hidrógeno estables con otras iguales o diferentes, pero de naturaleza polar. El momento dipolar eléctrico de la molécula de agua vale 0.387 eÅ, éste valor corresponde a un 33% de carácter iónico de cada enlace O-H.

El puente de hidrógeno es el resultado de una atracción electrostática y se produce cuando dos átomos cargados electronegativamente se unen mediante uno de hidrógeno, de tal manera que solo pueden participar los elementos más electronegativos, como es el caso del nitrógeno, el flúor y el oxígeno. (Fig.1.2). No es propiamente un enlace químico, sino solamente una fuerza de unión electrostática entre átomos provenientes de compuestos polares. Es muy débil (20 kJ/mol o 4.7 kcal/mol, aproximadamente), comparado con el enlace covalente (420 kJ/mol o 100 kcal/mol); sin embargo, como todas las moléculas del agua tienen la capacidad de establecerlo en un determinado momento, en conjunto representan una gran fuerza. Si el agua no tuviera la capacidad de formar enlaces de hidrógeno, sería un gas a la temperatura ambiente. Se considera que en el hielo 100% de las moléculas establecen puentes de hidrógeno y que en el vapor este porcentaje es cero. Cabe mencionar que a 37°C, el agua establece de 35 a 47% de puentes de hidrógeno [4].

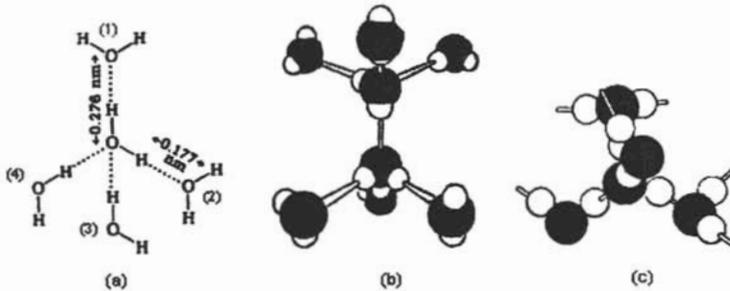


Fig.1.2

Puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua: (a) las moléculas 1 y 2 y la molécula central se hallan en el plano del papel; la molécula 3 se encuentra por encima de él, y la molécula 4 detrás del plano; (b) interacción de moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno, y (c) los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua producen una estructura tetrahédrica.

Debido a sus cargas parciales, cada molécula de agua tiene dos sitios que actúan como receptores y dos como donadores de electrones, por lo que la interacción de ellas puede crear estructuras tridimensionales estables, responsables de sus propiedades físicas tan peculiares. [5].

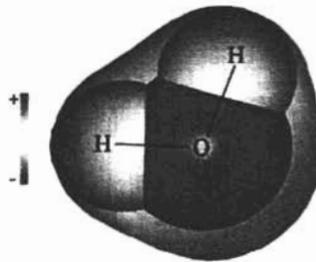
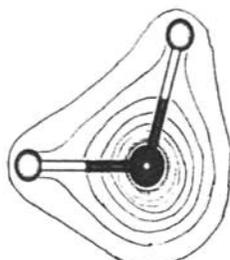


Fig.1.3

Estructura 3-D del agua mostrando que la distribución de carga es más baja alrededor del átomo de hidrógeno

**Fig.1.4**

Estructura 2-D del agua mostrando que la distribución de carga es concentrada alrededor del átomo de oxígeno

Resulta muy interesante comparar algunas propiedades físicas del agua con las de los otros hidruros de los elementos del mismo grupo de la tabla periódica a la que pertenece el oxígeno (véase cuadro 1). Se sabe que a medida que se reduce el peso molecular del hidruro, las temperaturas de fusión y ebullición disminuyen proporcionalmente; ésta situación no se da en el agua, que aún teniendo el menor peso molecular, presenta valores de estas dos constantes muy superiores a las del resto del grupo. Si se siguiera una relación matemática de acuerdo con los pesos moleculares, el agua tendría que fundir a -150°C y hervir a -80°C , por lo que en las condiciones ambientales debería ser un gas. [4]

CUADRO 1. Propiedades de los hidruros de los elementos del grupo del oxígeno

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Peso molecular	18	34	81	130
Temp. de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	0	-86	-64	-57
Temp. de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	100	-61	-42	-2
Intervalo en estado líquido ($^{\circ}\text{C}$)	100	25	22	55

Por otra parte, de los cuatro hidruros, el de oxígeno es el único que se encuentra en estado líquido a las temperaturas más comunes en nuestra vida (15 a 40° C) y en un intervalo más amplio que el resto de ellos. Estas propiedades anómalas del agua se deben a la gran fuerza de atracción que se establece entre sus moléculas por medio de los puentes de hidrógeno que producen una cohesión interna muy importante; por esta razón permanece líquida en condiciones que debería existir como gas.

Además tiene otras características peculiares como es el alto valor de su calor específico (4.184 kJ/ Kg °K o 1.0 cal/g °C, a 20° C), que es uno de los más elevados entre una gran número de sustancias; cuando se suministra energía térmica a los líquidos en los que no existen puentes de hidrógeno, la cinética de las moléculas aumenta, y por lo tanto la temperatura, en caso del agua parte de ésta energía se usa principalmente para romper dichas uniones, de allí que se requiera mayor cantidad de calor para incrementar la temperatura.

Otra propiedad importante es el calor de vaporización, que es una medida directa de la cantidad de energía requerida para romper las fuerzas atractivas en el seno de un líquido, de tal manera que las moléculas, en forma individual pueden escapar de la fase líquida y pasar a la gaseosa. Para el agua el calor de vaporización a 100° C es de 538.7 cal/g (40.79 kJ/mol o 9.7 kcal/mol), muy superior al de muchos compuestos similares, y que indica el alto grado de interacción de sus moléculas. Es preciso transferir más energía térmica para calentar agua y vaporizar agua que para hacerlo con casi cualquier otra sustancia. La razón de ello es que para elevar la temperatura del agua (es decir, para aumentar la energía cinética promedio de sus moléculas), primero se deben romper muchos enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por ello, absorbe una gran cantidad de calor mientras que su temperatura solo aumenta ligeramente. Lo opuesto también es cierto: el agua puede proporcionar mucho calor con sólo una ligera disminución de su temperatura. Por esta razón, las enormes cantidades de agua que se encuentran en nuestros lagos y océanos moderan de manera eficaz el clima de las zonas circundantes al absorber calor en el verano y proporcionar calor en el invierno, únicamente con pequeños cambios en la temperatura del agua.

A manera de comparación, cabe señalar que el metanol, el etanol, la acetona y el cloroformo (disolventes orgánicos comunes) presentan calores de vaporización de 263, 205, 125 y 59 cal/g, respectivamente. Esto indica que se necesita mucha energía para vaporizar poca agua o que la vaporización de pequeñas cantidades de agua es suficiente para sustraer mucho calor.

El agua y algunos otros líquidos tienen constantes dieléctricas muy altas: la del agua vale 78.5 a 298° K. La anormalmente grande constante dieléctrica del agua (que por definición es una medida de la tendencia del disolvente a oponerse a las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones con carga opuesta), es responsable de su notable capacidad para disolver sustancias iónicas, ya que facilita la separación de iones, se debe a su facultad de formar enlaces de hidrógeno. Dos moléculas dipolares separadas tienen un poder para neutralizar un campo eléctrico aplicado mucho menor que el del complejo de las dos, con el momento dipolar duplicado. El momento dipolar eléctrico de la molécula de agua vale 0.387 eÅ, éste valor corresponde a un 33% de carácter iónico de cada enlace O-H.

Las únicas sustancias con constantes dieléctricas superiores a 40 y con gran poder para disolver electrolitos son el agua, el fluoruro de hidrógeno líquido, el peróxido de hidrógeno y el cianuro de hidrógeno líquido. Todas ellas se polimerizan por formación de enlaces de hidrógeno. El cuadro 2 muestra que la constante dieléctrica del agua es muy alta comparada con la de otros disolventes.

CUADRO 2. Constante dieléctrica (D) de algunos líquidos a 20°C

Agua	80.0
Metanol	33.0
Etanol	24.0
Acetona	21.4
Benceno	2.3
Hexano	1.9

Otra característica es que cuando desciende la temperatura, la mayoría de las sustancias disminuyen de volumen, aumentando en consecuencia su densidad. El agua presenta la muy rara propiedad de tener una temperatura para la cual su densidad es máxima. Esta temperatura es 4°C. Enfriándola por debajo de esta temperatura, el volumen del agua experimenta un aumento.

Por otra parte, la propiedad más sobresaliente del agua es que en su forma sólida es menos densa que en su forma líquida: el hielo flota en la superficie del agua líquida. Casi todas las sustancias tienen mayor densidad en estado sólido que en el estado líquido. El hecho de que el hielo sea menos denso que el agua tiene un profundo significado ecológico, por ejemplo en un lago en un clima frío, a medida que disminuye la temperatura del agua cercana a la superficie, aumenta su densidad. El agua más fría se va hacia el fondo, mientras que el agua más tibia y menos densa sube a la superficie. Este movimiento normal de convección continúa hasta que la temperatura del agua alcanza unos 4°C. Cuando la temperatura baja aún más, la densidad del agua comienza a disminuir y ésta ya no se va al fondo.

Con mayor enfriamiento, el agua de la superficie comienza a congelarse. La capa de hielo que se forma no se hunde porque es menos densa que el agua líquida; incluso actúa como aislante térmico para el agua que queda abajo. Si el hielo fuera más pesado, se iría hasta el fondo del lago y el agua comenzaría a congelarse en forma ascendente; los organismos vivos que habitan en el agua difícilmente podrían sobrevivir en el hielo, por suerte, el agua de los lagos se congela desde la superficie hacia el fondo.

El agua es el absorbente principal de la luz del sol. Las 13,000 millones de toneladas en la atmósfera remueven aproximadamente 70% de la radiación, principalmente en la región infrarroja donde el agua muestra absorción fuerte. Contribuye significativamente al efecto invernadero que asegura un planeta habitable, pero opera un efecto de regeneración negativo, debido a la formación de nubes, para atenuar el calentamiento global. [5].

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertes son más viscosos que los que tienen fuerzas intermoleculares débiles. La viscosidad es una medida de la resistencia de los líquidos a fluir. Cuanto más viscoso es un líquido, más lento es su flujo. La viscosidad de un líquido suele disminuir con el aumento en la temperatura. El agua tiene mayor viscosidad que muchos otros líquidos por su capacidad para formar enlaces de hidrógeno, a 20°C éste valor corresponde a 1.01×10^{-3} (Ns/m²)

Para comprender por qué el agua es distinta, debemos examinar la estructura electrónica de la molécula de H₂O. En el átomo de oxígeno hay dos pares de electrones no enlazantes o dos pares libres:

El ángulo H-O-H es 104.5°
La geometría del H₂O es angular:

AB₂E₂ : Agua (H₂O)

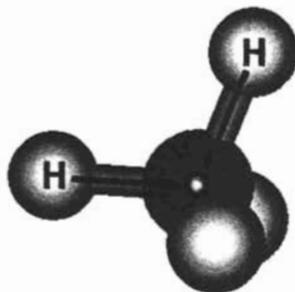


Fig.1.5
Estructura del agua mostrando la posición tetrahédrica de pares de electrones.

Se ha declarado a menudo que la vida depende de las propiedades anómalas del agua. En particular, la gran capacidad de calor y el alto contenido de agua en organismos contribuyen a la regulación termal.

El agua es un excelente solvente debido a su polaridad, a su alta constante dieléctrica y su tamaño pequeño, particularmente para los compuestos polares y sales iónicas. Tiene propiedades únicas de hidratación hacia macromoléculas biológicas (particularmente las proteínas y ácidos nucleicos) y sus funciones en solución. El agua se ioniza y permite fácilmente el intercambio del protón entre las moléculas, contribuyendo así a la riqueza de las interacciones iónicas en biología. Muchas de las macromoléculas con interés bioquímico como las proteínas, las enzimas y los ácidos nucleicos se vuelven activas cuando adquieren sus correspondientes estructuras secundaria, terciaria, etc., gracias a la interacción que establecen con el agua.

Aunque muchos compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, lo que hace diferente al H_2O de otras moléculas polares, como NH_3 y HF , es que cada átomo de oxígeno forma *dos* enlaces de hidrógeno, el mismo número de pares libres de electrones del átomo de oxígeno. Estos dos pares libres tienden a alejarse entre sí lo más posible. Como consecuencia, los dos pares enlazantes OH se acercan más entre sí, por lo que se puede predecir una mayor desviación del ángulo tetrahédrico que en el NH_3 . Así, las moléculas de agua se enlazan en una red tridimensional donde cada átomo de oxígeno forma casi un tetraedro con cuatro átomos de hidrógeno, dos unidos por enlaces covalentes y dos por enlaces de hidrógeno. Esta igualdad en el número de átomos de hidrógeno y de pares libres no es típica del NH_3 ni del HF o para ser más preciso, de ninguna otra molécula que sea capaz de formar enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, esas moléculas forman anillos o cadenas pero no estructuras tridimensionales.

TENSION SUPERFICIAL

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son jaladas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son jaladas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie. En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a jalar esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas polares del agua y digamos, las moléculas no polares de la cera de un auto, la atracción es mínima o nula, por lo que las gotas de agua adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido. La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido por unidad de área (por ej. 1 cm^2). Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes, también poseen tensiones superficiales altas. Como consecuencia de los enlaces de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de cualquier sustancia molecular en el estado líquido.

La acción capilar es otro ejemplo de tensión superficial, la figura 1.6 muestra el agua que sube espontáneamente en un tubo capilar cuando una delgada película de agua se adhiere a las paredes del tubo del vidrio. La tensión superficial del agua hace que esta película se contraiga y jale el agua hacia la parte superior del tubo. La capilaridad es el resultado de dos tipos de fuerzas: una de ellas es la **cohesión** o *atracción intermolecular entre moléculas semejantes* (en este caso las moléculas del agua); la otra fuerza, conocida como **adhesión**, es *una atracción entre moléculas distintas* (en éste caso como las del agua y las del tubo de vidrio). Si la adhesión es más fuerte que la cohesión, como sucede en la figura b) el contenido del tubo será impulsado hacia arriba.

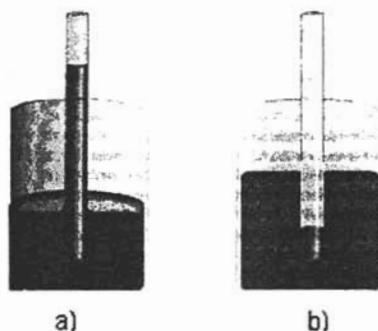


Fig.1.6
Acción capilar

TEMPERATURA Y PRESIÓN CRÍTICA

La atracción intermolecular es una cantidad finita para cualquier sustancia y es independiente de la temperatura, a temperaturas menores que T_c , esta fuerza es suficiente para mantener unidas a las moléculas con una presión apropiada en un líquido. Por arriba de la T_c , el movimiento molecular se vuelve tan enérgico que las moléculas son capaces de liberarse de esta atracción.

Toda sustancia tiene una **temperatura crítica** T_c , (para el agua, $T_c = 374.4^\circ\text{C}$ y $P_c = 219.5 \text{ atm}$) por arriba de la cual la fase gaseosa no se puede licuar, independientemente de la magnitud de la presión que se aplique. Esta es también la temperatura más alta a la cual una sustancia puede existir en forma líquida. Dicho de otro modo, por arriba de la temperatura crítica no hay una distinción fundamental entre un líquido y un gas: simplemente se tiene un fluido. Un fluido supercrítico tiene la densidad característica de un líquido pero las propiedades de flujo de un gas, lo que permite difundirse a través de muchas sustancias fácilmente (el término "fluido" describe una sustancia que fluye, se usa tanto para líquidos como para gases).

La **presión crítica (P_c)** es la mínima presión que se debe aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la temperatura crítica.

Los fluidos supercríticos son excelentes disolventes. Se usa CO_2 supercrítico para extraer cafeína del café en grano porque es no polar y un buen disolvente de sustancias no polares. El agua supercrítica se utiliza para extraer componentes tóxicos de desechos industriales peligrosos. La naturaleza polar del agua hace que el agua supercrítica sea un mejor disolvente de compuestos polares.

PROPIEDADES ACIDO-BASE DEL AGUA

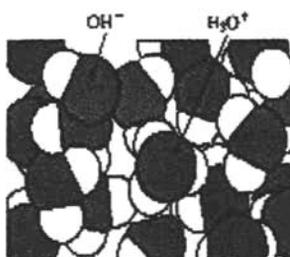
Una de las propiedades especiales del agua es su capacidad para actuar como un ácido de Brønsted y como una base de Brønsted. Por tanto, se trata de una sustancia anfiprótica, es decir, que tanto puede ceder como aceptar protones. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH_3COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH_3 . El agua es un electrolito débil, y por tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización:



A esta reacción se le conoce como autoionización del agua (ver abajo), este equilibrio tiene gran importancia en las propiedades de ácidos y bases en agua. Según el esquema de Brønsted la autoionización del agua se expresa como sigue:



Los pares conjugados ácido-base son: 1) H_2O (ácido) y OH^- (base) y 2) H_3O^+ (ácido) y H_2O (base).

**Fig.1.7**

Una muestra de agua contiene algunos iones hidronio e hidróxido provenientes de su autoionización.

En el estudio de las reacciones ácido-base en disoluciones acuosas, la concentración del ión hidrógeno es muy importante, ya que indica la acidez o basicidad de una disolución. La constante de equilibrio de la autoionización del agua se escribe como:

$$K_{eq} = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Debido a que solo una fracción muy pequeña de moléculas de agua está ionizada, la concentración de agua, permanece prácticamente sin cambio. En soluciones acuosas diluidas, la concentración molar del agua pura, $[H_2O] = 55.5M$

Por tanto,

$$K_{eq} [H_2O] = K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

La constante de equilibrio K_w se denomina constante del producto iónico, que es el producto de las concentraciones molares de los iones H_3O^+ y OH^- a una temperatura en particular. En el agua pura a $25^\circ C$ las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- son iguales y se encuentra que $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ y $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$

Entonces,

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una disolución, la siguiente relación siempre se cumple a 25°C:

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-14}$$

En el equilibrio, el producto de las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- debe ser siempre igual a K_w . Esto es cierto incluso si una de las concentraciones es modificada por adición de ácido o por adición de base.

ACTIVIDAD

La actividad de la especie C es su concentración multiplicada por su coeficiente de actividad. El **coeficiente de actividad** es una medida de la desviación respecto al comportamiento ideal. Si el coeficiente de actividad fuera 1, el comportamiento sería ideal.

$$A_c = [C] \gamma_c$$

⌊	↑	⌋
Actividad de C	Concentración de C	Coeficiente de actividad de C

La forma general correcta de la K_{eq} para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$ es:

$$K = \frac{A_c^c A_d^d}{A_a^a A_b^b} = \frac{[C]^c \gamma_c^c [D]^d \gamma_d^d}{[A]^a \gamma_a^a [B]^b \gamma_b^b}$$

Las moléculas neutras, como el benceno o el ácido acético, no poseen atmósfera iónica, porque no tienen carga. Como una buena aproximación, se acepta que sus coeficientes de actividad son la unidad, cuando la fuerza iónica es menor que 0.1 M y se supone que $\gamma = 1$ para moléculas neutras. Es decir, *la actividad de una molécula neutra se supondrá que es igual a su concentración*: $A \approx [C]$. [9]

Para gases (p.ej. H_2), la actividad viene dada por $A_{H_2} = P_{H_2} \gamma_{H_2}$ y $A \approx P(atm)$ donde P_{H_2} es la presión en atmósferas. La actividad de un gas se llama fugacidad y el coeficiente de actividad se llama coeficiente de fugacidad.

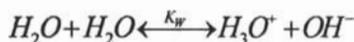
pH del agua pura (a 25°C)

La definición correcta de pH es:

$$pH = -\log A_{H_3O^+} = -\log [H_3O^+] \gamma_{H_3O^+}$$

[7]

Cuando se mide el pH, medimos el *log* de la actividad, no la concentración del ión hidrógeno con el signo cambiado. El equilibrio que rige el pH es:



$$K_w = A_{H_3O^+} A_{OH^-} = [H_3O^+] \gamma_{H_3O^+} [OH^-] \gamma_{OH^-}$$

La estequiometría nos indica que H_3O^+ y OH^- se producen en una relación molar 1:1 de modo que sus concentraciones deben ser iguales. Llamando a cada concentración X, se puede escribir,

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = (x) \gamma_{H^+} (x) \gamma_{OH^-}$$

Pero la fuerza iónica del agua pura es tan pequeña que es razonable esperar que $\gamma_{OH^-} = \gamma_{H^+} = 1$

Las concentraciones de H^+ y OH^- son ambas 1.0×10^{-7} M. Sus actividades son también ambas 1.0×10^{-7} porque los dos coeficientes de actividad son muy próximos a 1. El pH es:

$$pH = -\log[H^+] \gamma_{H^+} = -\log(1.0 \times 10^{-7})(1.00) = 7,00$$

PROPIEDADES DEL AGUA

[5]

Masa molar	18.015268 g mol ⁻¹
Superficie cubierta	9.6 – 10.2 Å ² mol ⁻¹
Punto de ebullición 101.325 kPa	100°C a 373.124 K
Punto crítico (IAPWS)	T _c = 647.096 K, P _c = 22.064 MPa, ρ _c =322 Kg m ⁻³
Constante crioscópica	0.51 K kg mol ⁻¹
Segundo punto crítico	H ₂ O: ~-56°C, ~340 MPa, ~1130 Kg m ⁻³ H ₂ O: ~-85°C, ~230 MPa, ~1100 Kg m ⁻³ H ₂ O: ~-91°C, ~195 MPa
Compresibilidad adiabática (κ _S)	H ₂ O: 0.4477 GPa ⁻¹ (25°C) D ₂ O: 0.4625 GPa ⁻¹ (25°C)
Compresibilidad isotérmica (κ _T)	H ₂ O: 0.4599 GPa ⁻¹ (25°C) D ₂ O: 0.4736 GPa ⁻¹ (25°C)
Resistencia eléctrica	18.3 MΩ cm (25°C)
Conductividad electrolítica (IAPWS)	0.0550 μS cm ⁻¹ (25°C)
Densidad	δ _{H₂O} = 999.972 Kg m ⁻³ a 3.984°C

Densidad del hielo en el punto de fusión	916.8 Kg m ⁻³
Constante dieléctrica (líquido)	87.9 (0°C), 78.4 (25°C), 55.6 (100°C) 104.3 (240 K, IAPWS)
Coeficiente de difusión	H ₂ O: 0.2272 Å ² ps ⁻¹ (25°C), 0.0187 Å ² ps ⁻¹ ; ~10-8 Å ² ps ⁻¹ (agua amorfa, ~160 K)
Constante ebulloscópica	1.86 K kg mol ⁻¹
Energía interna (U)	1.8883 kJ mol ⁻¹ (25°C, 101.325 kPa)
Entalpía ($H = U + PV$)	1.8909 kJ mol ⁻¹
Energía de Gibbs ($G = U - TS + PV$)	-82.158 Jmol ⁻¹ (25°C, 101.325 kPa)
Energía de Helmholtz ($A = U - TS$)	-83.989 J mol ⁻¹ (25°C, 101.325 kPa)
Entalpía de Vaporización	45.054 kJ mol ⁻¹ (0°C), 40.657 kJ mol ⁻¹ (100°C)
Entalpía de Fusión	6.0095 kJ mol ⁻¹ (0°C, 101.325 kPa) 6.354 kJ mol ⁻¹ (81.6°C, 2150 MPa, hielo V)
Entalpía de Sublimación	51.06 kJ mol ⁻¹ (0°C)
Entropía de vaporización	108.951 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (100°C)
Entropía de fusión	22.00 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (0°C)
Entropía Estándar	69.8 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25°C)
Entropía (s)	6.6177 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25°C)
Coeficiente de expansión (α)	H ₂ O: 0.000000 °C ⁻¹ (3.984°C), 0.000253 °C ⁻¹ D ₂ O: 0.0001722 °C ⁻¹ (25°C)

Límites de estabilidad para el agua líquida	<p>Temperatura más baja, -22°C a 207.5 MPa</p> <p>Presión más baja, 611.657 Pa a 0.01 °C</p> <p>Densidad más baja, 0.322 g cm⁻³ a 373.946°C</p> <p>Temperatura más alta, 373.946°C, >22.064 MPa</p> <p>Presión más alta, ~12 GPa a 373.946°C</p> <p>Densidad más alta, ~1.7 g cm⁻³ a 373.946°C</p>
Punto de fusión, 101.325 kPa	<p>H₂O: 0.00°C, 273.15 K</p> <p>D₂O: 3.82°C</p>
pK _w	<p>H₂O: 13.9991 (25°C)</p> <p>D₂O: 14.87 (25°C)</p>
<p>Redox: Oxidación del agua</p> <p>Reducción del agua</p>	<p>$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad -E^\circ = -1$</p> <p>$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}^- \quad E^\circ = -0$</p>
Índice de refracción	1.33286 (25°C, longitud de onda de la raya D del sodio $\lambda=589.26\text{nm}$)
Capacidad calorífica específica (C _P)	75.327 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25°C)
Capacidad calorífica específica (C _V)	74.539 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25°C)
Velocidad del sonido	1496.7 m s ⁻¹ (25 °C)
Tensión superficial	0.07198 N m ⁻¹ (25 °C) [IAPWS]

Conductividad térmica	H ₂ O: 0.610 W m ⁻¹ K ⁻¹ (25 °C) [IAPWS] D ₂ O: 0.595 W m ⁻¹ K ⁻¹ (25 °C) [IAPWS]
Punto triple	H ₂ O: 0.01°C (273.16), 611.657 Pa, 0.99978 g cm ⁻³ isotópicamente puro ¹ H ₂ ¹⁶ O: 0.0087 °C D ₂ O: 3.82°C, 661 Pa, 1.1055 g cm ⁻³
Viscosidad dinámica	0.8909 mPa s (25°C) [IAPWS]
Viscosidad cinemática	0.008935 stoke; 0.8935 x 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ (25°C)
Volumen molar, 0°C, 101.325 kPa	18.0182 cm ³ (29.92 Å ³ moléculas ⁻¹);
Variación de entalpía estándar	H ₂ O _(g) → 2H _(g) + O _(g) 220,8 Kcal/mol
Energía media de los enlaces H-O	110,4 Kcal/mol.

Propiedades inusitadas del agua

Propiedad	Comparación con otras sustancias	Importancia en el entorno físico y biológico
Capacidad calorífica específica (4.18 J/g·K)	La más alta de todos los líquidos y sólidos excepto NH ₃	Modera la temperatura en el entorno y los organismos; el movimiento del agua afecta el clima (p.ej., corriente del Golfo)
Calor de fusión (333 J/g)	El más alto de todos los sólidos moleculares excepto NH ₃	Al congelarse, el agua libera mucha energía térmica; los cultivos se salvan de la congelación rociándolos con agua líquida
Calor de vaporización (2250 J/g)	El más alto de todas las sustancias moleculares	La condensación de vapor de agua en las nubes libera grandes cantidades de energía térmica, e impulsa las tormentas
Tensión superficial (7.3 X 10 ⁻² J/m ²)	La más alta de todos los líquidos moleculares	Contribuye a la acción capilar en las plantas; causa la formación de gotitas esféricas; les sirve de apoyo sobre insectos en superficies acuáticas
Conductividad térmica (0.6 J/s·m·K)	La más alta de todos los líquidos moleculares	Transfiere energía térmica dentro de organismos; enfría rápidamente los organismos sumergidos en agua fría, causando hipotermia.

DIAGRAMA DE FASES DEL AGUA

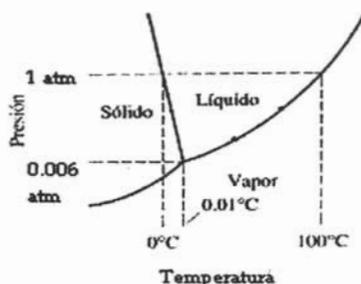


Fig.1.8
Diagrama de fases del agua

En la figura 1.8 se presenta el diagrama de fases del agua. El gráfico se divide en tres regiones y cada una representa una fase pura. La línea que separa cualesquiera dos fases especifica las condiciones de presión y temperatura en las que pueden coexistir las dos fases en el equilibrio. La curva trazada entre la fase líquida y de vapor muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura. Del mismo modo, las otras dos curvas indican las condiciones para que se establezca un equilibrio entre el hielo y el agua líquida, y entre el hielo y el vapor de agua. La línea que limita la fase sólida-líquida tiene pendiente negativa. El punto en que se unen las tres fases se denomina **punto triple** y corresponde a la *única condición en las que las tres fases pueden estar en equilibrio recíproco*. Para el agua, este punto está a 0.01°C y 0.006 atm.

Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de la temperatura y presión. El punto normal de fusión (punto de congelación) del agua (saturada de aire a 1 atm de presión) es 0°C y el punto de ebullición a 1 atm es 100°C. Se eligió como unidad de masa en el sistema métrico decimal la de 1 cm³ de agua a 4°C (temperatura de su máxima densidad) cuyo peso es aproximadamente 1 gramo. La conversión de un estado físico a otro se puede llevar a cabo modificando la presión y la temperatura, aunque en la mayoría de los casos se produce a presión atmosférica constante. Una disminución en la presión producirá un menor punto de ebullición e incrementará el punto de fusión.

La regla de las fases nos dice que cuando solo hay una fase en un sistema de un componente (por ej. agua pura) la varianza (grados de libertad) de este sistema es 2, por lo cual tanto la presión como la temperatura pueden alternarse independientemente. Tal es el caso de los campos de una sola fase delineados en la fig. 1.8, cuando interviene una segunda fase, la varianza se reduce a 1, y corresponde a las curvas bifásicas de equilibrio que delimitan los campos de la figura. En presencia de una tercera fase la varianza se reduce a 0, y tanto la presión como la temperatura quedan fijadas. En el diagrama de fases sucede esto en los puntos donde se unen las tres curvas de equilibrio. Cada una de estas intersecciones es un punto triple.

La transformación de un líquido en sólido se conoce como congelación; el proceso inverso se denomina fusión. **El punto de fusión** de un sólido o el **punto de congelación** de un líquido es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio. El punto de fusión (o congelación) normal de una sustancia es la temperatura a la cual se funde (o se congela) a 1 bar de presión.

El equilibrio líquido-sólido más común ocurre entre el agua y el hielo. A 0°C y 1 atm de presión el equilibrio dinámico se representa por:

Hielo ↔ agua

Una demostración práctica de este equilibrio dinámico lo proporciona un vaso de agua con hielo. Cuando los cubos de hielo se derriten para formar agua, parte del agua entre los cubos del hielo se pueden congelar para mantenerlos juntos. Este no es un verdadero equilibrio dinámico; dado que el vaso no se mantiene a 0°C, llegará el momento en que todos los cubos se derritan.

En la figura se identifican otras fases de hielo que se forman a presión elevada.

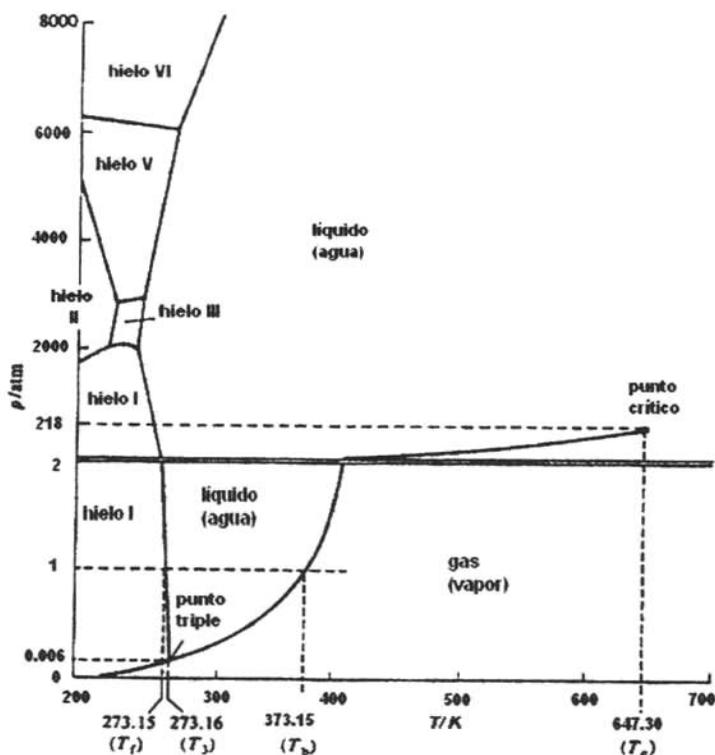


Fig.1.9

Diagrama de fases del agua, donde aparecen los campos de estabilidad de las distintas clases del hielo y del agua líquida. Las presiones se dan en atmósferas.

Las curvas de equilibrio de la fig.1.9 nos suministran información termodinámica sobre las fases por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Esta ecuación establece que en la curva de equilibrio que separa las fases A y B la pendiente de la curva viene dada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta V} \quad [10]$$

donde ΔS es la diferencia entre las entropías molares ($\Delta S = S_B - S_A$) y ΔV la diferencia entre los volúmenes molares ($\Delta V = V_B - V_A$) de las dos fases.

Cuando se conoce la entalpía de una transformación de fase, como sucede en la fusión del hielo I, la ecuación [10] nos informa sobre las necesidades relativas de ambas fases. Así, por ejemplo, al fundirse hielo I hay un aumento de densidad ($\Delta V < 0$), y la pendiente dP/dT de la curva de fusión es negativa, esto es, el punto de la fusión disminuye con la presión (Fig.1.9). Las curvas de fusión de las fases densas del hielo tienen pendientes positivas ($dP/dT > 0$), lo cual indica que todas estas fases disminuyen la densidad al fundirse, como es lo normal.

Esta interpretación de la pendiente de la curva de fusión es válida, en general para las curvas de equilibrio. La fase que se halla al lado de la más alta temperatura de una curva de equilibrio siempre tiene mayor entropía que la situada en la parte de temperatura más baja, y la fase del lado de presión más elevada tiene siempre menor volumen molar. Estas conclusiones se relacionan con la ecuación [10] y la validez de cualquiera de ellas es consecuencia del segundo principio de termodinámica. Ambas conclusiones son ejemplos de la ley de Le Chatelier: cuando se calienta un sistema se promueven las reacciones que absorben calor (con un aumento de la entropía), y cuando un sistema se comprime se promueven las reacciones que tienden a reducir la presión (haciendo disminuir el volumen). En la fig.1.9 pueden encontrarse cambios de fases con diversas relaciones termodinámicas, por ejemplo, en el cambio de fases hielo VI \rightarrow hielo VIII, ΔV es grande y ΔS es pequeño, mientras que en el cambio VIII \rightarrow VII ΔS es grande y ΔV es prácticamente nulo. Estas relaciones se reflejan en las pendientes de las respectivas curvas de equilibrio.

HIELO

La estructura del hielo ordinario (hielo I), se ha determinado por difracción de rayos X. Cada molécula de agua está rodeada tetrahédricamente por cuatro moléculas de agua, y la distancia O-O es 276 pm.

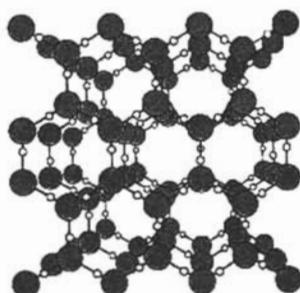


Fig.1.10

El hielo está constituido por moléculas de agua que se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno en una estructura relativamente abierta. Cada átomo de O está rodeado tetrahédricamente por cuatro átomos de H, dos de los cuales están enlazados al O por un enlace σ , y los otros dos están unidos al O por enlace de hidrógeno.

El hielo es un sólido cristalino que posee un ordenamiento estricto y regular, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas. En el hielo cada átomo de O está rodeado de cuatro átomos de H. Dos de esos átomos de H están enlazados al átomo de O mediante enlaces σ . Los otros dos pertenecen a las moléculas de H_2O vecinas y se unen al átomo de O por enlaces de hidrógeno.

Por consiguiente, la estructura del hielo (ver figura 1.10) es una red abierta de moléculas de H₂O unidas por enlaces de hidrógeno. Algunos de los enlaces de hidrógeno se rompen al fundirse el sólido, con lo que las moléculas quedan empaquetadas menos uniformemente pero más densamente. La estructura hueca de la red del hielo comparada con la del líquido explica por qué tiene menor densidad que el agua líquida (0,92 g/cm³ y 1,00 g/cm³, respectivamente, a 0°C)

La estructura tridimensional tan ordenada del hielo evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas. En el punto de fusión, varias moléculas de agua tienen suficiente energía cinética para liberarse de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional, las cuales se rompen en pequeños conglomerados. Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo. Puesto que densidad = masa/volumen, la densidad del agua es mayor que la del hielo. Con más calentamiento, más moléculas de agua se liberan de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, de modo que la densidad del agua tiende a aumentar con el incremento en la temperatura justo por arriba del punto de fusión.

Por supuesto que, al mismo tiempo, el agua se expande al ser calentada y, por consiguiente su densidad disminuye. Estos dos procesos, el atrapamiento de moléculas de agua libres en cavidades y la expansión térmica, actúan en sentido opuesto. De 0°C a 4°C predomina el atrapamiento y el agua se vuelve progresivamente más densa. Por arriba de 4°C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con el aumento de la temperatura. En términos generales se puede considerar que el congelamiento se produce por un mayor ordenamiento de las moléculas y trae consigo una reducción de la entropía del sistema líquido.

Por otra parte, el descongelamiento se lleva a cabo por la destrucción de los cristales para producir una estructura más densa y una pequeña cantidad de agua libre. Por medio de los valores de su calor de fusión se ha estimado que, cuando el hielo se derrite y produce agua líquida a 0°C, sólo se rompen 10% de los puentes de hidrógeno. Una diferencia muy importante entre el agua y el hielo es su conductividad térmica: el hielo es más conductor ya que tiene un valor de $2\,240\text{ J/m} \cdot \text{s K}$ ($5.3\text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{°C}$), que es cuatro veces el del agua.

La estructura abierta del hielo ordinario (hielo I) se torna inestable bajo presión, y se originan diversas estructuras más densas, por ejemplo, el hielo II. (Fig.1.12)

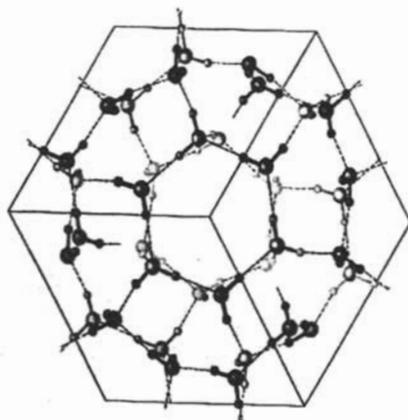
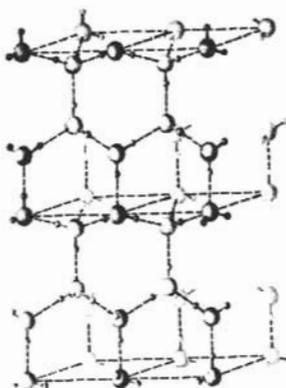


Fig.1.11

Estructura del hielo II, vista en la dirección de un eje hexagonal. Cada molécula de agua tiene otras cuatro más próximas (a unos 2.8 \AA) a las cuales está unida por enlaces curvos de hidrógeno, y otra molécula algo menos cercana, a 3.24 \AA .

En las fases densas cada molécula de agua establece enlaces de hidrógeno con cuatro de las moléculas próximas, pero (con excepción del hielo VII y del VIII) estas moléculas se hallan en los vértices de un tetrahedro que está considerablemente deformado respecto a la configuración general del hielo I. Tal distorsión permite que a cada molécula se aproximen otras moléculas casi tanto como las cuatro inmediatas enlazadas con aquella, con lo cual aumenta la densidad del empaquetamiento molecular. La deformación del tetrahedro ideal se produce por la curvatura de los enlaces de hidrógeno, lo que requiere una energía adicional, por lo cual estas formas densas del hielo son más inestables a bajas presiones que el hielo I. Bajo una presión elevada, el exceso de energía se compensa con el trabajo realizado al comprimir el hielo I para que se transforme en otras formas más densas, con lo cual se estabiliza. La energía necesaria se compensa en parte por el aumento de la atracción de Van der Waals en las fases más densas, consecuencia del general acortamiento de las distancias interatómicas.

Una diferencia importante entre las estructuras del hielo en las figuras 1.10 y 1.11 es que en el hielo II cada molécula de agua está obligada a mantener una orientación definida en el cristal, mientras que el hielo I puede asumir cualquiera de las seis orientaciones que permite la formación de los enlaces de hidrógeno entre ellas y sus cuatro vecinas. Este tipo de aleatoriedad o desorden en las orientaciones de la molécula de agua en el hielo I contribuye con $3,37 \text{ Jgrado}^{-1}\text{mol}^{-1}$ a la entropía del cristal.

**Fig.1.12**

Estructura esquemática de una porción de un cristal de hielo. Los enlaces de hidrógeno y la estructura abierta, dan lugar a su baja densidad.

Esta estructura, en la que cada molécula está únicamente rodeada por otras cuatro inmediatas, es muy abierta, por lo que el hielo es una sustancia con una densidad anormalmente pequeña. Cuando el hielo se funde, ésta estructura tetrahédrica se destruye en parte y las moléculas de agua se empaquetan más compactamente, lo cual explica que el agua tenga una mayor densidad que el hielo.

La entropía del desorden del hielo se observa directamente en la transición del hielo II \rightarrow hielo I, durante la cual se ha observado un aumento de entropía de $3.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Las orientaciones de las moléculas de agua están desordenadas en las formas de hielo I, III, V, VI y VII, mientras que en las formas II, VIII y IX están ordenadas. Es posible que el estado de orden o de desorden de las moléculas ejerza gran influencia sobre muchas de las propiedades de las fases del hielo.

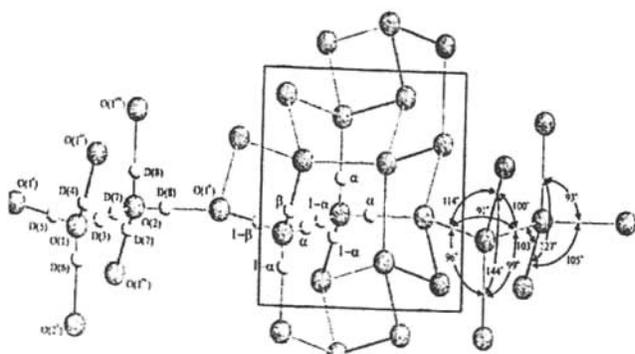
Los hielos III, V y VI tienen estructuras parecidas a la del hielo II: cada molécula de agua forma cuatro enlaces curvados de hidrógeno y tiene además otras moléculas de agua más cercanas a ella que las inmediatas del hielo I, las cuales están a 4.51 Å. El hielo Ic, algo más estable que el I a cualquier temperatura y presión, es el análogo cúbico de éste último; en él los átomos de oxígeno están en posiciones como las que ocupan los átomos de carbono en el diamante. El hielo VII (con hidrógenos desordenados) y el hielo VIII (en el que están ordenados) presentan una estructura de dos armazones de hielo Ic con enlaces de hidrógeno mutuamente interpenetradas. Ambas armazones están sólidamente encajadas y las fuerzas de repulsión de Van der Waals entre los átomos aumentan las longitudes de los enlaces de hidrógeno hasta 2,95 Å.

El hielo IX es la forma ordenada del hielo III cuando la temperatura es baja y tiene los hidrógenos ordenados [1]. En la tabla siguiente se dan la densidad y algunas otras propiedades de las distintas formas de hielo.

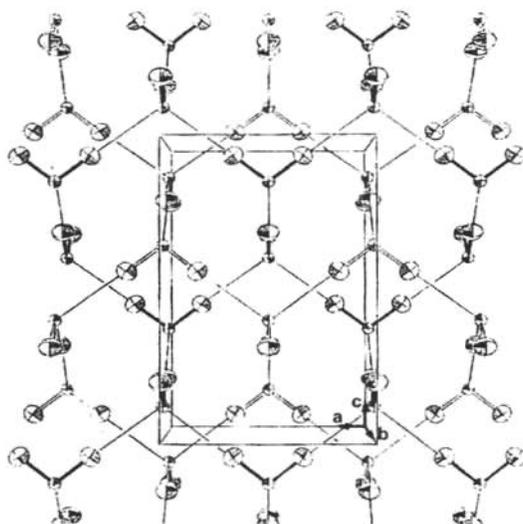
Forma	Densidad 1 atm, 110°K	H - H° 1 atm, 0°C	Longitud media* del enlace H 1 atm, 110°K
I	0.94 gcm ⁻³	0.00 kJ mol ⁻¹	2.75 Å
Ic	0.94	0.08	2.75
II	1.18	0.04	2.80
III	1.15	1.00	2.78
IX	1.16	0.40	2.77
V	1.23	1.30	2.80
VI	1.31	1.72	2.81
VII	1.50	3.85	2.95
VIII	1.50	2.76	2.95
H ₂ O(l)	1.00 (0°C)	6.02	2.84 (0°C)

* Los valores a 0°C son 0.01 Å mayores

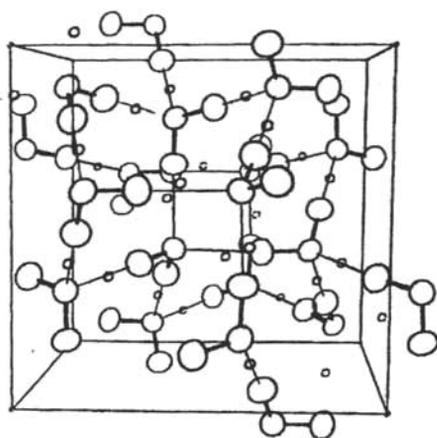
Por tanto, debido a la variedad de modificaciones en estado sólido del agua, es importante valorar la contribución de nuevas teorías para predecir el comportamiento termodinámico de este fluido tan especial, bajo diferentes condiciones *P-V-T*.



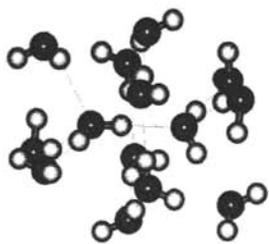
Hielo III



Hielo VIII



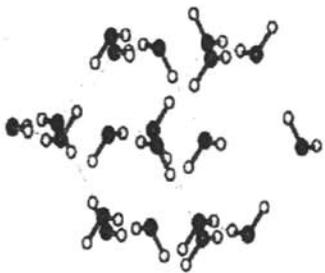
Hielo IX



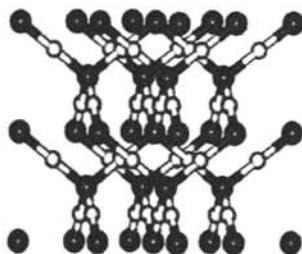
Hielo IV



Hielo VI



Hielo VII



Hielo X



Hielo XII

CAPITULO 2

ECUACIONES DE ESTADO Y FUNCIONES TERMODINÁMICAS DEL AGUA

CAPITULO 2.

Ecuaciones de estado y funciones termodinámicas del agua.

La porción del universo que se escoge para la consideración termodinámica se denomina **sistema**; éste consiste en una cantidad definida (o cantidades) de una sustancia específica. Dentro de la química, los sistemas por lo general incluyen las sustancias que están implicadas en los cambios físicos y químicos. Un sistema puede ser **homogéneo**, esto es, completamente uniforme en su interior y sus propiedades intensivas son uniformes en todo él, como un gas o una mezcla de gases (puesto que los gases son totalmente miscibles entre sí), o un líquido o sólido puros, o una disolución sólida o líquida. Cuando un sistema no es completamente uniforme en su interior, se dice que es **heterogéneo**; consta entonces de dos o más fases. Una **fase** es un sistema homogéneo. Es una parte de un sistema uniforme en todo lo que se refiere a su composición química y propiedades físicas, que está separada de otras partes homogéneas del sistema, que están separadas entre sí por superficies límites definidas. Un sistema formado por un líquido y su vapor, o por dos líquidos no miscibles (o miscibles parcialmente), o por dos o más sólidos, que no forman una disolución sólida homogénea, son ejemplos de sistemas heterogéneos. Hay, desde luego, otras numerosas clases de sistemas heterogéneos como saben quienes han estudiado el equilibrio químico y la regla de las fases.

Hay tres tipos de sistemas. Un **sistema abierto** puede intercambiar masa y energía, generalmente en forma de calor, con sus alrededores. Por ejemplo, la figura 2.1 (a) muestra un sistema abierto formado por una cantidad de agua en un recipiente abierto. Si se cierra el recipiente como se muestra en la figura 2.1 (b), de tal manera que el vapor de agua no se escape o condense en el recipiente, se crea un **sistema cerrado**, el cual permite la transferencia de energía (calor) pero no de masa. Al colocar el agua en un

recipiente totalmente aislado, es posible construir un *sistema aislado*, que impide la transferencia de masa o energía, como se muestra en la figura 2.1 (c).

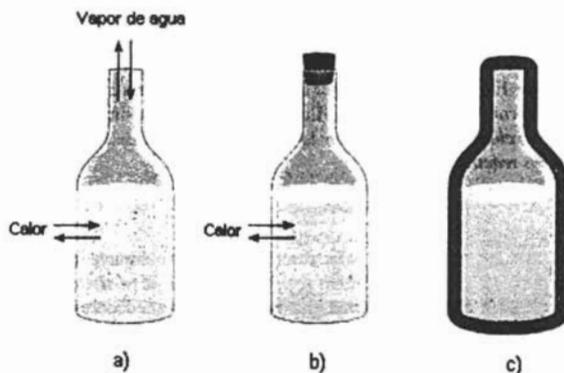


Figura 2.1

Ecuación de estado

Una ecuación de estado es una ley funcional que conecta varias propiedades termodinámicas de estado, las cuales pueden ser definidas y medidas sólo en el equilibrio. Una propiedad de estado es una cantidad física (temperatura, presión, potencial químico, viscosidad, índice de refracción, composición química, etc.) que especifica una propiedad macroscópica tan única como posible. En termodinámica las ecuaciones de estado pueden ser determinadas empíricamente, pero frecuentemente coinciden con resultados experimentales sólo dentro de un muy restringido rango de valores de las variables de estado [11].

Una ecuación de estado es una relación matemática entre variables extensivas y/o intensivas, que nos ayuda a especificar el estado termodinámico de un sistema. Entendiendo por estado termodinámico aquel en el cual las propiedades termodinámicas del sistema pueden ser definidas o cambiadas por efectos de intercambio de masa o energía.

Una variable de estado es una propiedad termodinámica que puede variar con respecto al tiempo, generalmente se distinguen dos categorías de propiedades de estado: **cantidades extensivas y cantidades intensivas**. Las propiedades termodinámicas extensivas son cantidades proporcionales a la cantidad de materia en un sistema: volumen, energía total, masa, total, energía libre, entalpía, entropía. Por ejemplo, si se duplica la cantidad de materia, la cantidad de calor necesaria para verificar el mismo cambio de estado será también el doble, y la entropía aumentará evidentemente en igual proporción. Otra consecuencia de que la entropía sea una propiedad extensiva es que cuando un sistema está formado por varias partes, el cambio total de entropía es la suma de los cambios de entropía de las porciones individuales; para sistemas heterogéneos las propiedades extensivas del sistema total están compuestas aditivamente por las correspondientes propiedades de las fases individuales. Las propiedades termodinámicas intensivas son características de la sustancia existente y son independientes de la cantidad de materia, se miden en cualquier punto del sistema y cada una tiene un valor uniforme en cualquier punto de un sistema en equilibrio y no son aditivas para las fases que comprende el sistema, entre ellas podemos mencionar: Densidad, presión, temperatura, índice de refracción, viscosidad, tensión superficial, coeficiente de Joule-Thomson, etc. Debido a que la temperatura y la presión son propiedades intensivas, es por ello que se usan frecuentemente como variables para describir el estado termodinámico.

Es interesante observar que una propiedad extensiva puede convertirse en una propiedad intensiva al precisar la cantidad unidad de la sustancia a que se refiere. Así, la

masa y el volumen son extensivas, pero la densidad y el volumen específico, esto es, la masa por unidad de volumen y el volumen por unidad de masa, respectivamente, son propiedades intensivas de la sustancia o sistema. Similarmente, la capacidad calorífica, es una propiedad extensiva, pero el calor específico lo es intensiva.

Las propiedades de un sistema en equilibrio termodinámico dependen solamente del estado, y no de la historia anterior del sistema. Si no sucediera así, las propiedades no tendrían significación, ya que vendrían determinadas no solo por la temperatura y la presión actuales, sino también por la temperatura y presión que el sistema pueda haber tenido en el pasado, lo que no es, evidentemente el caso. Se deduce por tanto, como consecuencia de esto, que la variación en cualquier propiedad debida a una variación en el estado termodinámico (equilibrio) depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido en el transcurso del cambio.

Para un sistema homogéneo una ecuación de estado se define como una relación matemática que expresan los parámetros intensivos en términos de los parámetros extensivos [12]. Si el sistema es heterogéneo, cada fase tendrá su propia ecuación de estado [13].

El estado termodinámico de un sistema homogéneo compuesto de n moles de una sustancia pura depende de la presión P , volumen V , temperatura T y composición, sin embargo es posible elegir cual variable será la función de las otras tres mediante lo que llamamos ecuación de estado: $V = f(P, T, n)$ donde la función f depende de la naturaleza del sistema; la función f para el agua líquida difiere de la función f para el hielo o la f para el benceno líquido. Las leyes de la termodinámica son generales y no pueden usarse para deducir ecuaciones de estado de sistemas particulares. Las ecuaciones de estado deben determinarse experimentalmente.

Es demasiado optimista esperar que una única y simple expresión de cuenta del comportamiento P, V, T de todos los sistemas. Conocer una única ecuación de estado no implica el conocimiento completo de las propiedades termodinámicas de un sistema. El conocimiento de la totalidad de las ecuaciones de estado de un sistema es equivalente a conocer su ecuación fundamental, y por consiguiente es termodinámicamente completo. El valor práctico de los resultados de la termodinámica resulta frecuentemente muy mejorado cuando se dispone de una ecuación de estado que relacione la presión, volumen y temperatura del sistema. No se conoce ninguna relación satisfactoria de éste tipo para líquidos y sólidos [16], aunque para sistemas gaseosos se han propuesto ciertas ecuaciones de estado relativamente sencillas.

Cuando se derivan ecuaciones que dan la dependencia de las funciones de estado: energía interna U , entropía S , entalpía H , energía de Gibbs G y energía de Helmholtz A ; en términos de las variables de medición experimental P , V y T , reciben el nombre de ecuaciones termodinámicas de estado [14]. A continuación se indican algunas relaciones termodinámicas importantes:

- Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica para un sistema de composición constante, se definen como:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - PdV & \text{donde} & & U &= U(S, V) & \text{Energía interna} \\
 dH &= TdS + VdP & \text{donde} & & H &= H(S, P) & \text{Entalpía} \\
 dG &= VdP - SdT & \text{donde} & & G &= G(P, T) & \text{Energía de Gibbs} \\
 dA &= -PdV - SdT & \text{donde} & & A &= A(V, T) & \text{Energía de Helmholtz}
 \end{aligned}$$

Entalpía: La propiedad termodinámica extensiva $U+PV$, al igual que la energía U , dependen únicamente del estado termodinámico. $U+VP$ se denomina *contenido calorífico* (usualmente *entalpía*) y se representa por el símbolo H , esto es por definición: $H = U+PV$. Puesto que U, P, V son funciones de estado, H también lo es.

Energía libre de Gibbs. A fin de determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa, se utiliza la energía libre de Gibbs (G) o solo energía libre: $G = H - TS$. La energía libre es la *energía disponible para realizar trabajo*. Así, si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), la reacción es espontánea sin importar lo que ocurra en el resto del universo.

Es posible resumir las condiciones para la espontaneidad y el equilibrio a temperatura y presión constantes en términos de ΔG como sigue:

$\Delta G < 0$ la reacción es espontánea en la dirección directa.

$\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.

$\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio. No hay un cambio neto.

Función de Helmholtz. Si empleamos propiedades específicas y las definimos con letras minúsculas tendremos lo siguiente: la **función de Helmholtz** específica f (en honor del fisiólogo y físico alemán Ludwig Ferdinand von Helmholtz 1821-1894) es un potencial termodinámico cuyas variables independientes son el Volumen específico y la Temperatura: $df = -Pdv - sdT$, pero si cambiamos las variables naturales a Presión y Temperatura, tendremos las variables experimentales usadas en el equilibrio de fases, y la ecuación fundamental para la energía libre de Gibbs específica g : $dg = v dP - sdT$.

- Dependencia de la energía de Gibbs respecto a la Presión y Temperatura, considerando la ecuación fundamental anterior:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$

- Dependencia de la energía de Helmholtz respecto al Volumen y Temperatura, considerando la ecuación fundamental anterior:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -P \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s$$

La energía de Helmholtz es una ecuación fundamental con dos variables independientes, densidad ρ y temperatura T . Es conveniente separar la función de Helmholtz f en una parte, la cual describe el comportamiento hipotético de los gases ideales, dados los valores de temperatura y densidad, y una segunda parte, la cual describe el comportamiento de los fluidos reales, como sigue:

$$f(\rho, T) = f^o(\rho, T) + f'(\rho, T)$$

La parte del gas ideal $f^o(\rho, T)$, es obtenida de una fórmula de integración de capacidad calorífica isocórica del gas ideal C_v^o

$$\frac{f(\delta, \tau)}{RT} = \frac{f^o(\delta, \tau)}{RT} + \frac{f'(\delta, \tau)}{RT},$$

o el equivalente

$$\Phi(\delta, \tau) = \Phi^o(\delta, \tau) + \Phi'(\delta, \tau)$$

Donde:

δ - densidad reducida

τ - inverso de la temperatura reducida

Φ - energía de Helmholtz adimensional [$\Phi = f/(RT)$]

La función de Helmholtz completa puede ser escrita como

$$\frac{f(\delta, \tau)}{RT} = \frac{f^o(\delta, \tau)}{RT} + \frac{f'(\delta, \tau)}{RT} \quad (7.1)$$

donde $\tau = T_c / T$, $\delta = \rho / \rho_c$.

Las **funciones o propiedades termodinámicas** son: presión, volumen, temperatura, densidad, masa, energía interna, entalpía, entropía, calor específico a volumen constante o a presión constante, coeficiente de Joule-Thomson, función de Helmholtz y función de Gibbs entre otras. Pero de estas solo cuatro de ellas se pueden medir directamente o ser determinadas experimentalmente: presión P , volumen V , temperatura T y composición N ; las demás se determinan indirectamente a partir de relaciones termodinámicas como las mencionadas anteriormente.

El agua líquida presenta una gran variedad de comportamientos anómalos, particularmente en la región sobreenfriada. Las características del diagrama de fases del agua, tal como la densidad máxima a 4°C y los mínimos en la compresibilidad isotérmica K_T y el calor específico isobárico C_p son generalmente reconocidos en la estructura del enlace de hidrógeno, el cual a bajas temperaturas produce un comportamiento anómalo en el cual la energía interna, entropía y densidad decrecen con la disminución de temperatura. [28]

El agua es una sustancia que puede formar más fases sólidas (conocidas como hielos) que cualquier otro compuesto bajo condiciones variables de presión y temperatura [1, 2,15]. En el diagrama de fase del agua P - T se pueden apreciar donde se encuentran los dominios de estabilidad termodinámica de agua líquida y también de sus fases sólidas estables (hielos Ih, II, III, V, VI, y hielo VII el cual se encuentra entre 21,000 y 200,000 bar aprox.). El tener tantas fases sólidas hace necesario el conocimiento de las ecuaciones de estado y se ajusten a datos experimentales.

El estudio termodinámico de agua a través de sus ecuaciones de estado y las funciones termodinámicas es de gran importancia, por la gran cantidad de datos experimentales y por el gran interés científico e industrial que este compuesto representa.

Entre las aplicaciones que involucran estudios termodinámicos del agua podemos mencionar las siguientes:

- Compresión de hielo a altas presiones dando origen a mezclas que contienen varias formas cristalinas de hielo y agua en estado metaestable.
- Actualmente se está estudiando nuevas formas de congelar alimentos, donde se incrementa abruptamente la presión para llevar agua a su estado metaestable y luego se baja la presión lo que provoca el repentino congelamiento en dominios de estabilidad cercanos al hielo IV que es alrededor de 7,000 bar aproximadamente.
- Existe una Asociación Internacional que estudia las propiedades del agua llamada: *International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS)*, que realiza varias investigaciones, entre las cuales está la relacionada con la eficiencia de las maquinas térmicas modernas, que operan a presiones y temperaturas muy elevadas, por lo que continuamente está reportando resultados para el agua y el vapor para conocer el comportamiento del agua a tales condiciones así como sus propiedades termodinámicas.
Proporciona formulaciones internacionalmente aceptadas para las propiedades del vapor, del agua y soluciones acuosas seleccionadas para aplicaciones científicas e industriales.
Los miembros de la IAPWS son: Canadá, República Checa, Dinamarca, Alemania, Francia, Japón, Rusia, Reino Unido, y los Estados Unidos de América; los miembros asociados son Argentina e Italia [34].
- Otra aplicación esta relacionada con los equilibrios de fusión de materiales sólidos, estos equilibrios se pueden correlacionar si se disponen de datos experimentales *presión-temperatura* con las ecuaciones para las líneas de transición sólido-líquido.

ECUACIONES DE ESTADO DEL AGUA

La importancia de estudiar las ecuaciones de estado para el agua por encima del punto crítico implica primeramente conocer si dan resultados congruentes con los experimentales y también hasta donde se pueden aplicar las ecuaciones dentro del dominio de estabilidad del agua, el cual es muy amplio, así como examinar el conocer el comportamiento del agua en dominios de estabilidad de los hielos, debido a las aplicaciones.

En 1984 la Asamblea General de la *International Association for the Properties of Steam (IAPS)* aprobó una formulación para algunas propiedades termodinámicas del agua como presión de vapor, densidad, entalpía y entropía [22], basándose en los últimos datos experimentales reportados y la recomendación internacional más recientes de valores de los parámetros críticos. Estas ecuaciones incluyen una ecuación de estado para el agua líquida llamada IAPS-84, cuyo rango de validez para el equilibrio liquido-vapor corresponde a $273.16 \leq T(K) \leq 647.14$; estas formulaciones emplean una ecuación fundamental para la función de Helmholtz adimensional en términos de temperatura y densidad reducidos.

La escala de temperatura termodinámica (en Kelvin) debe ser considerada para aplicaciones en un alto nivel de exactitud. Las formulaciones que son usadas hoy en día, son usualmente basadas ya sea en la *International Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS-68)* la cual fue definida por Barber (1969) y Preston-Thomas (1976) o por la *International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)* la cual fue definida por Preston-Thomas (1990).

La constante universal de los gases (estándar) aceptada internacionalmente es

$$R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A fin de representar las propiedades termodinámicas para el agua sobre un amplio rango de temperatura y presión que no es cubierto por ecuaciones de estado existentes, en 1989 A. Saul y W. Wagner [23] desarrollaron una nueva ecuación fundamental de estado para el agua retomando nuevamente la función de Helmholtz. Esta función fue la adecuada para la siguiente clase de datos experimentales:

- a) datos $p\rho T$
- b) propiedades termodinámicas de la curva de saturación
- c) velocidad del sonido ω
- d) capacidad calorífica isobárica c_p
- e) capacidad calorífica isocórica c_v ,
- f) diferencias de energía interna u
- g) diferencias de entalpía h
- h) Coeficiente de Joule-Thomson μ
- i) coeficientes isotérmicos δ_T .

Por otro lado, Nagomov y Chizhov [24] en 1990 y Chizhov [25] en 1993 estudiaron las propiedades termodinámicas de agua y hielos Ih, III, V y VI hasta aproximadamente 10, 000 bar, y propusieron una ecuación de estado para el agua considerando el volumen específico como función de las variables independientes presión y temperatura. Otra ecuación de estado encontrada para la energía de Helmholtz fue presentada por Pitzer y Sterner [26] en 1994, la ecuación cubre temperaturas hasta 2000 K y presiones superiores a 100,000 bar. Otras ecuaciones al respecto como la de Halbach y Chatterjee han sido presentadas [27-29]. Estas ecuaciones de estado, se recomiendan de acuerdo a diferentes rangos de temperatura y presión y se analizan con respecto a los datos experimentales disponibles.

Entre todas las ecuaciones de estado propuestas para el agua, se presentan las siguientes cuatro por ser las más recomendadas y cubrir rango de parámetros más amplios:

1) Ecuación de Saul y Wagner [23]

(Válida para temperaturas 252-1273 K y presiones hasta 250,000 bar)

$$P(\delta, \tau) = \rho RT \left(1 + \delta \frac{\partial \Phi^r}{\partial \delta} \right), \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_c}, \quad \tau = \frac{T_c}{T}$$

2) Ecuación de Chizhov y Nagornov [24,25]

(Válida hasta 10,000 bar)

$$V(P, T) = V_0 \exp \left\{ - \int_{P_0}^P \beta_T(P, T) dP + \int_{T_0}^T \alpha_T(P, \tau) d\tau \right\},$$

Donde: V - volumen, P - presión, T - temperatura, β_T - coeficiente de compresibilidad isotérmica y α_T - coeficiente de expansión térmica.

3) Ecuación propuesta por Pitzer y Sterner [26]

(Válida para temperatura hasta 2,000 K y para presión mayor de 100,000 bar)

$$\frac{P}{RT} = \rho + C_1 \rho^2 - \rho^2 \left[\frac{(C_3 + 2C_4 \rho + 3C_5 \rho^2 + 4C_6 \rho^3)}{(C_2 + C_3 \rho + C_4 \rho^2 + C_5 \rho^3 + C_6 \rho^4)^2} \right] + C_7 \rho^2 \exp(-C_8 \rho) + C_9 \rho^2 \exp(-C_{10} \rho)$$

Donde C_1, \dots, C_{10} son coeficientes ajustables, ρ es densidad, P es presión, R es constante del gas ideal y T es temperatura.

4) Ecuación Halbach y Chatterjee [27]

(Válida para temperatura $375.15 \leq T \text{ (K)} \leq 1273.15$ y presión $100 \leq P \leq 200,000 \text{ bar}$)

$$P = \frac{R \cdot T}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V} \cdot (\bar{V} + b) \cdot \sqrt{T}},$$

Donde R es constante, a y b son funciones de temperatura T , y \bar{V} es el volumen molar.

Estas cuatro ecuaciones de estado son las que se reportan con mayor consistencia experimental de agua, y se llegó a la conclusión de que la ecuación fundamental de 58 coeficientes de Saul y Wagner [23] es la mejor, debido a que cubre los intervalos de temperatura y presión más amplios entre las ecuaciones empleadas y permite calcular todas las funciones termodinámicas necesarias como: densidad, capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica, etc. Además de que, Tchijov [30] demostró recientemente que la ecuación de Saul y Wagner es la mejor en el área estable y metaestable del agua a altas presiones a diferencia de las otras ecuaciones.

Para el cálculo de las funciones termodinámicas del agua [31-33] empleando la ecuación de estado propuesta por Saul y Wagner [23] en la línea de transición de fase, se requiere primeramente los datos presión-temperatura, los cuales pueden calcularse directamente con las Ecuaciones propuestas para las líneas de transición hielo-agua, que a continuación se indican.

Ecuaciones para las líneas de transición hielo-agua

Ecuación de Simón

Una de las anomalías del agua es la variedad de modificaciones en estado sólido. Existen datos experimentales de fusión-presión para las especies: hielo I, hielo III, hielo V, hielo VII a lo largo del límite de fases sólido-líquido. No hay un juego de ecuaciones que permitan los cálculos de la presión de fusión para el límite de fases completo cubierto por datos experimentales. Hay solo ecuaciones de correlación desarrolladas para la parte de la curva de fusión donde el hielo VII coexiste con el líquido.

Para describir las ecuaciones de las líneas de transiciones de fase sólido-líquido se ha utilizado con gran éxito la ecuación empírica propuesta por Simón y Glatzel en 1929, llamada **ecuación de Simón [34]**. Esta ecuación presenta la dependencia de la presión con la temperatura de fusión y se recomienda para calcular las líneas de equilibrio del diagrama de fases del agua: hielo Ih-agua, hielo III-agua, hielo V-agua, y hielo VI-agua:

La ecuación de Simón

$$\frac{P_m}{P_t} = 1 + a \left[1 - \left(\frac{T}{T_t} \right)^c \right]$$

es caracterizada por su simplicidad, la temperatura puede ser obtenida directamente para una presión dada y es muy conveniente para propósitos de extrapolación.

P_m y T son la presión y temperatura de fusión, P_t y T_t son coordenadas fijas generalmente, las del punto triple correspondiente, y a y c son constantes.

Los datos de los puntos triples correspondientes de hielos son reportados en varios libros y artículos [19-21,34].

La ecuación de Simón solo puede ser aplicada para sustancias con curvas ascendentes de fusión y es ampliamente usada para la representación y extrapolación de

datos experimentales, incluso también puede emplearse como ecuación de correlación para el hielo VII [34].

Ecuación de Wagner-Saul-Pruß

A fin de definir el límite de fases entre la fase sólida (hielo) y la fase fluida (líquido o gas) del agua en las coordenadas de temperatura y presión, la correlación de ecuaciones para la presión a lo largo de la curva de fusión de las varias modificaciones del hielo, fueron presentadas en 1994 por Wagner, Saul y Pruß [34]. Ellos propusieron otras ecuaciones empíricas para calcular las presiones de fusión de los hielos I, III, V, VI y VII, que cubren el rango de temperatura de 273.16 a 715 K y el rango de presión de 0.000611657 MPa hasta 20,000 MPa. Las cinco ecuaciones para la presión de fusión de las fases del hielo que solo contienen uno de los tres coeficientes ajustados, cubren el rango de presión desde el punto triple "normal" hasta 20 000 MPa. Todas estas ecuaciones forman la base de las curvas de fusión para el agua.

Dado que las ecuaciones presentadas por Wagner, Saul y Pruß son respaldadas por la IAPWS y se consideran de mayor confiabilidad, estas fueron usadas para obtener los datos presión de fusión contra temperatura, usados en esta tesis y son los calculados según las siguientes ecuaciones por considerarse el estándar internacional.

Ecuaciones de equilibrio de fusión para agua –hielo [34]

Nomenclatura

Cantidades termodinámicas:

P = presión

T = temperatura

$\theta = T_m/T_c$ (temperatura reducida)

$\pi = p_m/p_c$ (presión reducida)

Subíndices

- m** denota un valor en la curva de fusión
c denota una cantidad usada para obtener variables críticas
t denota un valor en el punto triple

Nota: T denota Temperatura absoluta en la Escala Internacional de Temperatura de 1990.

- 1) **Presión de fusión del hielo I** (intervalo de temperatura desde 273.16 hasta 251.165 K)

$$\pi = 1 - 0.626000 \times 10^6 (1 - \theta^{-3}) + 0.197135 \times 10^6 (1 - \theta^{21.2}) \quad (1)$$

con $T_i = 273.16 \text{ K}$ y $p_i = 0.000611657 \text{ MPa}$.

- 2) **Presión de fusión del hielo III** (intervalo de temperatura desde 251.165 hasta 256.164 K)

$$\pi = 1 - 0.295252 (1 - \theta^{60}) \quad (2)$$

con $T_i = 251.165 \text{ K}$ y $p_i = 209.9 \text{ MPa}$.

- 3) **Presión de fusión del hielo V** (intervalo de temperatura desde 256.164 hasta 273.31 K)

$$\pi = 1 - 1.18721 (1 - \theta^8) \quad (3)$$

con $T_i = 256.164 \text{ K}$ y $p_i = 350.1 \text{ MPa}$

- 4) **Presión de fusión del hielo VI** (intervalo de temperatura desde 273.31 hasta 355 K)

$$\pi = 1 - 1.07476 (1 - \theta^{4.6}) \quad (4)$$

con $T_i = 273.31 \text{ K}$ y $p_i = 632.4 \text{ MPa}$

5) **Presión de fusión del hielo VII** (intervalo de temperatura desde 355 hasta 715 K)

$$\ln \pi = 0.173683 \times 10^1 (1 - \theta^{-1}) - 0.544606 \times 10^{-1} (1 - \theta^5) + 0.806106 \times 10^{-7} (1 - \theta^{22}) \quad (5)$$

con $T_t = 355 \text{ K}$ y $p_t = 2216 \text{ MPa}$.

$$\pi = \frac{P_m}{P_t} = \frac{\text{Presión de la curva de fusión}}{\text{Presión en el punto triple}}$$

$$\theta = \frac{T_m}{T_t} = \frac{\text{Temperatura de fusión}}{\text{Temperatura en el punto triple}}$$

NOTA. La temperatura superior del intervalo de la ecuación (5) corresponde a la temperatura más alta para la que existen las medidas y no para el fin de la curva de fusión del hielo VIII.

Las ecuaciones (1) a la (5) se ajustan a los valores experimentales T_t y p_t de los puntos triples dados en la tabla 1.1.

Tabla 2.1. Valores para los puntos triples de las fases sólidas que coexisten con la líquida. [34]

Fases coexistiendo	T_t / K	p_t / MPa
hielo Ih - agua - vapor	273.16	6.12×10^{-4}
hielo I - hielo III - líquido	251.165	209.9
hielo III - hielo V - líquido	256.164	350.1
hielo V - hielo VI - líquido	273.31	632.4
hielo VI - hielo VII - líquido	355	2216

Rango de validez de las ecuaciones

La IAPWS presentó la validez de las ecuaciones para cada línea de saturación. Las ecuaciones (1) a la (4) son válidas para el rango completo del equilibrio sólido-líquido. La ecuación (5) sólo encima de los rangos de equilibrio sólido-líquido.

Estimación de incertidumbre

La estimación de incertidumbre para la presión de fusión calculada de las ecuaciones (1) a la (5) es listada en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Estimación de incertidumbre de la presión calculada.

Ecuación	Equilibrio	Porcentaje de incertidumbre
(1)	hielo I - líquido	$\leq \pm 3$
(2)	hielo III - líquido	$\leq \pm 3$
(3)	hielo V - líquido	$\leq \pm 3$
(4)	hielo VI - líquido	$\leq \pm 3$
(5)	hielo VII - líquido	$\leq \pm 7$

Ecuaciones de estado de hielos: I, II, III, V, VI y VII.

Para el estudio de las propiedades termodinámicas y equilibrios de fusión de los hielos, se requieren las ecuaciones de estado de los hielos, las cuales se reportan para las variables independientes presión y temperatura en la forma: $V_i = V_i(P, T)$, donde el subíndice indica el tipo de hielo en cuestión (hielos I, II, III, V, VI y VII). Los detalles de la derivación de cada una de las ecuaciones anteriores, se encuentran en las referencias [24, 25, 36-38].

Ecuación de estado del hielo Ih

La ecuación puede construirse con los datos de mediciones experimentales del coeficiente de expansividad térmica: $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ y del coeficiente de compresibilidad

isotérmica $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, llegando a la siguiente ecuación:

$$V_i(P, T) = \frac{V_i(P_0, T)}{\left[1 + m\beta_T^0(T)(P - P_0) \right]^{\frac{1}{m}}}$$

Donde:

T = temperatura

P = presión

P_0 = presión inicial

β , m = constantes

Ecuaciones de estado de hielo III, V, VI, II y VII.

Las ecuaciones de estado de hielo III, hielo V y hielo VI pueden ser establecidas nuevamente por integración de la ecuación que relaciona α_T (coeficiente de expansividad térmica) y β_T (coeficiente de compresibilidad isotérmica), a lo largo de una isoterma, adicionando a cada ecuación el valor del volumen específico sobre la curva de equilibrio del respectivo polimorfo el cual consideramos como ΔV y lo llaman el salto del volumen específico durante la transición de fase [25]. En las siguientes ecuaciones P_0 es denotada como la presión de la transición de fase correspondiente a la temperatura T:

1. Ecuación de estado del hielo III:

$$V_{III}(P, T) = [V_{III}(P_0, T) + \Delta V_{I-III}] \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta_{T,III}(P, T) dP\right)$$

2. Ecuación de estado del hielo V:

$$V_V(P, T) = [V_{III}(P_0, T) + \Delta V_{III-V}] \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta_{T,V}(P, T) dP\right)$$

3. Ecuación de estado del hielo VI:

$$V_{VI}(P, T) = [V_V(P_0, T) + \Delta V_{V-VI}] \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta_{T,VI}(P, T) dP\right)$$

4. Ecuación de estado del hielo II:

La derivación es más compleja por tener fronteras comunes con los hielos I, III y V [31].

$$V_{II}(P, T) = V_{II}(P, T_0) \cdot \exp\left[\ln\left(\frac{\rho_{II}(T_0)}{\rho_{II}(T)}\right) \times \left(1.0 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P\right)^{-\eta}\right]$$

5. Ecuación de estado de hielo VII:

En la deducción de la ecuación de estado del hielo VII se tomo como base la curva experimental de fusión de Pistorius [35] y los datos P - V - T experimentales agua-hielo VII reportados por Fei [38] en 1993.

$$V_{VII}(P, T) = V_{VII}(P, 300K) \exp\left\{\left(1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P\right)^{-\eta} \cdot \left[a_0(T - T_0) + \frac{a_1}{2}(T^2 - T_0^2)\right]\right\}$$

Donde:

$$a_0 = -3.9 \cdot 10^{-7}, \quad a_1 = 1.5 \cdot 10^{-6},$$

$$K_{T_0} = 23.9 \pm 0.7,$$

$$K_{T_0}^2 = 4.2 \pm 0.5,$$

α_0 es el coeficiente de expansión térmica a $P = 0$,

η es el parámetro ajustable obtenido del efecto de la presión.

Propiedades termodinámicas del agua

Para calcular las propiedades termodinámicas del agua como presión, densidad, capacidad calorífica, se usará la ecuación de estado de Saul y Wagner [23] por ser considerada el estándar internacional y cubrir rangos de presión y temperatura más amplios. Esta ecuación usa la función de Helmholtz Φ como función de las variables independientes densidad ρ y temperatura T :

$$\Phi = \Phi(\delta, \tau) = \Phi^0(\delta, \tau) + \Phi^r(\delta, \tau)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{y} \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad \text{donde } \rho_c \text{ es la densidad crítica y } T_c \text{ la temperatura crítica}$$

La Φ indica la energía de Helmholtz específica, adimensional [$\Phi = f/(RT)$], Φ^0 representa la parte ideal y Φ^r representa la parte real:

$$\Phi^0 = \ln \delta + a_1^0 + a_2^0 \tau + a_3^0 \ln \tau + \sum_{i=4}^8 a_i^0 \ln(1 - e^{-\tau^i})$$

$$\Phi^r = \sum_{i=1}^9 (a_i \delta^i \tau^i) + \sum_{i=10}^{54} e^{-\delta^i} (a_i \delta^i \tau^i) + (e^{-0.4\delta} - e^{-2\delta}) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^i \tau^i)$$

A continuación se dan las formulas reportadas para el cálculo de las propiedades termodinámicas del agua:

**Parámetros y coeficientes de la ecuación de estado de 58 coeficientes
[23]**

i	γ_i	d_i	t_i	a_i
1		1	0	0.821 637 747 8
2		1	2	-0.254 389 437 9
3		2	0	-0.883 086 864 8 x 10 ⁻¹
4		5	9	-0.890 309 724 8 x 10 ⁻⁶
5		8	0	-0.124 133 335 7 x 10 ⁻⁵
6		11	0	0.289 559 028 6 x 10 ⁻⁸
7		11	12	0.140 361 030 9 x 10 ⁻¹⁰
8		13	7	0.818 394 337 1 x 10 ⁻¹²
9		13	13	-0.239 790 528 7 x 10 ⁻¹²
10	1	1	0	-0.751 974 334 1
11	1	1	1	-0.415 127 858 8
12	1	1	3	-0.103 051 374 0 x 10 ⁻¹
13	1	2	1	-0.164 803 688 8 x 10 ⁻¹
14	1	2	5	-0.468 635 025 1
15	1	3	5	0.356 025 814 2
16	1	4	2	-0.636 465 829 4
17	1	4	3	0.222 748 236 3
18	1	4	5	-0.895 484 993 9 x 10 ⁻¹
19	1	5	6	0.155 768 678 8 x 10 ⁻²
20	1	6	4	0.134 771 908 8 x 10 ⁻²
21	1	7	1	-0.130 135 338 5 x 10 ⁻²
22	1	8	8	0.998 736 867 3 x 10 ⁻⁶
23	1	9	0	0.226 362 947 6 x 10 ⁻³
24	1	11	1	0.289 330 495 0 x 10 ⁻⁵
25	2	1	0	0.199 543 716 9
26	2	1	9	-0.270 776 766 2 x 10 ⁻¹
27	2	1	10	0.184 906 821 6 x 10 ⁻⁴
28	2	1	11	-0.440 239 435 7 x 10 ⁻²
29	2	2	0	-0.854 687 673 7 x 10 ⁻¹
30	2	2	8	0.122 053 857 6
31	2	4	5	-0.256 223 704 1
32	2	5	4	0.255 503 463 6
33	2	6	2	-0.632 320 390 7 x 10 ⁻¹
34	2	6	12	0.335 139 757 5 x 10 ⁻⁴
35	2	7	3	-0.615 283 498 5 x 10 ⁻¹
36	2	7	10	-0.353 304 820 8 x 10 ⁻³
37	2	8	3	0.314 630 925 9 x 10 ⁻¹
38	2	10	2	-0.226 179 598 3 x 10 ⁻²
39	2	10	8	0.186 897 020 0 x 10 ⁻³
40	2	11	0	-0.138 461 455 6 x 10 ⁻²
41	2	11	1	0.271 316 007 3 x 10 ⁻²
42	2	11	3	-0.486 611 853 9 x 10 ⁻²
43	2	11	4	0.375 178 912 9 x 10 ⁻²
44	2	11	6	-0.569 266 937 3 x 10 ⁻³
45	3	2	13	-0.587 641 455 5
46	3	2	14	0.568 783 834 6
47	3	2	15	-0.164 215 819 8
48	3	3	14	0.587 863 588 5
49	3	3	16	-0.284 430 193 1
50	3	4	13	-0.204 919 833 7
51	3	4	26	-0.403 923 371 6 x 10 ⁻²
52	3	5	15	0.545 904 959 4 x 10 ⁻¹
53	3	5	23	-0.891 426 014 6 x 10 ⁻²
54	3	5	25	0.497 441 125 4 x 10 ⁻²
55		1	50	-0.709 318 338 0 x 10 ⁻²
56		2	40	0.171 879 634 2 x 10 ⁻¹
57		3	32	-0.148 265 303 8 x 10 ⁻¹
58		4	26	0.451 729 288 4 x 10 ⁻²

$$T_c = 647.14 \text{ K}, \rho_c = 322 \text{ Kg/m}^3, R = 0.461 518 05 \text{ J/(g K)}$$

Tabla 2.3. Definición de propiedades termodinámicas comunes y su relación con la energía de Helmholtz Φ

Propiedad y definición	Relación con Φ y sus derivadas
Presión $p = -(\partial f / \partial v)_T$	$\frac{p(\delta, \tau)}{\rho RT} = 1 + \delta \Phi_\delta^r$
Derivadas de la presión $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = RT(1 + 2\delta \Phi_\delta^r + \delta^2 \Phi_{\delta\delta}^r)$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = R\rho(1 + \delta \Phi_\delta^r - \delta \tau \Phi_{\delta\tau}^r)$
Coefficiente de fugacidad $\ln(\varphi(T, p)) = \int_0^p \left[\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right] dp_T$	$\ln(\varphi) = \Phi^r + \delta \Phi_\delta^r - \ln(1 + \delta \Phi_\delta^r)$
Entropía $s = -(\partial f / \partial T)_v$	$\frac{s(\delta, \tau)}{R} = \tau(\Phi_\tau^r + \Phi_\tau^r) - (\Phi^r + \Phi^r)$
Energía interna $u = f - T(\partial f / \partial T)_v$	$\frac{u(\delta, \tau)}{RT_c} = \Phi_\tau^r + \Phi_\tau^r$
Capacidad calorífica isocórica $C_v = (\partial u / \partial T)_v$	$\frac{C_v(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2(\Phi_{\tau\tau}^0 + \Phi_{\tau\tau}^r)$
Entalpía $h(T, p) = u + pv$	$\frac{h}{RT} = 1 + \tau(\Phi_\tau^r + \Phi_\tau^r) + \delta \Phi_\delta^r$

Capacidad calorífica isobárica $C_p = (\partial h / \partial T)_p$	$\frac{C_p(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2 (\Phi_{\pi}^0 + \Phi_{\pi}^r) + \frac{(1 + \delta \Phi_{\delta}^r - \delta \tau \Phi_{\alpha}^r)^2}{1 + 2\delta \Phi_{\delta}^r + \delta^2 \Phi_{\delta\delta}^r}$
Energía de Gibbs $g = f - v(\partial f / \partial v)_T$	$\frac{g(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \delta \Phi_{\delta}^r + \Phi^0 + \Phi^r$
Velocidad del sonido $\omega = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s}$	$\frac{\omega^2(\delta, \tau)}{RT} = 1 + 2\delta \Phi_{\delta}^r + \delta^2 \Phi_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta \Phi_{\delta}^r - \delta \tau \Phi_{\alpha}^r)^2}{\tau^2 (\Phi_{\pi}^0 + \Phi_{\pi}^r)}$
Coefficiente de Joule-Thomson $\mu = (\partial T / \partial p)_h$	$\mu(\delta, \tau) R \rho = \frac{-(\delta \Phi_{\delta}^r + \delta^2 \Phi_{\delta\delta}^r + \delta \tau \Phi_{\alpha}^r)}{(1 + \delta \Phi_{\delta}^r - \delta \tau \Phi_{\alpha}^r)^2 - \tau^2 (\Phi_{\pi}^0 + \Phi_{\pi}^r) (1 + 2\delta \Phi_{\delta}^r + \delta^2 \Phi_{\delta\delta}^r)}$

El trabajo de Saul y Wagner [23] indica relaciones para calcular las funciones termodinámicas del agua líquida con excepción de las fórmulas para el coeficiente de expansividad térmica y el coeficiente de compresibilidad térmica, basadas en la función de Helmholtz. Sin embargo para calcular la función de Helmholtz se requiere conocer la densidad y la desconocemos; por lo que primeramente se requiere calcular la densidad con los datos de cualquier par de *Presión-Temperatura* y después calcular la propiedad. Además todas las derivadas se calculan analíticamente y son fórmulas extremadamente grandes [23,30, 39]. Por esta razón para el cálculo de las funciones termodinámicas y la simulación computacional del comportamiento de las ecuaciones de estado se usó un programa escrito en C++, donde se incluyó la ecuación de estado elegida para el agua y sus propiedades termodinámicas. Así como el Método de Newton-Raphson para resolver numéricamente los sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales propuestos.

Nota: Otra opción para calcular las propiedades termodinámicas del agua, es comprar el Software disponible en la página Web de la IAPWS. La desventaja es que no proponen un método para calcular la densidad, la cual es indispensable para emplear estas fórmulas y calcular las propiedades del agua líquida, además de que tales fórmulas no están expresadas completamente en términos de la densidad.

Cálculo de la Densidad del agua

Dada la importancia de esta propiedad y a que se necesita para calcular cualquier propiedad termodinámica del agua líquida, a continuación se hace un breve análisis de ésta y se propone un método número de iteraciones para calcularla.

Una propiedad anómala del agua es su considerable expansión al pasar al estado sólido a diferencia de otras sustancias. A la presión atmosférica, el agua se congela a 0°C y se convierte en hielo. Este comportamiento especial del agua en lo que respecta al aumento de la densidad entre $0^{\circ}\text{C} - 4^{\circ}\text{C}$, y a su disminución por encima de esta

temperatura por dilatación (Tabla 2.4), puede explicarse mediante la asociación de sus moléculas, la cual es determinada en parte por el carácter polar de las mismas y fundamentalmente por el enlace de puentes de hidrógeno; la densidad más baja del hielo está asociada con la estructura abierta requerida para el enlace de hidrógeno. Cuando el hielo se funde, se destruyen algunos enlaces y junto a esto, la estructura abierta asociada con el hielo cambia a un empaquetamiento más denso.

El agua líquida posee una estructura muy dinámica y sus moléculas continuamente interaccionan y forman nuevos puentes de hidrógeno, cuya vida promedio oscila alrededor de los 10^{-11} segundos⁻¹. La diferencia básica entre la estructura física del agua líquida y la del hielo es el grado y duración de los puentes de hidrógeno que prevalecen entre sus moléculas. Esta diferencia hace que las propiedades físicas y químicas de ambos sistemas sean distintas entre ellas. La corta vida promedio de los puentes de hidrógeno en el agua líquida explica el porqué de su estado físico. En cambio en el hielo los puentes de hidrógeno son mucho más estables y numerosos.

Tabla 2.4. Densidad absoluta del agua [40]

Temperatura	Densidad (g/cm ³)	Temperatura	Densidad (g/cm ³)
0°C (Hielo)	0.91700	5°C (Agua)	0.99999
-10°C (Agua)	0.99815	6°C (Agua)	0.99997
-5°C (Agua)	0.99930	7°C (Agua)	0.99993
0°C (Agua)	0.99987	10°C (Agua)	0.99973
1°C (Agua)	0.99993	15°C (Agua)	0.99913
2°C (Agua)	0.99997	20°C (Agua)	0.99823
3°C (Agua)	0.99999	50°C (Agua)	0.98807
4°C (Agua)	1.00000	100°C (Agua)	0.95838

Densidad

A Presión y Temperatura dada, se calcula la densidad del agua de acuerdo con la ecuación de Saul y Wagner aplicando el método numérico de Newton-Raphson [10] por ser una ecuación algebraica.

A temperatura T dada, la ecuación propuesta por Saul y Wagner [23] es una ecuación de una variable independiente: densidad ρ . De acuerdo al método de Newton-Raphson, para aplicarlo se requiere de una aproximación inicial de densidad la cual puedo suponer con la densidad de los hielos en los dominios de estabilidad trabajados P - T o suponiendo una densidad, empleado alguna fórmula aproximada sencilla como la ecuación de Nagornov y Chizhov [24].

La ecuación de estado a temperatura constante: $F(\rho) = 0$ ó su equivalente $P(\delta, \tau) - \rho RT [1 + \delta \Phi'_\delta] = 0$ debe ser evaluada primero en ρ inicial o supuesta y luego evaluar su derivada $F'(\rho)$ respecto de ρ :

$$\rho_1 \equiv \text{densidad inicial supuesta o aproximada } \rho_{\text{agua}} \approx 1.0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Primera iteración:

$$\rho_2 = \rho_1 - \frac{F(\rho_1)}{F'(\rho_1)} = \rho_1 - \frac{(P - \rho RT [1 + \delta \Phi'_\delta])}{\frac{\partial (P - \rho RT [1 + \delta \Phi'_\delta])}{\partial \rho}} = \rho_1 - \frac{\left(P - \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial \delta} \right] \right)}{\frac{\partial \left(P - \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial \delta} \right] \right)}{\partial \rho}}$$

$$= \rho_1 \frac{\left(P - \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^9 (a_i \delta^d \tau^i) + \sum_{i=10}^{54} e^{-\delta^i} (a_i \delta^d \tau^i) + (e^{-0.4\delta} - e^{-2\delta}) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^d \tau^i) \right)}{\partial \delta} \right] \right)}{\partial \left(P - \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^9 (a_i \delta^d \tau^i) + \sum_{i=10}^{54} e^{-\delta^i} (a_i \delta^d \tau^i) + (e^{-0.4\delta} - e^{-2\delta}) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^d \tau^i) \right)}{\partial \delta} \right] \right)} \frac{\partial \rho}{\partial \rho}$$

Las primeras y segundas derivadas de la función de Helmholtz con respecto a δ y τ se encuentran reportadas en [23]. La siguiente iteración será:

$$\rho_3 = \rho_2 - \frac{F(\rho_2)}{F'(\rho_2)}$$

Las iteraciones continúan hasta que las densidades converjan, es decir, la diferencia entre densidades de dos iteraciones consecutivas sea suficientemente pequeña.

Una vez obtenida la densidad del agua en cualquier punto dado (P, T) del diagrama de fases, ya se puede calcular en ese punto cualquier propiedad termodinámica que se desee, eligiendo la fórmula de la propiedad de interés y sustituyendo el valor de densidad obtenido a temperatura T y presión P . Dado la complejidad y longitud de las formulas. A continuación se indican algunas propiedades como presión, capacidad calorífica a presión constante C_p , coeficiente de expansividad térmica α_T y del coeficiente de compresibilidad isotérmica β_T , por considerarlas de interés en el estudio del equilibrio de fases.

Presión

Para calcular la presión: $P = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ de acuerdo con la ecuación fundamental a

temperatura constante, la relación para calcularla es: $P\left(\frac{\rho}{\rho_c}, \frac{T_c}{T}\right) = \rho RT [1 + \delta\Phi'_s]$ según

Saul y Wagner [23].

A continuación demostraremos como se llega a esta ecuación, ya que como se observa la función de Helmholtz inicialmente tiene como variables independientes el volumen específico y la temperatura, por tanto aplicaremos la relación termodinámica para tener la función en términos de densidad y temperatura como se requiere.

La definición termodinámica de la propiedad intensiva presión indica que la función de Helmholtz es: $f = f(v, T)$, entonces aplicando la regla de la cadena a $T = \text{cte}$. Para encontrar $f = f(\rho, T)$ se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)_T + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial \rho}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \cdot (-\rho^{-2}) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \cdot \left(-\frac{1}{\rho^2}\right)$$

Despejando la derivada que esta indicada en la definición de

presión: $P = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ se obtiene su ecuación equivalente: $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -\rho^2 \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right)_T = -P$

Una vez obtenida la ecuación para calcular la presión, ahora necesito encontrar la derivada de la ecuación sustituyendo la ecuación de estado del agua:

$$P = \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T$$

La ecuación de estado para el agua es: $f(\rho, T) = RT[\Phi^o(\delta, \tau) + \Phi'(\delta, \tau)]$

donde $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$ y $\tau = \frac{T_c}{T}$, es decir la densidad y temperatura son las variables

independientes de la energía de Helmholtz. Para calcular la derivada $\left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T$ debo sustituir

la ecuación de estado y encontrar la relación para calcular la propiedad:

$$\begin{aligned} P &= \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T = \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial \{RT[\Phi^o(\delta, \tau) + \Phi'(\delta, \tau)]\}}{\partial \rho} \right)_T = \\ &= P = \rho^2 \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T = \rho^2 RT \cdot \left[\left(\frac{\partial \Phi^o}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{\partial \Phi^o}{\partial \tau} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \delta} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \tau} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial \rho} \right) \right] = \\ &= \rho^2 RT \left[\left(\frac{\partial \Phi^o}{\partial \delta} \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) + \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \delta} \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) \right] = \rho^2 RT \left[\left(\frac{\partial \Phi^o}{\partial \delta} \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) + \left(\Phi'_\delta \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) \right] = \\ &= \rho^2 RT \left[\left(\frac{\partial \left(\ln \delta + a_1^o + a_2^o \tau + a_3^o \ln \tau + \sum_{i=4}^8 a_i^o \ln(1 - e^{-\gamma_i \tau}) \right)}{\partial \delta} \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) + \left(\Phi'_\delta \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) \right] = \end{aligned}$$

Entonces sustituyendo finalmente $\rho_c = \frac{\rho}{\delta}$ en la ecuación anterior y eliminando

ρ^2 :

$$P = \rho^2 RT \left[\left(\frac{1}{\delta} \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) + \left(\Phi'_\delta \cdot \frac{1}{\rho_c} \right) \right] = \rho^2 RT \left[\left(\frac{1}{\delta} \cdot \frac{\delta}{\rho} \right) + \left(\Phi'_\delta \cdot \frac{\delta}{\rho} \right) \right] =$$

$$P(\delta, \tau) = \rho RT [1 + \delta \Phi'_\delta].$$

Ahora se sustituye la parte real de acuerdo a la ecuación y se deriva respecto a δ , luego se sustituyen los coeficientes indicados y se obtiene la propiedad:

$$P = \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \Phi^r}{\partial \delta} \right] = \rho RT \left[1 + \delta \left(\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^9 (a_i \delta^d \tau^i) + \sum_{i=10}^{54} e^{-\delta^i} (a_i \delta^d \tau^i) + (e^{-0.4\delta} - e^{-2\delta}) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^d \tau^i) \right)}{\partial \delta} \right) \right]$$

Capacidad calorífica a presión constante

La propiedad capacidad calorífica isobárica se define como: $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$ y la

relación para calcularla es:

$$\frac{C_p(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2 (\Phi''_{\tau\tau} + \Phi'_{\tau\tau}) + \frac{(1 + \delta \Phi'_\delta - \delta \tau \Phi'_{\delta\tau})^2}{1 + 2\delta \Phi'_\delta + \delta^2 \Phi''_{\delta\delta}}$$

Coefficiente de expansividad térmica

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T_c} \tau \frac{1 + \delta \Phi'_\delta - \tau \delta \Phi'_{\delta\tau}}{1 + 2\delta \Phi'_\delta + \delta^2 \Phi'_{\delta\delta}}$$

Coefficiente de compresibilidad isotérmica

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho RT (1 + 2\delta \Phi'_\delta + \delta^2 \Phi'_{\delta\delta})}$$

Nota:

1. Las derivadas en las propiedades son:

$$\Phi'_\delta = \frac{\partial \Phi^r}{\partial \delta}, \quad \Phi'_{\delta\delta} = \frac{\partial^2 \Phi^r}{\partial \delta^2}, \quad \Phi'_\tau = \frac{\partial \Phi^r}{\partial \tau}, \quad \Phi'_{\tau\tau} = \frac{\partial^2 \Phi^r}{\partial \tau^2}, \quad \Phi'_{\delta\tau} = \frac{\partial^2 \Phi^r}{\partial \delta \partial \tau}, \quad \Phi^0_\tau = \frac{\partial \Phi^0}{\partial \tau}, \quad \Phi^0_{\tau\tau} = \frac{\partial^2 \Phi^0}{\partial \tau^2}$$

2. Las demás propiedades termodinámicas se calculan de manera similar, la única condición es tener la propiedad en función de la densidad y la temperatura.

CAPITULO 3

ECUACION DE ESTADO

PARA EL AGUA

MULTIPARAMETRICA

CAPITULO 3.

Ecuación de estado para el agua multiparamétrica

Empleando la ecuación de estado del agua basada en la función de Helmholtz multiparamétrica, se calcularon algunas propiedades y se dan las fórmulas para todas las demás. Como mencionamos anteriormente el cálculo de todas las funciones termodinámicas requirió primeramente del cálculo de la densidad con los datos *Presión-Temperatura*, dado que la función de Helmholtz es función de la densidad y la temperatura en la ecuación de estado de Saul y Wagner [23].

Estos 58 coeficientes de la ecuación cubren por completo la región fluida desde la línea de fusión a 1273 K hasta presiones arriba de 25 000 MPa, y también representan los datos dentro de su exactitud experimental en las regiones "difíciles" bajo 0° C, sobre la curva de saturación, en la región crítica y a presiones muy altas. Esta ecuación fue construida en el punto crítico con los parámetros internacionalmente recomendados por la International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS).

El siguiente diagrama grafica los datos P - T obtenidos a lo largo de la línea de equilibrio de fusión.

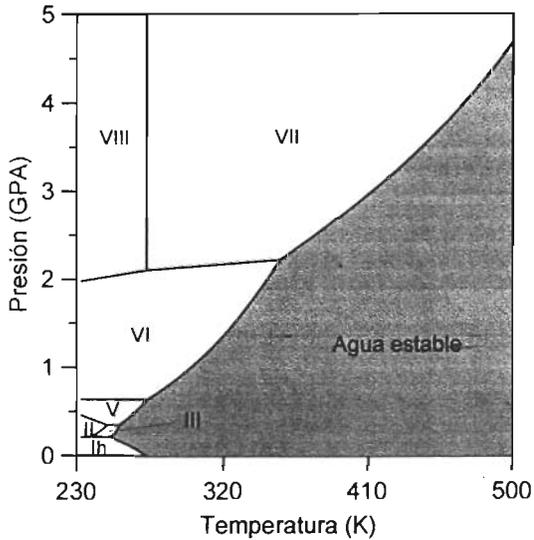


Figura 3.1

Diagrama de fases del agua (1GPa=9869.23atm)

Dada la complejidad asociada al agua y representada por su correspondiente diagrama de fases (Figura 3.1), es posible observar que su estudio completo no solo requiere ecuaciones de estado para el agua y ecuaciones de las líneas de transición, sino también ecuaciones de estados para los hielos según su dominio de estabilidad. El diagrama indica 8 puntos triples a definir, 14 líneas de transición de las cuales 9 son sólido-sólido y 5 son para los equilibrios sólido-líquido, así como el amplio dominio de estabilidad del agua. Esta tesis sólo estudia los equilibrios de fusión y la ecuación de estado de agua que cubre intervalos de presión y temperatura más amplios por la gran importancia científica y tecnológica que esto refleja.

RESULTADOS Y ANALISIS

Las siguientes tablas indican los valores presión P , temperatura T , volumen específico V , densidad ρ , capacidad calorífica C_p , coeficiente de expansividad térmica α y coeficiente de compresibilidad térmica β del agua calculados a lo largo de las líneas de transición de fase.

Podemos observar que la densidad del agua es creciente con respecto a la presión y temperatura incluyendo el dominio de estabilidad del hielo Ih. En relación a la fluctuación de los valores en las otras propiedades no hay datos disponibles en la literatura para comparar, por lo que esta contribución sirve además como referencia para investigaciones en las que se requieran estos valores en intervalos específicos de presión temperatura.

Línea de transición Hielo Ih - Agua

P , MPa	T , K	V , cm ³ /g	ρ , m ³ /kg	C_p , J/(kg K)	α , K ⁻¹	β , MPa ⁻¹
6.12×10^{-4}	273.16	1.00021	999.791	4220.83	-0.690836×10^{-4}	5.08941×10^{-4}
10	272.41	0.995215	1004.81	4174.89	-0.436881×10^{-4}	4.98527×10^{-4}
15	272.025	0.992766	1007.29	4153.18	-0.307851×10^{-4}	4.93311×10^{-4}
20	271.633	0.990343	1009.75	4132.3	-0.177766×10^{-4}	4.88093×10^{-4}
25	271.235	0.987948	1012.2	4112.25	$-0.0470457 \times 10^{-4}$	4.82883×10^{-4}
30	270.829	0.985578	1014.63	4093.05	0.0839534×10^{-4}	4.77689×10^{-4}
35	270.417	0.983234	1017.05	4074.7	0.214924×10^{-4}	4.7252×10^{-4}
40	269.997	0.980916	1019.46	4057.22	0.345608×10^{-4}	4.67383×10^{-4}
45	269.569	0.978623	1021.84	4040.6	0.475789×10^{-4}	4.62284×10^{-4}
50	269.134	0.976353	1024.22	4024.85	0.605294×10^{-4}	4.57227×10^{-4}
55	268.692	0.974108	1026.58	4009.97	0.733986×10^{-4}	4.52218×10^{-4}
60	268.241	0.971885	1028.93	3995.97	0.861763×10^{-4}	4.47259×10^{-4}
65	267.783	0.969686	1031.26	3982.84	0.988555×10^{-4}	4.42355×10^{-4}

70	267.317	0.967508	1033.58	3970.6	1.11432×10^{-4}	4.37506×10^{-4}
75	266.843	0.965352	1035.89	3959.25	1.23905×10^{-4}	4.32717×10^{-4}
80	266.36	0.963217	1038.19	3948.79	1.36275×10^{-4}	4.27987×10^{-4}
85	265.869	0.961102	1040.47	3939.25	1.48547×10^{-4}	4.2332×10^{-4}
90	265.37	0.959007	1042.74	3930.64	1.60728×10^{-4}	4.18715×10^{-4}
95	264.863	0.956932	1045.01	3922.97	1.72826×10^{-4}	4.14175×10^{-4}
100	264.347	0.954875	1047.26	3916.28	1.84853×10^{-4}	4.09699×10^{-4}
105	263.823	0.952836	1049.5	3910.6	1.96823×10^{-4}	4.05288×10^{-4}
110	263.291	0.950815	1051.73	3905.95	2.08754×10^{-4}	4.00944×10^{-4}
115	262.751	0.948811	1053.95	3902.4	2.20664×10^{-4}	3.96666×10^{-4}
120	262.202	0.946824	1056.16	3899.99	2.32578×10^{-4}	3.92456×10^{-4}
125	261.645	0.944852	1058.37	3898.78	2.44519×10^{-4}	3.88314×10^{-4}
130	261.081	0.942618	1060.87	3898.8	2.58375×10^{-4}	3.83412×10^{-4}
135	260.508	0.940711	1063.03	3900.36	2.70216×10^{-4}	3.79514×10^{-4}
140	259.928	0.938814	1065.17	3903.35	2.82211×10^{-4}	3.75678×10^{-4}
145	259.34	0.936928	1067.32	3907.89	2.94401×10^{-4}	3.71905×10^{-4}
150	258.745	0.935053	1069.46	3914.11	3.0683×10^{-4}	3.68198×10^{-4}
155	258.143	0.933186	1071.6	3922.17	3.19549×10^{-4}	3.64559×10^{-4}
160	257.534	0.931329	1073.73	3932.24	3.32615×10^{-4}	3.60991×10^{-4}
165	256.919	0.929481	1075.87	3944.51	3.46092×10^{-4}	3.57497×10^{-4}
170	256.298	0.927641	1078	3959.2	3.60051×10^{-4}	3.54081×10^{-4}
175	255.671	0.925807	1080.14	3976.58	3.74574×10^{-4}	3.50747×10^{-4}
180	255.038	0.923981	1082.27	3996.92	3.89752×10^{-4}	3.47499×10^{-4}
185	254.401	0.92216	1084.41	4020.56	4.05686×10^{-4}	3.44344×10^{-4}
190	253.759	0.920345	1086.55	4047.88	4.22493×10^{-4}	3.41288×10^{-4}
195	253.112	0.918534	1088.69	4079.29	4.40304×10^{-4}	3.38336×10^{-4}
200	252.462	0.916726	1090.84	4115.3	4.59266×10^{-4}	3.35498×10^{-4}

Línea de transición Hielo III - Agua

P , MPa	T , K	V , cm ³ /g	ρ , m ³ /kg	C_P , J/(kg K)	α , K ⁻¹	β , MPa ⁻¹
209.9	251.165	0.913151	1095.11	4202.37	5.00883×10^{-4}	3.30247×10^{-4}
210	251.172	0.913124	1095.14	4202.49	5.00966×10^{-4}	3.30155×10^{-4}
215	251.496	0.911779	1096.76	4208.91	5.05183×10^{-4}	3.25671×10^{-4}
220	251.798	0.910446	1098.36	4216.01	5.09501×10^{-4}	3.21387×10^{-4}
225	252.079	0.909126	1099.96	4223.74	5.13882×10^{-4}	3.17285×10^{-4}
230	252.344	0.907819	1101.54	4232.01	5.18304×10^{-4}	3.13348×10^{-4}
235	252.593	0.906525	1103.11	4240.78	5.22748×10^{-4}	3.09562×10^{-4}
240	252.828	0.905244	1104.67	4250.03	5.27205×10^{-4}	3.05916×10^{-4}
245	253.051	0.903975	1106.22	4259.71	5.31665×10^{-4}	3.024×10^{-4}
250	253.263	0.90272	1107.76	4269.82	5.36124×10^{-4}	2.99005×10^{-4}
255	253.464	0.901477	1109.29	4280.32	5.4058×10^{-4}	2.95724×10^{-4}
260	253.657	0.900247	1110.81	4291.22	5.4503×10^{-4}	2.92548×10^{-4}
265	253.842	0.899029	1112.31	4302.49	5.49477×10^{-4}	2.89473×10^{-4}
270	254.019	0.897823	1113.8	4314.14	5.53919×10^{-4}	2.86492×10^{-4}
275	254.189	0.89663	1115.29	4326.16	5.58359×10^{-4}	2.836×10^{-4}
280	254.352	0.895259	1116.99	4341.87	5.6394×10^{-4}	2.80417×10^{-4}
285	254.51	0.894139	1118.39	4353.78	5.68079×10^{-4}	2.77796×10^{-4}
290	254.662	0.893022	1119.79	4366.17	5.72271×10^{-4}	2.75232×10^{-4}
295	254.809	0.891908	1121.19	4379.04	5.76518×10^{-4}	2.72724×10^{-4}
300	254.951	0.890797	1122.59	4392.4	5.80822×10^{-4}	2.7027×10^{-4}
305	255.088	0.88969	1123.99	4406.26	5.85183×10^{-4}	2.67866×10^{-4}

310	255.222	0.888585	1125.38	4420.62	5.89604×10^{-4}	2.65513×10^{-4}
315	255.351	0.887484	1126.78	4435.5	5.94088×10^{-4}	2.63207×10^{-4}
320	255.476	0.886386	1128.18	4450.9	5.98637×10^{-4}	2.60948×10^{-4}
325	255.598	0.885291	1129.57	4466.84	6.03254×10^{-4}	2.58734×10^{-4}
330	255.717	0.884199	1130.97	4483.33	6.07941×10^{-4}	2.56563×10^{-4}
335	255.833	0.88311	1132.36	4500.39	6.12702×10^{-4}	2.54435×10^{-4}
340	255.945	0.882024	1133.76	4518.02	6.17541×10^{-4}	2.52349×10^{-4}
345	256.055	0.880941	1135.15	4536.25	6.2246×10^{-4}	2.50303×10^{-4}
350	256.162	0.879862	1136.54	4555.09	6.27462×10^{-4}	2.48296×10^{-4}

Línea de transición Hielo V - Agua

P , MPa	T , K	V , cm ³ /g	ρ , m ³ /kg	C_p , J/(kg K)	α , K ⁻¹	β , MPa ⁻¹
350.1	256.164	0.87984	1136.57	4555.46	6.27558×10^{-4}	2.48256×10^{-4}
360	256.919	0.878264	1138.61	4540.71	6.22633×10^{-4}	2.43996×10^{-4}
370	257.666	0.876549	1140.84	4530.25	6.18976×10^{-4}	2.39651×10^{-4}
380	258.398	0.874864	1143.03	4520.39	6.15576×10^{-4}	2.35499×10^{-4}
390	259.116	0.873208	1145.2	4511.1	6.12407×10^{-4}	2.31524×10^{-4}
400	259.82	0.87158	1147.34	4502.35	6.09444×10^{-4}	2.27715×10^{-4}
410	260.511	0.869978	1149.45	4494.13	6.06664×10^{-4}	2.24058×10^{-4}
420	261.19	0.868402	1151.54	4486.39	6.0405×10^{-4}	2.20545×10^{-4}
430	261.856	0.866851	1153.6	4479.12	6.01584×10^{-4}	2.17166×10^{-4}
440	262.511	0.865323	1155.64	4472.3	5.99252×10^{-4}	2.13912×10^{-4}
450	263.155	0.863818	1157.65	4465.9	5.9704×10^{-4}	2.10775×10^{-4}
460	263.787	0.862335	1159.64	4459.91	5.94938×10^{-4}	2.07749×10^{-4}
470	264.41	0.860874	1161.61	4454.31	5.92935×10^{-4}	2.04828×10^{-4}
480	265.022	0.859433	1163.56	4449.08	5.91021×10^{-4}	2.02004×10^{-4}

490	265.624	0.858012	1165.48	4444.21	5.89189×10^{-4}	1.99273×10^{-4}
500	266.217	0.85661	1167.39	4439.68	5.87432×10^{-4}	1.96631×10^{-4}
510	266.801	0.855227	1169.28	4435.48	5.85742×10^{-4}	1.94071×10^{-4}
520	267.376	0.853861	1171.15	4431.6	5.84115×10^{-4}	1.9159×10^{-4}
530	267.943	0.852513	1173	4428.02	5.82545×10^{-4}	1.89184×10^{-4}
540	268.501	0.851182	1174.84	4424.73	5.81027×10^{-4}	1.8685×10^{-4}
550	269.051	0.849867	1176.65	4421.72	5.79558×10^{-4}	1.84584×10^{-4}
560	269.594	0.848568	1178.46	4418.99	5.78133×10^{-4}	1.82382×10^{-4}
570	270.129	0.847284	1180.24	4416.52	5.7675×10^{-4}	1.80242×10^{-4}
580	270.657	0.846015	1182.01	4414.3	5.75405×10^{-4}	1.78161×10^{-4}
590	271.177	0.844761	1183.77	4412.33	5.74096×10^{-4}	1.76136×10^{-4}
600	271.691	0.843521	1185.51	4410.59	5.72821×10^{-4}	1.74165×10^{-4}
610	272.198	0.842294	1187.23	4409.08	5.71576×10^{-4}	1.72246×10^{-4}
620	272.698	0.84108	1188.95	4407.79	5.7036×10^{-4}	1.70376×10^{-4}
630	273.192	0.840001	1190.47	4404.01	5.68683×10^{-4}	1.68682×10^{-4}

Línea de transición Hielo VI - Agua

P , MPa	T , K	V , cm ³ /g	ρ , m ³ /kg	C_p , J/(kg K)	α , K ⁻¹	β , MPa ⁻¹
632.4	273.31	0.839718	1190.88	4403.72	5.68392×10^{-4}	1.68255×10^{-4}
640	273.971	0.838963	1191.95	4383.76	5.63482×10^{-4}	1.66757×10^{-4}
680	277.362	0.835034	1197.56	4293.09	5.41105×10^{-4}	1.59414×10^{-4}
720	280.609	0.831257	1203	4220.33	5.22993×10^{-4}	1.52924×10^{-4}
760	283.726	0.82761	1208.3	4161.28	5.07987×10^{-4}	1.47118×10^{-4}
800	286.724	0.824081	1213.47	4112.77	4.95271×10^{-4}	1.4188×10^{-4}
840	289.614	0.820662	1218.53	4072.49	4.84283×10^{-4}	1.37119×10^{-4}
880	292.404	0.817344	1223.48	4038.69	4.74621×10^{-4}	1.32762×10^{-4}
920	295.101	0.814119	1228.32	4010.08	4.65998×10^{-4}	1.28754×10^{-4}
960	297.712	0.810981	1233.07	3985.64	4.58203×10^{-4}	1.25049×10^{-4}
1000	300.243	0.807925	1237.74	3964.6	4.51078×10^{-4}	1.2161×10^{-4}
1040	302.699	0.804945	1242.32	3946.33	4.44506×10^{-4}	1.18406×10^{-4}
1080	305.086	0.802038	1246.82	3930.37	4.38397×10^{-4}	1.15411×10^{-4}
1120	307.407	0.799199	1251.25	3916.31	4.32682×10^{-4}	1.12603×10^{-4}
1160	309.667	0.796425	1255.61	3903.86	4.27305×10^{-4}	1.09963×10^{-4}
1200	311.87	0.793712	1259.9	3892.75	4.22223×10^{-4}	1.07475×10^{-4}
1240	314.017	0.791058	1264.13	3882.77	4.17402×10^{-4}	1.05125×10^{-4}
1280	316.113	0.78846	1268.29	3873.77	4.12815×10^{-4}	1.02901×10^{-4}
1320	318.16	0.785916	1272.4	3865.6	4.08437×10^{-4}	1.00792×10^{-4}
1360	320.161	0.783296	1276.66	3858.79	4.04222×10^{-4}	0.987078×10^{-4}

1400	322.117	0.780923	1280.54	3851.57	4.00222×10^{-4}	0.968484×10^{-4}
1440	324.032	0.778566	1284.41	3845.07	3.96378×10^{-4}	0.950578×10^{-4}
1480	325.907	0.776224	1288.29	3839.18	3.92677×10^{-4}	0.933313×10^{-4}
1520	327.744	0.773897	1292.16	3833.83	3.89105×10^{-4}	0.916649×10^{-4}
1560	329.544	0.771585	1296.03	3828.95	3.8565×10^{-4}	0.900551×10^{-4}
1600	331.31	0.769286	1299.91	3824.48	3.82305×10^{-4}	0.884985×10^{-4}
1640	333.043	0.76722	1303.41	3819.51	3.79152×10^{-4}	0.871123×10^{-4}
1680	334.743	0.765063	1307.08	3815.3	3.76056×10^{-4}	0.857133×10^{-4}
1720	336.413	0.762942	1310.71	3811.32	3.73061×10^{-4}	0.843685×10^{-4}
1760	338.054	0.760855	1314.31	3807.55	3.70163×10^{-4}	0.830747×10^{-4}
1800	339.667	0.758801	1317.87	3803.95	3.67356×10^{-4}	0.818288×10^{-4}
1840	341.252	0.756777	1321.39	3800.52	3.64635×10^{-4}	0.80628×10^{-4}
1880	342.812	0.754785	1324.88	3797.24	3.61997×10^{-4}	0.794696×10^{-4}
1920	344.346	0.752821	1328.34	3794.09	3.59438×10^{-4}	0.783512×10^{-4}
1960	345.856	0.750886	1331.76	3791.07	3.56954×10^{-4}	0.772707×10^{-4}
2000	347.343	0.748978	1335.15	3788.16	3.54542×10^{-4}	0.76226×10^{-4}
2040	348.807	0.747097	1338.52	3785.35	3.52198×10^{-4}	0.752153×10^{-4}
2080	350.249	0.745241	1341.85	3782.64	3.4992×10^{-4}	0.742366×10^{-4}
2120	351.671	0.74341	1345.15	3780.02	3.47705×10^{-4}	0.732886×10^{-4}
2160	353.072	0.741603	1348.43	3777.47	3.45551×10^{-4}	0.723695×10^{-4}
2200	354.453	0.739819	1351.68	3775.0	3.43454×10^{-4}	0.71478×10^{-4}

Línea de transición Hielo VII - Agua

P , MPa	T , K	V , cm ³ /g	ρ , m ³ /kg	C_P , J/(kg K)	α , K ⁻¹	β , MPa ⁻¹
2216	355	0.739112	1352.97	3774.03	3.42631×10^{-4}	0.711288×10^{-4}
2200	353.722	0.739633	1352.02	3779.54	3.4396×10^{-4}	0.714572×10^{-4}
2600	384.469	0.727168	1375.2	3702.55	3.20207×10^{-4}	0.643425×10^{-4}
3000	412.482	0.715814	1397.01	3675.84	3.05507×10^{-4}	0.588515×10^{-4}
3400	437.541	0.705087	1418.26	3661.71	2.94152×10^{-4}	0.543441×10^{-4}
3800	459.683	0.6949	1439.06	3652.76	2.849×10^{-4}	0.505785×10^{-4}
4200	479.138	0.685164	1459.5	3646.88	2.77238×10^{-4}	0.473875×10^{-4}
4600	496.229	0.675833	1479.66	3643.14	2.70844×10^{-4}	0.446551×10^{-4}
5000	511.296	0.666863	1499.56	3640.91	2.65471×10^{-4}	0.422929×10^{-4}
5400	524.65	0.65827	1519.13	3639.75	2.60939×10^{-4}	0.402432×10^{-4}
5800	536.568	0.650003	1538.45	3639.3	2.5708×10^{-4}	0.384482×10^{-4}
6200	547.273	0.642044	1557.53	3639.25	2.53771×10^{-4}	0.368675×10^{-4}
6600	556.955	0.634373	1576.36	3639.35	2.50906×10^{-4}	0.354683×10^{-4}
7000	565.766	0.626951	1595.02	3639.38	2.48396×10^{-4}	0.342207×10^{-4}
7400	573.835	0.619825	1613.36	3639.13	2.46182×10^{-4}	0.331116×10^{-4}
7800	581.265	0.612907	1631.57	3638.42	2.44184×10^{-4}	0.32112×10^{-4}
8200	588.144	0.606212	1649.59	3637.09	2.42352×10^{-4}	0.312104×10^{-4}
8600	594.542	0.599716	1667.46	3634.95	2.40633×10^{-4}	0.303915×10^{-4}
9000	600.521	0.593406	1685.19	3631.87	2.38977×10^{-4}	0.296429×10^{-4}
9400	606.132	0.587282	1702.76	3627.68	2.3734×10^{-4}	0.289548×10^{-4}

9800	611.419	0.58132	1720.22	3622.24	2.35673×10^{-4}	0.283158×10^{-4}
10200	616.419	0.575515	1737.57	3615.38	2.33931×10^{-4}	0.277164×10^{-4}
10600	621.166	0.569868	1754.79	3607	2.32072×10^{-4}	0.271486×10^{-4}
11000	625.684	0.564364	1771.91	3596.94	2.30048×10^{-4}	0.266027×10^{-4}
11400	630	0.559	1788.91	3585.09	2.27814×10^{-4}	0.260706×10^{-4}
11800	634.135	0.553759	1805.84	3571.29	2.25321×10^{-4}	0.255425×10^{-4}
12200	638.109	0.548696	1822.5	3555.69	2.2256×10^{-4}	0.250166×10^{-4}
12600	641.939	0.543751	1839.08	3538.03	2.19466×10^{-4}	0.244795×10^{-4}
13000	645.641	0.538894	1855.5	3518.38	2.16021×10^{-4}	0.239264×10^{-4}
13400	649.229	0.534236	1871.83	3496.63	2.12183×10^{-4}	0.23348×10^{-4}
13800	652.717	0.529767	1887.62	3473.63	2.08065×10^{-4}	0.227562×10^{-4}
14200	656.116	0.525398	1903.32	3448.77	2.03554×10^{-4}	0.221311×10^{-4}
14600	659.439	0.521176	1918.74	3422.51	1.98715×10^{-4}	0.214774×10^{-4}
15000	662.697	0.517085	1933.92	3394.99	1.93564×10^{-4}	0.207928×10^{-4}
15400	665.903	0.513228	1948.45	3367.38	1.88298×10^{-4}	0.20098×10^{-4}
15800	669.066	0.50949	1962.75	3339.07	1.82821×10^{-4}	0.193775×10^{-4}
16200	672.201	0.505912	1976.63	3310.74	1.7726×10^{-4}	0.186443×10^{-4}
16600	675.319	0.50249	1990.09	3282.7	1.71677×10^{-4}	0.179036×10^{-4}
17000	678.435	0.499211	2003.16	3255.16	1.6612×10^{-4}	0.171597×10^{-4}
17400	681.566	0.496053	2015.91	3228.21	1.60615×10^{-4}	0.164144×10^{-4}
17800	684.733	0.493229	2027.46	3204.47	1.55619×10^{-4}	0.157259×10^{-4}
18200	687.963	0.490446	2038.96	3181.06	1.5064×10^{-4}	0.150306×10^{-4}
18600	691.291	0.487809	2049.98	3159.4	1.45913×10^{-4}	0.143591×10^{-4}
19000	694.768	0.485312	2060.53	3139.7	1.41461×10^{-4}	0.137141×10^{-4}
19400	698.48	0.482949	2070.61	3122.23	1.37296×10^{-4}	0.130975×10^{-4}
19800	702.577	0.480717	2080.23	3107.44	1.33434×10^{-4}	0.125107×10^{-4}

CONCLUSIONES

Conclusiones

- ❖ Este trabajo de tesis se basa en una extensa recopilación de información que abarca ecuaciones de estado para agua, ecuaciones de estado para hielos y ecuaciones para calcular las líneas de los equilibrios de fusión en diagramas Presión-Temperatura.
- ❖ Los objetivos se cumplieron exitosamente, se llegó a la conclusión de que la ecuación fundamental de estado para el agua de 58 coeficientes de Saul y Wagner es la mejor, debido a que cubre los intervalos de temperatura y presión más amplios entre las ecuaciones empleadas y permite calcular todas las funciones termodinámicas necesarias como: densidad, capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica, etc.
- ❖ Esta tesis propone un método para calcular la densidad del agua en la línea de transición líquido-sólido del diagrama de fases del agua o en cualquier otro punto P - T dado, e indica la forma de calcular las propiedades termodinámicas en base a fórmulas analíticas de las ecuaciones de estado propuestas.
- ❖ Esperamos que la contribución de los datos proporcionados en las tablas del capítulo 3, del diagrama de fases del agua, sirva como referencia a alumnos de otras carreras, ya que estos datos no están disponibles en la literatura. Mediante el conocimiento de las ecuaciones de estado descritas se pudo predecir el comportamiento P - V - T del sistema.

- ❖ La gran desventaja para el estudio completo del diagrama de fases del agua, está como se analizó en las variables independientes elegidas, en cada ecuación de estado. En el caso del agua líquida las variables independientes en las ecuaciones de estado confiables son densidad y temperatura y en el caso de las ecuaciones de estado propuestas hasta la fecha para hielos sus variables independientes son presión y temperatura. Aún no existen algoritmos que complementen ambos tipos de ecuaciones.

- ❖ La contribución de nuevas teorías sigue abierta en cuanto al estudio termodinámico del agua, dada la gran complejidad e importancia que representa este líquido tan vital y utilizado en prácticamente todos los procesos.

APÉNDICE

Apéndice 1

Derivadas explícitas de la función de Helmholtz con respecto a las variables independientes.

Las derivadas de la función de Helmholtz:

$$\Phi = \frac{f}{RT} = \Phi^{\circ}(\delta, \tau) + \Phi^r(\delta, \tau),$$

donde:

$$\Phi^{\circ} = \ln(\delta) + a_1^{\circ} + a_2^{\circ}\tau + a_3^{\circ}\ln(\tau) + \sum_{i=4}^8 a_i^{\circ} \ln(1 - e^{-\gamma_i \tau}),$$

y

$$\Phi^r = \sum_{i=1}^{I_1} (a_i \delta^d \tau^i) + \sum_{i=I_1+1}^{I_2} e^{-\delta^i} (a_i \delta^d \tau^i) + (e^{-0.4\delta^6} - e^{-2\delta^6}) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^d \tau^i)$$

con respecto a sus variables independientes δ y τ son necesarios para todas evaluaciones numéricas de todas las ecuaciones dadas en la tabla: Relación de la función de Helmholtz con otras propiedades del capítulo 2.

1ª derivada (adimensional) de la función de Helmholtz respecto a δ :

$$\Phi_{\delta}^{\circ} = \delta^{-1}$$

$$\Phi_{\delta}^r = \sum_{i=1}^{I_1} (a_i d_i \delta^{d-1} \tau^i) + \sum_{i=I_1+1}^{I_2} e^{-\delta^i} (a_i \delta^{d-1} [d_i - \gamma_i \delta^i] \tau^i)$$

$$+ (-2.4e^{-0.4\delta^6} + 12e^{-2\delta^6}) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^{d+5} \tau^i) + (e^{-0.4\delta^6} - e^{-2\delta^6}) \sum_{i=55}^{58} (a_i d_i \delta^{d-1} \tau^i)$$

1ª derivada (adimensional) de la función de Helmholtz con respecto a τ :

$$\begin{aligned} \Phi_{\tau}^{\circ} &= a_2^{\circ} + a_3^{\circ} \tau^{-1} + \sum_{i=4}^8 \gamma_i^{\circ} a_i^{\circ} \left[\left(1 - e^{-\gamma_i \tau} \right)^{-1} - 1 \right], \\ \Phi_{\tau}^r &= \sum_{i=1}^{I_1} \left(a_i \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} \right) + \sum_{i=I_1+1}^{I_2} e^{-\delta^{r_i}} \left(a_i \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} \right) \\ &+ \left(e^{-0.4\delta^6} - e^{-2\delta^6} \right) \sum_{i=55}^{58} a_i \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} \end{aligned}$$

2ª derivada (adimensional) de la función de Helmholtz con respecto a δ :

$$\begin{aligned} \Phi_{\delta}^{\circ} &= -\delta^{-2} \\ \Phi_{\delta}^r &= \sum_{i=1}^{I_1} \left(a_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} \right) + \sum_{i=I_1+1}^{I_2} e^{-\delta^{r_i}} \left(a_i \delta^{d_i-2} \left[(d_i - \gamma_i \delta^{r_i}) (d_i - 1 - \gamma_i \delta^{r_i}) - \gamma_i^2 \delta^{r_i} \right] \tau^{t_i} \right) \\ &+ \left(5.76 e^{-0.4\delta^6} - 144 e^{-2\delta^6} \right) \sum_{i=55}^{58} \left(a_i \delta^{d_i+10} \tau^{t_i} \right) + \left(-24 e^{-0.4\delta^6} + 12 e^{-2\delta^6} \right) \sum_{i=55}^{58} a_i (2d_i + 5) \delta^{d_i+4} \tau^{t_i} \\ &+ \left(e^{-0.4\delta^6} - e^{-2\delta^6} \right) \sum_{i=55}^{58} a_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} \end{aligned}$$

2ª derivada (adimensional) de la función de Helmholtz con respecto a τ :

$$\begin{aligned}\Phi_{\tau\tau}^{\circ} &= -a_3^{\circ}\tau^{-2} - \sum_{i=4}^8 (\gamma_i^{\circ})^2 a_i^{\circ} e^{-\gamma_i^{\circ}\tau} \left(1 - e^{-\gamma_i^{\circ}\tau}\right)^{-2}, \\ \Phi_{\tau\tau}^r &= \sum_{i=1}^{I_1} (a_i \delta^{d_i} t_i (t_i - 1) \tau^{t_i - 2}) + \sum_{i=I_1+1}^{I_2} e^{-\delta \gamma_i} (a_i \delta^{d_i} t_i (t_i - 1) \tau^{t_i - 2}) \\ &+ \left(e^{-0.4\delta^6} - e^{-2\delta^6}\right) \sum_{i=55}^{58} (a_i \delta^{d_i} t_i (t_i - 1) \tau^{t_i - 2})\end{aligned}$$

1ª derivada (adimensional) de la función de Helmholtz con respecto a δ y τ :

$$\begin{aligned}\Phi_{\delta\tau}^{\circ} &= 0, \\ \Phi_{\delta\tau}^r &= \sum_{i=1}^{I_1} (a_i d_i \delta^{d_i - 1} t_i \tau^{t_i - 1}) + \sum_{i=I_1+1}^{I_2} e^{-\delta \gamma_i} (a_i \delta^{d_i - 1} t_i [d_i - \gamma_i \delta \gamma_i] \tau^{t_i - 1}) + \\ &+ \left(-2.4e^{-0.4\delta^6} + 12e^{-2\delta^6}\right) \sum_{i=55}^{58} a_i \delta^{d_i + 5} t_i \tau^{t_i - 1} \\ &+ \left(e^{-0.4\delta^6} - e^{-2\delta^6}\right) \sum_{i=55}^{58} a_i d_i \delta^{d_i - 1} t_i \tau^{t_i - 1}\end{aligned}$$

Apéndice 2

Método de Newton-Raphson [10]

Tal vez, dentro de las fórmulas para localizar raíces, la fórmula de Newton-Raphson, sea la más ampliamente usada. Si el valor inicial de la raíz es X_i , entonces se puede extender una tangente desde el punto $[x_i, f(x_i)]$. El punto donde esta tangente cruza al eje X, representa una aproximación mejorada de la raíz.

La primera derivada en X es equivalente a la pendiente:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - 0}{x_i - x_{i+1}} \quad (\text{A1})$$

que se puede reordenar para obtener:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (\text{A2})$$

a la que se conoce como fórmula de *Newton-Raphson*.

Ejemplo:

Úsese el método de Newton-Raphson para calcular la raíz de $e^{-x} - x$ empleando el valor inicial de $x_0 = 0$.

Solución: la primera derivada de la función se puede evaluar como:

$$f'(x) = -e^{-x} - 1$$

que se puede sustituir, junto con la función original en la ecuación A2 para obtener:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{e^{-x_i} - x_i}{-e^{-x_i} - 1}$$

Empezando con el valor inicial $x_0 = 0$, se puede aplicar la ecuación iterativa para calcular:

Iteración, i	x	$ \epsilon_v \%$
0	0	100
1	0.500000000	11.8
2	0.566311003	0.147
3	0.567143165	0.0000220
4	0.567143290	$<10^{-8}$

De ésta manera, el planteamiento converge rápidamente a la raíz real.

En un método de aproximaciones sucesivas, cada ciclo de cálculo se llama una *iteración*.

Desventajas del método de Newton-Raphson

Aunque el método de Newton-Raphson en general es muy eficiente, hay situaciones en las que se porta deficientemente. Un caso especial - raíces múltiples; incluso se llegan a encontrar dificultades aún cuando se trate de raíces simples. La función converge lentamente debido a su naturaleza [10].

REFERENCIAS

Referencias

- [1]. L. C. Pauling, Química General. 10ª Edición, Ed. Aguilar, México (1981)
- [2]. Atkins. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México, 1985. Pág.168.
- [3]. J.W. Moore. El mundo de la Química 2ª Edición. Addison Wesley Longman de México (2000)
- [4]. S. Badui, Química de los alimentos. 3ª Edición, Addison Wesley Iberoamericana E.U.A. (1999)
- [5]. Dirección electrónica: <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
- [6]. P.W. Atkins, Fisicoquímica 3ª Edición. Addison Wesley Iberoamericana E.U.A. (1991)
- [7]. P.W. Atkins, Química General, Ediciones Omega (1992)
- [8]. R. Chang. Química 7ª Edición, Mc.Graw Hill (2002)
- [9]. D.C. Harris. Análisis Químico Cuantitativo 2ª Edición, Ed. Reverté, 2001
- [10]. S.C. Chapra. Métodos numéricos para ingenieros. Mc GRAW- HILL (1987)
- [11]. W. Benenson, J.W. Harris, H. Stocker, and H. Lutz et al. Handbook of Physics, Springer- Verlag, , 627.(2002).
- [12]. H. B. Callen, Termodinámica. John Wiley&Sons. USA.11,(1960).
- [13]. I. N. Levine, Fisicoquímica, Mc Graw Hill, 26, (1991).
- [14]. K.J. Laidler y J.H. Meiser. Fisicoquímica. CECSA. p.125, (1997).
- [15]. Chaplin, M. Water structure and Behavior.
- [16]. S. Glasstone. Termodinámica para Químicos. 5ª Edición. AGILAR (1977)
- [17]. J. Casabó i Gispert. Estructura atómica y enlace químico. Reverté (1999)
- [18]. R. Chang. Química 4ª Edición. Mc Graw-Hill (1992)

- [19]. P. V. Hobs, *Ice Physics*, Oxford University Press, 1974.
- [20]. N.H. Fletcher, *The chemical physics of ice*, Cambridge University Press. Cambridge, (1970).
- [21]. V. F. Petrenco and R.W. Whitworth, *Physics of ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [22]. A. Saul and W. Wagner, International equations for the saturation properties of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 4 (1987).
- [23]. A. Saul and W. Wagner, A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressure up to 25 000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1537 (1989).
- [24]. O. V. Nagornov, V. E. Chizhov, Thermodynamic properties of ice, water, and the mixture of the two at high pressures, *J. of Appl. Mech. Techn. Phys.*, No. 3, 378 (1990).
- [25]. V. E. Chizhov, On thermodynamic properties and thermal equations of state of high-pressure ice phases, *Appl. Mech. Techn. Phys.*, **34**, 253 (1993).
- [26]. K.S. Pitzer and S.M. Sterner, Equations of state valid continuously from zero to extreme pressure for H₂O and CO₂, *J. Chem. Phys.* **101**, 3111 (1994).
- [27]. H. Halbach and N. D. Chatterjee, An empirical Redlich-Kwong equation of state for water to 1000°C and 200Kbar, *Contrib. Mineral. Petrol.* **79**, 337 (1982).
- [28]. C.A. Jeffery and P.H. Austin, A new analytic equation of state for liquid water, *J. Chem. Phys. Ref. Data* **16**, 4 (1987).
- [29]. P.G. Hill, A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H₂O, *J. Phys. Chem.* **19**, 1233 (1990).
- [30]. V. Tchijov, Analysis of the equation-of-state of water in the metastable region at high pressures, *J. Chem. Phys.* **116**, 8632 (2002).
- [31]. H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe, A. Saul, and W. Wagner, New International Skeleton Tables for the thermodynamic properties of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 1439 (1988).

- [32]. I. Tanishita, K. Watanabe, J. Kijima, H. Ishii, K. Oguchi, and M. Uematsu. Experimental study of the P , V , T properties of water for temperatures in the range 323.15 to 773.15 K and pressures up to 200 Mpa, *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 1 (1976).
- [33]. H. Sato, K. Watanabe, J.M.H. Levett Sengers, J.S. Gallagher, P.G. Hill, J. Straub, and W. Wagner, Sixteen thousand evaluated experimental thermodynamic property data water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 1023 (1991).
- [34]. W. Wagner, A. Saul, and A. Pruß, International equations for the pressure along the melting and along the sublimation curve of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 515 (1994).
- [35]. W. F. T. Pistorius, M.C. Pistorius, J.P. Blakeley and L.J. Admiraal, Melting curve of ice VII to 200 Kbar, *J. Chem. Phys.* **38**, 600 (1963).
- [36]. G. Cruz León, S. Rodríguez Romo, V. Tchijov, Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 843 (2002).
- [37]. P.W. Bridgman. *Water in the liquid and five solid forms, under pressure*. Collected Experimental Papers, Vol. I. Harvard University press. Cambridge, MA (1964).
- [38]. Y. Fei, Ho-Kwang Mao and R.J. Hemley, Thermal expansivity, bulk modulus and melting curve of ice H_2O -VII to 20 Gpa, *J. Chem. Phys.* **99**, 5369 (1993).
- [39]. R. Spain, *Multiparameter Equations of State*, Springer-Verlag, New York, 2000.
- [40] J. Babor. *Química General Moderna*. Marín, Barcelona p. 324,(1977).