

00582
4



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUIMICAS**

**PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL AGUA Y CINETICA DE
TRANSICION DE FASE DEL HIELO BAJO ONDA DE CHOQUE
POR SIMULACION TERMODINAMICA**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

P R E S E N T A

GLORIA CRUZ LEON



**Posgrado
Ciencias
Químicas**

TUTOR: DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO AÑO: 2003

1

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Agradecimientos

A CONACyT por el apoyo otorgado.

A mi tutora, miembros del comité tutorial y a los miembros del jurado por su apoyo y comentarios.

Dra. Suemi Rodríguez Romo
Dr. Vladimir Tchijov
Dr. Luis Vicente Hinestroza

Dr. Jaime Keller Torres
Dr. Eduardo Ramos Mora
Dr. Oleg Nagornov
Dr. Luis Vicente Hinestroza
Dra. María Eugenia Costas Basín
Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa
Dr. Ricardo Gaitán Lozano

La Dirección General de Bibliotecas
de la UNAM ha recibido en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.
FIRMARE: Gloria Cruz León
FECHA: 11 - Junio - 2003
LUGAR: UNAM

Esta tesis fue realizada en

FES Cuautitlán, UNAM

Facultad de Química, UNAM

2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dedicatoria

A las personas que me ayudaron y apoyaron.

A mi familia.

1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pag.
Resumen	4
Abstract	5
Introducción	6
Objetivos e hipótesis de trabajo	8
Antecedentes	9
Capítulo 1	
Experimentos con ondas de choque	13
Relaciones constitutivas en las ondas de choque	15
Capítulo 2	
Diagrama de fases y ecuaciones de estado del agua	19
Ecuaciones de estado del agua	20
Ecuaciones de curvas de transición hielo-agua	22
Termodinámica de los polimorfos del hielo	32
Capítulo 3	
Equilibrios de fusión de hielos a alta presión	44
Equilibrios sólido-sólido del hielo II-hielo I, hielo II-hielo III y hielo II-hielo V	47
Capítulo 4	
Modelo cinético de transición de fase múltiple	67
Capítulo 5	
Carga adiabática de ondas de choque en transiciones hielo-agua	74

Capítulo 6	
Análisis general de la simulación	85
Conclusiones	89
Apéndice A	
A.1 Estructura del agua líquida.	91
A.2 Estructura del hielo.	94
Apéndice B	
B.1. Derivación de una fórmula para cambios de C_p	105
Referencias	107

Resumen

El objetivo de esta tesis es el estudio de la termodinámica del hielo y la cinética de los cambios de fase que ocurren bajo cargas de ondas de choque. Nuestro estudio se basa en los experimentos de Larson (J. Glacial., 1984, Vol. 30, p.235) en el cual se analizó la presencia de las fases de hielo en intervalos de presión hasta 3.6 GPa bajo la compresión por ondas de choque, por ser la más precisa y confiable sobre la evidencia de las transiciones de fases múltiples en una muestra de hielo.

La investigación involucra el análisis del diagrama de fases del agua en el intervalo de presión de 0 GPa a 4 GPa y temperatura de 230 K a 470 K; tres ecuaciones de estado del agua y seis ecuaciones termodinámicas de sus fases sólidas: hielos Ih, II, III, V, VI y VII, además de varias funciones termodinámicas.

Se desarrolla un modelo cinético que describe cuantitativamente los cambios de fase múltiple en hielo detallando la compresión de este material por ondas de choque en mezclas fuera de equilibrio. Además, se reproduce teóricamente la histéresis experimental que sigue el hielo para los intervalos de presión y temperatura mencionados. En el diseño de nuestro modelo se partió del estudio de las propiedades termodinámicas de las fases del hielo, usando modelación matemática de las ecuaciones de estado y simulación computacional. Los resultados obtenidos concuerdan bien con datos experimentales de Larson.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Abstract

The objective of the present thesis is to study thermodynamics of ice and kinetics of phase transitions occurring in ice subjected to shock waves. Our investigation is based on the experiments of D. B. Larson (*J. Glaciology*, 1984, Vol. 30, p.235) who conducted shock-wave studies of ice at stress levels up to 3.6 GPa. The data of Larson are among the most precise and reliable available in the literature and give the evidence of multiple phase transitions induced by dynamic loading of ice.

The present study involves the analysis of the phase diagram of water substance in the pressure range 0 - 4 GPa and the temperature range 230 K - 470 K, as well as the analysis of three equations of state of liquid water, six equations of state of its solid phases, ices Ih, II, III, V, VI, and VII, and thermodynamic functions of those phases.

The kinetic model that describes quantitatively multiple phase changes in ice compressed by shock waves is developed. The model is based on thermodynamic properties of ice phases, mathematical modeling of their equations of state, and computer simulations. The non-equilibrium mixtures of transforming ice phases are studied and the experimentally observed hysteresis on the pressure - specific volume phase diagram is reproduced. The results obtained are in good agreement with experimental data of Larson.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Introducción

Representar las propiedades termodinámicas del agua bajo amplios intervalos de presión y temperatura ha sido motivo de más de 100 años de investigación y de un gran número de reportes alrededor del mundo [1]. El estudio del agua y sus polimorfos es entonces, de fundamental interés en gran variedad de problemas científicos y tecnológicos debido a la gran complejidad que presenta su diagrama de fases.

Existen trabajos que proponen ecuaciones de estado para el agua [2-7], estudios experimentales de sus propiedades $P-V-T$ [8-10] y reportes termodinámicos acerca de las propiedades, características, estructuras y transiciones de fase en hielos [11-34], pero son pocos todavía los que tratan la cinética de transición de fase en hielo bajo condiciones dinámicas, particularmente la causada por las ondas de choque.

El comportamiento del hielo en experimentos con ondas de choque a la fecha no ha sido significativa y teóricamente estudiado; los datos más precisos debidos a transformaciones de fase en hielo y reconocidos actualmente por la comunidad científica, fueron obtenidos en 1984 por D.B. Larson [35], donde se analizó la estabilidad y predominio de las fases en intervalos variables de presión. Posteriormente, esta investigación experimental fue tomada en consideración y analizado el importante rol que juega la cinética en el proceso de transiciones dinámicas en hielo [36, 37].

La complejidad asociada al agua y frecuentemente representada a través de diagramas de fases y ecuaciones de estado [37, 38], sugiere la necesidad de seguir profundizando en el estudio de las trayectorias de transición en el espacio termodinámico que sufre el hielo y presentar modelos que se apliquen a este tipo de comportamientos experimentales. Otros datos al respecto que confirman el complejo comportamiento de hielo bajo compresión dinámica se encuentran en los trabajos de E. Gaffney y coautores [39-42].

El presente trabajo propone un modelo cinético adecuado a los fenómenos de transiciones de fase múltiples en hielo causadas por ondas de choque. El desarrollo de dicho modelo se basa en el estudio profundo de las propiedades termodinámicas de las

numerosas fases del hielo (hielos Ih, II, III, V, VI, VII y agua), la derivación de las ecuaciones de estado, modelación matemática de propiedades termodinámicas y, necesariamente, simulación computacional.

La tesis contempla tres partes. En la primera parte (Capítulos 1, 2 y 3) se incluye la base del estudio fisicoquímico de las mezclas binarias agua-hielo. La segunda parte (Capítulo 4) contempla el esquema termodinámico general del modelo cinético elaborado. Por último (Capítulos 5 y 6), presentamos la aplicación de nuestro modelo, los resultados, así como las conclusiones obtenidas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Objetivos e hipótesis de trabajo

Objetivos

- Estudiar teóricamente la dinámica de transiciones de fase múltiples del hielo causadas por ondas de choque y comparar con resultados experimentales reportados por D. B. Larson.
- Seguir los cambios de fase múltiples que tienen lugar en el hielo con variación de propiedades termodinámicas y conocer el comportamiento del sistema. Ampliar el modelo cinético de transiciones de fase múltiples para polimorfos del hielo y agua que describa cuantitativamente el complejo esquema de cambio de fase que sufre el hielo bajo una carga dinámica.
- Evaluar el efecto que tienen las ondas de choque y su propagación sobre las transiciones de fase del hielo.

Hipótesis

"Es posible usar las ecuaciones de estado termodinámicas reportadas para distintas fases del hielo-agua en condiciones fuera de (pero cercanas al) equilibrio."

"El modelo cinético de transiciones de fase múltiples descrito para el hielo y el agua emplea equilibrios binarios de este sistema en forma exitosa porque reproduce bien resultados experimentales."

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Antecedentes

Los estudios sobre el hielo fueron iniciados al comienzo del siglo XX por Bridgman y Tammann [1]. Sus experimentos mostraron que el hielo (agua en estado sólido) era una compleja estructura que, dependiendo de la presión y la temperatura, presentaba formas estables y metaestables que pueden cambiar de unas a otras modificando su estructura molecular.

Una propiedad importante del hielo es que, a presión atmosférica, se expande al solidificarse y cristaliza en el sistema hexagonal [1,23,43] (hielo I_h ordinario); por encima de 2,000 bar aproximadamente, pueden existir diferentes formas cristalinas de hielo designadas como hielos II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI y XII [1,20,24,28-31,44,45], lo que da lugar al fenómeno conocido como polimorfismo (del griego *pollor*, muchos y *morphe*, formas). Estos alótropos son más densos que el agua y sus puntos de fusión generalmente aumentan con la presión. Los hielos Ic y IV son formas consideradas metaestables termodinámicamente. Un fragmento del diagrama "temperatura-presión" con dominios de estabilidad termodinámica de hielos I_h, II, III, V, VI, VII, VIII, y agua líquida se presenta en la Figura 1.

El agua difiere de la mayoría de materiales, ya que a presiones menores de 2,000 bares la pendiente de la línea sólido-líquido es negativa. Sin embargo, algunos otros materiales como el bismuto y el galio siguen su comportamiento en este aspecto. Por otro lado, el hielo terrestre y extraterrestre [42] causa importantes efectos geológicos como la erosión, y es en gran parte responsable de las modificaciones que ocurren en las superficies planetarias.

Actualmente, se han propuesto varios modelos para explicar la estructura del agua. La función de distribución radial ayuda a representar el ordenamiento geométrico molecular del agua y especificar el número de entidades elementales que deben encontrarse en promedio a una distancia r con respecto a un punto dado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

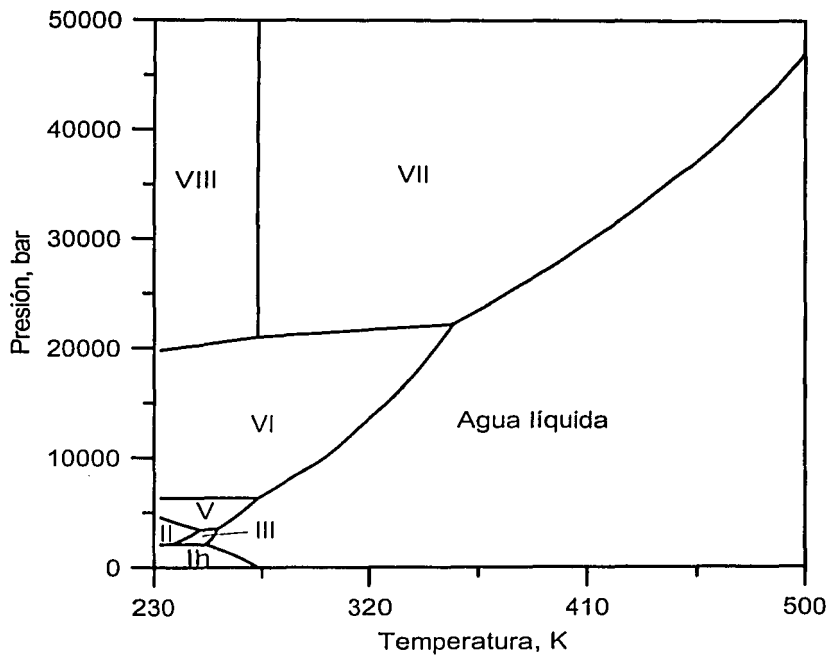


FIGURA 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otras investigaciones han tenido como propósito definir la frontera del límite de fase en coordenadas presión-temperatura entre las numerosas fases que presenta el agua, basándose en fuentes de datos experimentales y ecuaciones de correlación propuestas [4,7,22,24,38].

Sin embargo, el estudio del comportamiento del hielo bajo cargas de ondas de choque se reporta en escasas publicaciones. La carga dinámica de un material a través de ondas de choque es un proceso muy rápido y dura usualmente alrededor de 10^{-6} s; en algunos experimentos los valores de la presión alcanzan unos megabares. Los impulsos dinámicos de tanta intensidad causan múltiples procesos cinéticos de transiciones de fase, poco conocidos teóricamente.

El primer modelo cinético para describir procesos de transiciones de fase múltiples en un material sólido causadas por ondas de choque fue propuesto por Hayes [46]. Según el modelo de Hayes, el material sujeto a carga dinámica es un material no-homogéneo, compuesto de diferentes fases las cuales se transforman unas a otras, de acuerdo con ciertas reglas cinéticas, las cuales involucran funciones termodinámicas de las fases, particularmente las funciones de Helmholtz [38].

Aunque se admite en éste modelo que el número N de fases involucradas puede ser arbitrario, Hayes solo aplicó su modelo al caso de bismuto con $N = 3$ fases coexistentes (bismuto I, bismuto II y bismuto líquido). Sin embargo, en el caso del hielo este modelo cinético debe ser generalizado debido a que los experimentos reportados [35,36] demuestran la coexistencia de más de 3 fases (hielo Ih, hielo V, hielo VI y agua) en el proceso dinámico de transiciones de fase causadas por ondas de choque.

Actualmente se han reportado dos publicaciones [36,37] para describir el fenómeno de transiciones de fase múltiples en hielo. La publicación [37] del 1997 reporta un paso importante en el desarrollo de la teoría hacia la explicación de este fenómeno que empezó en 1995 [36], este consistió en proponer un primer esquema sobre el modelo cinético de transición de fase en hielo. En dicho modelo se involucra el análisis del diagrama de fases del agua en el intervalo de presión de 0 hasta aproximadamente 20,000 bar y temperatura de -40°C a cerca de 30°C ; una ecuación de estado para el agua y las cinco ecuaciones

termodinámicas de sus fases (hielo Ih, II, III, V y VI), además de varias funciones de estado termodinámicas de las mismas como energía interna, entalpía, etc.; todo esto incluido en un paquete de software por ser un modelo numérico.

El modelo anteriormente presentado [36] cubre parcialmente el incremento de presión, pero no explica la histéresis del diagrama $P-V$ del hielo indicada en los experimentos de Larson [35], tampoco cubre todo el intervalo de presión trabajado experimentalmente el cual alcanza las 36,000 bares. Además, el reporte [36] no toma en consideración la simulación termodinámica para el hielo VII el cual está indicado en experimentos de Larson. En nuestro trabajo seguimos este estudio y completamos la simulación computacional del experimento, integrando todo el intervalo de parámetros anteriormente mencionados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1

Experimentos con ondas de choque

Los experimentos con ondas de choque en hielo realizados por Larson [35] emplearon el aparato que se indica en la Figura 2, en el esquema se puede apreciar como el impacto del proyectil a las placas de hielo induce mecánicamente la onda de choque bajo condiciones de presión uniaxial. El experimento consistió en lo siguiente:

- ❖ Proyectiles de Polimetilmetacrilato (PMMA) fueron acelerados con gas comprimido en el cargador antes de ser impactados en el blanco.
- ❖ La onda de choque producida por el impacto carga la muestra y varios microsegundos después la muestra es relajada a presión ambiental.
- ❖ La carga y la descarga de la muestra monitoreadas por un electromagneto externo proporcionaron los datos para cada experimento, estos fueron registrados en voltaje-tiempo trazados por un osciloscopio y posteriormente digitalizados y convertidos a velocidad de partícula en función del tiempo de acuerdo con la ecuación:

$$U_p = E/(BL)$$

donde U_p es velocidad de partícula, E es la fuerza electromotriz registrada, B es la fuerza del campo magnético, y L es la longitud de la placa.

- ❖ La medición de propiedades P - V - T del hielo se basó en el esquema de relaciones constitutivas de Lagrange [47].

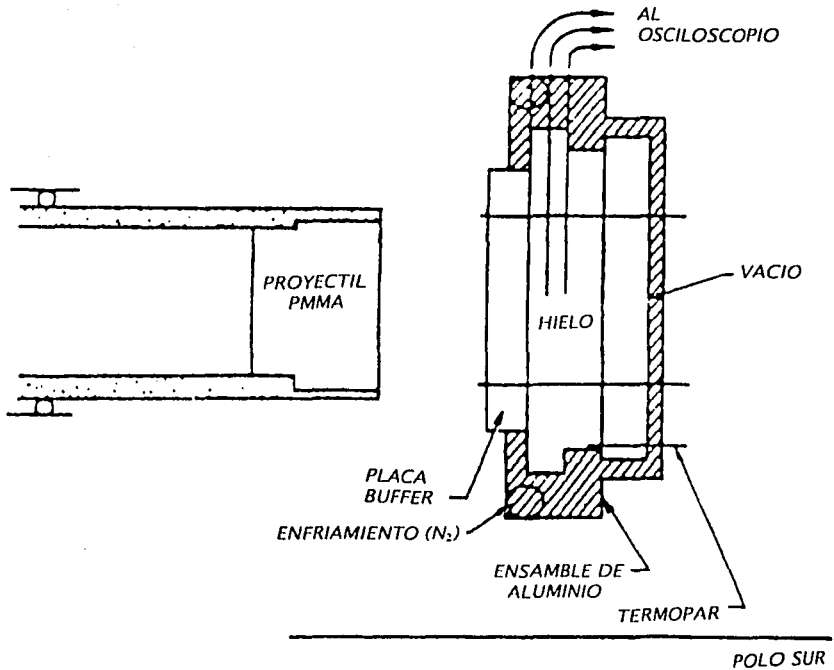


FIGURA 2. Esquema del aparato experimental empleado por Larson [35], para inducir las ondas de choque a las placas de hielo. El proyectil y la placa buffer fueron hechas de Polimetilmetacrilato. La temperatura del hielo se mantuvo a 263 K con circulación controlada de vapores de Nitrógeno frío a través de un serpentín de enfriamiento en el ensamble de Aluminio. Delgadas láminas de latón fueron implantadas a diferentes distancias a lo largo del camino de la onda de choque, la primera lámina localizada en la interfase de la placa buffer y el hielo indicó la velocidad de partícula impartida al hielo y las siguientes dos indicaron el desarrollo del perfil de la onda de choque.

Relaciones constitutivas en las ondas de choque

El desarrollo de recalibraciones de Lagrange para medir series de velocidad de partícula-tiempo o perfiles presión-tiempo en experimentos de ondas de choque es un importante avance en el estudio de materiales sometidos a condiciones de estiramiento unidimensional en ondas de compresión y rarefacción.

Los registros para estas mediciones proporcionan un medio para calcular relaciones constitutivas entre presión, velocidad de partícula y volumen específico directamente de las ecuaciones de movimiento expresando la conservación de masa y momentum [47].

El cálculo de las relaciones constitutivas para el experimento de Larson involucró ecuaciones en coordenadas de Euler y ecuaciones en coordenadas de Lagrange.

En el caso unidimensional, las coordenadas de Euler son x y t , donde x es la coordenada espacial (en el sistema de coordenadas fijo) y t es el tiempo. Las coordenadas de Lagrange son h y t . Entonces, a lo largo del tiempo, x es la función $x=h(x, t)$. Se puede resolver esta ecuación con respecto a h : $h=h(x, t)$.

La ecuación de continuidad en coordenadas de Euler x y t es:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_x + \rho \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_t + v \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_t = 0 \quad (1)$$

Entonces, en coordenadas de Lagrange, las derivadas de $\rho(h, t) = \rho(h(x, t), t)$ son:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial \rho}{\partial h}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_h$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial \rho}{\partial h}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_t$$

Si la velocidad de partícula U_p es función de la coordenada h y del tiempo t , $U_p = U_p(h(x, t), t)$, entonces:

$$\left(\frac{\partial U_p}{\partial x}\right)_i = \left(\frac{\partial U_p}{\partial h}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_i$$

Sustituyendo las derivadas en la ecuación con coordenadas Eulerianas:

$$\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial h}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_h\right] + \left[\rho \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_i\right] + \left[v \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial h}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_i\right] = 0$$

Rescribiendo:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_h + \left(\frac{\partial \rho}{\partial h}\right)_i \cdot \left[\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_x + v \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_i\right] + \rho \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_i = 0$$

Finalmente, se obtiene la ecuación en su *forma mixta* o en coordenadas Eulerian-Lagrangianas:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_h + \rho \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_i = 0 \quad (2)$$

Por deducción similar y partiendo de la ecuación de movimiento donde $U_p = U_p(h(x, t), t)$ y la presión $\sigma = \sigma(h(x, t), t)$ obtenemos la segunda ecuación en su *forma mixta*:

$$\rho \frac{\partial U_p}{\partial t} + \rho U_p \frac{\partial U_p}{\partial x} = - \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (3)$$

La integración de las dos ecuaciones en su *forma mixta*, da como resultado las ecuaciones diferenciales expresando el balance de masa y momento a lo largo del camino termodinámico de la partícula en términos de las capacidades caloríficas C_{U_p} y C_σ como sigue [35,47]:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial U_p}\right)_h = - \frac{V_0}{C_{U_p}}, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_p}\right)_h = \rho_0 C_\sigma \quad (4)$$

Larson [35] empleó las ecuaciones (4) para obtener sus datos experimentales sobre transiciones de fase múltiples en hielo. La Figura 3 muestra la comparación de resultados experimentales de Larson para hielo con la isoterma del hielo a 263 K.

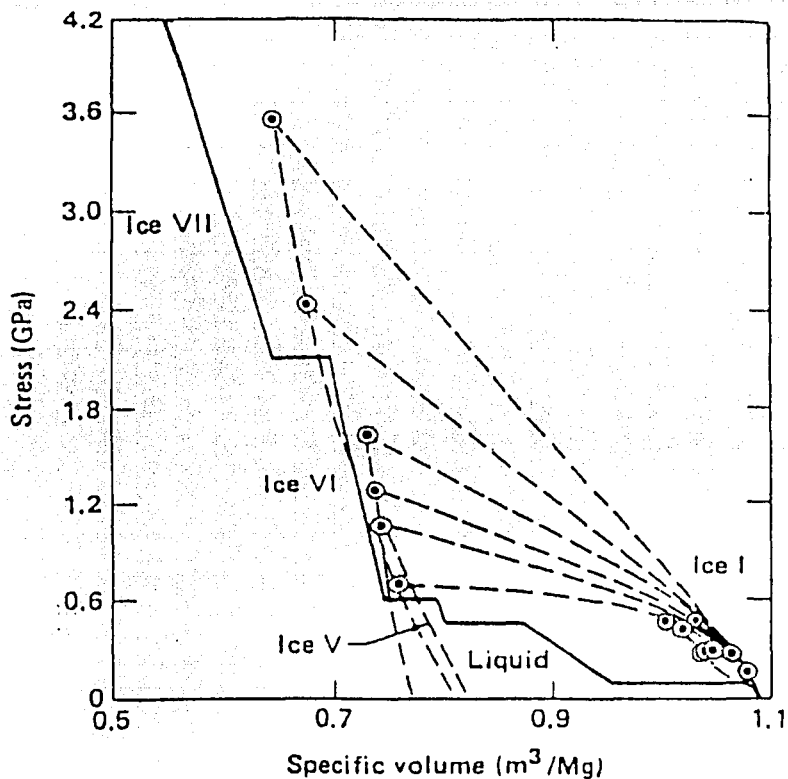


FIGURA 3. Datos experimentales de Presión vs Volumen específico, obtenidos para hielo [35], y comparación con la isoterma a 263 K. Los experimentos indican: en el intervalo de la presión 0.15-0.2 GPa inicia la fusión del hielo Ih y el desarrollo de la cúspide de rompimiento en la curva de compresión, en el intervalo 0.2-0.5 GPa (1 GPa = 10^4 bar) se observa mezcla de hielo Ih y Agua, en el intervalo 0.6-1.7 GPa estado final hielo VI remanente como congelado o estado metaestable, arriba de 2.26 GPa comienza la transformación a hielo VII estable, 2.4-3.6 GPa región de mezcla de fases hielo VI- hielo VII.

Capítulo 2

Diagrama de fases y ecuaciones de estado del agua

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. En Fig. 1 se puede apreciar el diagrama P - T del agua en intervalos de temperatura $230 \leq T \leq 500$ K y presión $0 \leq P \leq 50,000$ bar, donde se encuentran los dominios de estabilidad termodinámica de agua líquida y también de sus fases sólidas estables (hielos Ih, II, III, V, VI, VII, y VIII). El tener tantas fases sólidas ha dado origen a proponer varias ecuaciones de estado [4-6,38] que describen sus propiedades termodinámicas y ajustan a datos experimentales obtenidos.

Este capítulo describe el diagrama de fases del agua, sus ecuaciones de estado y las ecuaciones propuestas para las líneas de fusión hielo-agua, se evalúan y comparan con resultados experimentales reportados y se verifica el comportamiento sobre la base de la representación adecuada de los dominios de estabilidad del hielo, a través de la simulación por computadora. Así mismo, se propone una nueva ecuación para la línea de transición de fase hielo VII – agua.

En 1984 la General Assembly of the *International Association for the Properties of Steam (IAPS)* adoptó la formulación para las propiedades termodinámicas del agua [4,48]. Esta formulación fue designada como la IAPS-84 y emplea una ecuación fundamental para la función de Helmholtz en términos de temperatura y densidad reducidos.

En 1989 Saul y Wagner [4] propusieron una ecuación de estado para el agua retomando nuevamente la función de Helmholtz. Esta ecuación contiene 58 coeficientes ajustables y sugiere ser muy adecuada para seguir los datos experimentales de las propiedades termodinámicas del agua bajo los intervalos de presión y temperatura requeridos en nuestra simulación. Esta ecuación cubre la región de estado líquido de la línea de fusión hasta 1273 K y presiones hasta 250,000 bar.

TFSIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otro lado, en 1990 Chizhov y Nagornov [38] estudiaron las propiedades termodinámicas de agua y hielo Ih hasta aproximadamente 2,000 bar, y propusieron una ecuación de estado del 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 [6] en 1994, la ecuación cubre temperaturas hasta 2000 K y presiones superiores a 100,000 bar; la extensión de la ecuación para mezclas fluidas queda a discusión.

Con base a las ecuaciones de estado anteriormente mencionadas, estas fueron usadas de acuerdo a los intervalos de estabilidad indicados y analizadas con respecto a los datos experimentales. Cabe mencionar que en esta tesis se implementa el ajuste a la ecuación de la línea de transición hielo VII-agua, tomando un intervalo de presión de 20,000 bar hasta aproximadamente las 200,000 bar de acuerdo a los datos experimentales reportados [50].

Ecuaciones de estado del agua

Las ecuaciones de estado empleadas para el agua fueron elegidas minuciosamente de acuerdo con nuestras necesidades de simulación las cuales implicaban la extensión del intervalo de las presiones hasta el dominio de estabilidad de hielo VII. Nosotros empleamos y evaluamos varias ecuaciones de estado: ecuación de Chizhov y Nagornov [38], ecuación fundamental de 58 coeficientes de Saul y Wagner [4], ecuación de estado para la energía de Helmholtz propuesta por Pitzer y Sterner [6], y ecuación de estado de Halbach y Chatterjee [3]; el objetivo de esto fue seleccionar la ecuación que proporcionara la mayor congruencia con los datos experimentales.

- Ecuación de Chizhov y Nagornov [38]
(Válida hasta 2,000 bar y $T \geq 253$ K)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$V(P, T) = V_0 \exp \left\{ - \int_{P_0}^P \beta_T(P, T) dp + \int_{T_1}^T \alpha_T(P, \tau) d\tau \right\}, \quad (5)$$

donde

$$\alpha_T(P, T) = A + B/(C + \Pi),$$

$$A = a_1 + a_2 T + a_3 T^2,$$

$$B = a_4 + a_5 T + a_6 T^2 + a_7 \Pi T + a_8 \Pi,$$

$$C = a_9 + a_{10} T + a_{11} T^2 + a_{12} T^3,$$

$$\Pi = P + a_{13} P^2 + a_{14} P^3,$$

$$\beta_T(P, T) = \beta_T(P, T_1) - \int_{T_1}^T \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial P} \right)_T d\tau,$$

$$\beta_T(P, T_1) = \sum_{n=0}^4 b_n P^n,$$

$P_0 = 1$ bar, $T_1 = 323.16$ K. Los valores de todos los coeficientes (a_n, b_n) se encuentran en el artículo [38]. Las integrales se calculan numéricamente.

• Ecuación de 58 coeficientes de Saul y Wagner [4]

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

$$P(\delta, \tau) = \rho RT \left(1 + \delta \frac{\partial \Phi}{\partial \delta} \right) \quad \delta = \frac{P}{\rho_c} \quad \tau = \frac{T_c}{T} \quad (6)$$

δ - densidad reducida

τ - inverso de la temperatura reducida

Φ - energía de Helmholtz adimensional [$\Phi = f(T, P)$]

• Ecuación propuesta por Pitzer y Sterner [6]

(Válida para temperatura hasta 2,000 K y para presión que supere 100,000 bar)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{P}{RT} = \rho + C_1 \rho^2 - \rho^2 \left[\frac{(C_3 + 2C_4 \rho + 3C_5 \rho^2 + 4C_6 \rho^3)}{(C_2 + C_3 \rho + C_4 \rho^2 + C_5 \rho^3 + C_6 \rho^4)^2} \right] + C_7 \rho^2 \exp(-C_8 \rho) + C_9 \rho^2 \exp(-C_{10} \rho) \quad (7)$$

donde C_1, \dots, C_{10} son funciones de temperatura T .

• Ecuación Halbach y Chatterjee [3]

(Válida para temperatura 375.15 T (K) 1273.15 y presión 100 P 200,000 bar)

$$P = \frac{R \cdot T}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V} \cdot (\bar{V} + b) \cdot \sqrt{T}} \quad (8)$$

donde $R = \text{const}$, a y b son funciones de temperatura T , y \bar{V} es el volumen molar.

Entre las cuatro ecuaciones (5)-(8), nosotros hemos elegido la ecuación fundamental de 58 coeficientes de Saul y Wagner (6) debido a que cubre los intervalos de temperatura y presión más amplios entre las ecuaciones empleadas y permite calcular todas las funciones termodinámicas necesarias (energía interna, entalpía, coeficiente de expansión térmica, etc.) por diferenciación analítica. Además, Tchijov¹ demostró recientemente que la ecuación de Saul y Wagner (6) es la mejor en el área metaestable del agua a altas presiones.

Ecuaciones de curvas de transición hielo-agua

Ecuación de Simon

Para describir las ecuaciones de las líneas de transiciones de fase sólido-líquido se ha utilizado con gran éxito la ecuación empírica propuesta por Simon y Glatzel en 1929, llamada ecuación de Simon [7,49-51]. Esta ecuación presenta la dependencia de la

¹ V. Tchijov, Analysis of the equations-of-state of water in the metastable region at high pressures, *J. Chem. Phys.* 116, 8631 (2002)

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:

$$P = P_0 + A \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^C - 1 \right], \quad (9)$$

donde P y T son la presión y temperatura de fusión, P_0 y T_0 son coordenadas fijas (usualmente, las del punto triple correspondiente) y A y C son constantes.

Tabla 1. Datos de acuerdo a los puntos triples correspondientes de hielos y valor de sus constantes de acuerdo con Fletcher [49]:

Hielo Ih-Líquido	$P_0 = 0$ bar	$T_0 = 273.15$ K
	$A = -3952$	$C = 9.0$
Hielo III-Líquido	$P_0 = 2070$ bar	$T_0 = 251.15$ K
	$A = 620$	$C = 60$
Hielo V-Líquido	$P_0 = 3460$ bar	$T_0 = 256.15$ K
	$A = 4100$	$C = 8.1$
Hielo VI-Líquido	$P_0 = 6250$ bar	$T_0 = 273.31$ K
	$A = 7070$	$C = 4.46$
Hielo VII- Líquido	$P_0 = 21500$ bar	$T_0 = 354.75$ K
	$A = 5030^*$	$C = 5.135^*$
	$A = 5833^{**}$	$C = 4.88^{**}$

* A y C para la línea hielo VII-agua con ecuación de Simón respecto a datos experimentales [50].

** A y C para hielo VII-agua con nuestro ajuste a datos de Pistorius [50].

La ecuación de Simon (9) 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 [7,22,36].

Empleando el método de mínimos cuadrados y usando los datos experimentales de Pistorius et al. [50] para hielo VII, se realizó en esta tesis el ajuste a la ecuación de Simon, a partir de datos de presión y temperatura para A y C desconocidas; de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\left[P_1 - \left(P_o + A \left(\frac{T_1}{T_o} \right)^C - 1 \right) \right]^2 + \left[P_2 - \left(P_o + A \left(\frac{T_2}{T_o} \right)^C - 1 \right) \right]^2 + \dots +$$

$$\left[P_{27} - \left(P_o + A \left(\frac{T_{27}}{T_o} \right)^C - 1 \right) \right]^2 = \sum_{i=1}^{n=27} \left[P_i - \left(P_o + A \left(\frac{T_i}{T_o} \right)^C - 1 \right) \right]^2 = F(A, C)$$

donde se toman en cuenta los 27 puntos experimentales de Pistorius et al. [50].

La condición necesaria para el mínimo la función $F(A, C)$ es:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial C} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} F_1(A, C) = 0 \\ F_2(A, C) = 0 \end{cases}$$

La condición arriba escrita es un sistema no lineal de dos ecuaciones con dos incógnitas A y C . Se aplicó el método numérico de Newton para su solución numérica. Los valores de A y C obtenidos son los presentados en la Tabla 1.

Ecuación de Kechin

Debido a las discrepancias encontradas entre la ecuación de Simon y los datos experimentales de la línea de fusión hielo VII-agua se buscó otro tipo de ecuación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La ecuación más relevante para aplicarse en el caso del hielo VII es la propuesta por Kechin [51] en 1995. Esta ecuación, basada en principios termodinámicos y nunca aplicada para el caso de hielos, fue desarrollada para describir las curvas de fusión ascendentes y descendentes, además de curvas con un máximo.

La ecuación aproxima con exactitud las curvas de fusión de diferentes sustancias sobre un amplio intervalo de temperaturas de fusión y presiones; y toma como base la ecuación de Simon escrita en la siguiente forma:

$$P = P_o + A \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^C - 1 \right] \Leftrightarrow \frac{P - P_o}{A} = \left(\frac{T}{T_o} \right)^C - 1 = \left[\frac{P - P_o}{A} + 1 \right]^{\frac{1}{C}} = \frac{T}{T_o} \Rightarrow$$

$$T = T_o \cdot \left(\frac{P - P_o}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{C}}$$

Entonces las dos formas equivalentes de la ecuación de Simon son:

$$P = P_o + A \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^C - 1 \right] \Leftrightarrow T = T_o \cdot \left(\frac{P - P_o}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{C}} \quad (10)$$

La ecuación presentada por Kechin [51] que generaliza la ecuación de Simon-Glatzel contempla tres parámetros de ajuste A , C y b_3 :

$$T = T_o \cdot \left(\frac{P - P_o}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{C}} \cdot e^{-b_3(P - P_o)}$$

Ajustando la ecuación (10) a los datos experimentales de Pitorius et al. [50] por medio del método de mínimos cuadrados, obtuvimos los nuevos valores de parámetros:

$$A = 9471, C = 1/b_2 = 1/0.2812 \text{ y } b_3 = 0.8646 \times 10^{-3}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Nuestro ajuste por el método de mínimos cuadrados contempla las diferencias cuadradas entre la temperatura de fusión experimental y la temperatura de fusión calculada en la forma siguiente:

$$\left[T_1 - T_o \left(\frac{P_1 - P_o}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{C}} \cdot e^{-b_3(P_1 - P_o)} \right]^2 + \dots + \left[T_n - T_o \left(\frac{P_n - P_o}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{C}} \cdot e^{-b_3(P_n - P_o)} \right]^2 = F(A, C, b_3)$$

Condición necesaria para el mínimo de la función $F(A, C, b_3)$ es:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial C} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial b_3} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} F_1(A, C, b_3) = 0 \\ F_2(A, C, b_3) = 0 \\ F_3(A, C, b_3) = 0 \end{cases}$$

Nuevamente, la condición arriba escrita es un sistema no lineal de tres ecuaciones con tres incógnitas A , C , y b_3 ; y fue resuelto numéricamente por el método de Newton.

Ecuación de Wagner-Saul-Pruß

En 1994 Wagner et al. [7] propusieron otra ecuación para calcular la presión de fusión del hielo VII que cubre el intervalo de temperatura de 355 a 715 K y el intervalo de presión de 22160 bar hasta 200,000 bar. Los autores mencionan que en el intervalo total de presión la ecuación representa mediciones seleccionadas de presión de fusión dentro de su incertidumbre experimental.

La ecuación de Wagner-Saul-Pruß es:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\ln \pi = 0.173683 \times 10^1 (1 - \theta^{-1}) - 0.544606 \times 10^{-1} (1 - \theta^4) + 0.806106 \times 10^{-7} (1 - \theta^{22}) \quad (11)$$

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

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

Con el fin de evaluar cuál sería la mejor ecuación a emplear para el hielo VII en nuestro modelo cinético, decidimos investigar la fluctuación de valores empleando esta última ecuación y compararlos con los obtenidos en la ecuación de Kechin (10). Las Figuras 4, 5 y 6 muestran los resultados.

La Figura 4 grafica los resultados experimentales del hielo VII, los datos calculados empleando el método de mínimos cuadrados a la ecuación de Simon (9) y los obtenidos con ecuación de Kechin (10).

La Figura 5 presenta la tendencia que siguen los puntos calculados del hielo VII, con respecto a los valores experimentales. Se observa que la diferencia $P_{\text{experimental}} - P_{\text{calculada}}$ queda por debajo de cero para la ecuación de Wagner-Saul-Pruß (11) lo que indica que esta ecuación proporciona valores por arriba de los experimentales; por el contrario la ecuación de Kechin da diferencias negativas y positivas mostrando que los valores calculados son mayores y menores que los experimentales y que están oscilando alrededor de la curva de experimentación.

En la Figura 6 se representa la suma acumulada de diferencias cuadradas con respecto a los 26 puntos experimentales y se observa que la sumatoria de cuadrados con ecuación de Kechin es menor hasta 22 puntos que con ecuación de Wagner-Saul-Pruß (11), cuando se desea trabajar por debajo de 140,000 bar. Para presiones superiores ambas ecuaciones dan resultados muy similares.

El análisis gráfico anterior, que traza la línea de equilibrio para el hielo VII-agua y emplea tres ecuaciones seleccionadas, nos dá la pauta para evaluar que la ecuación de

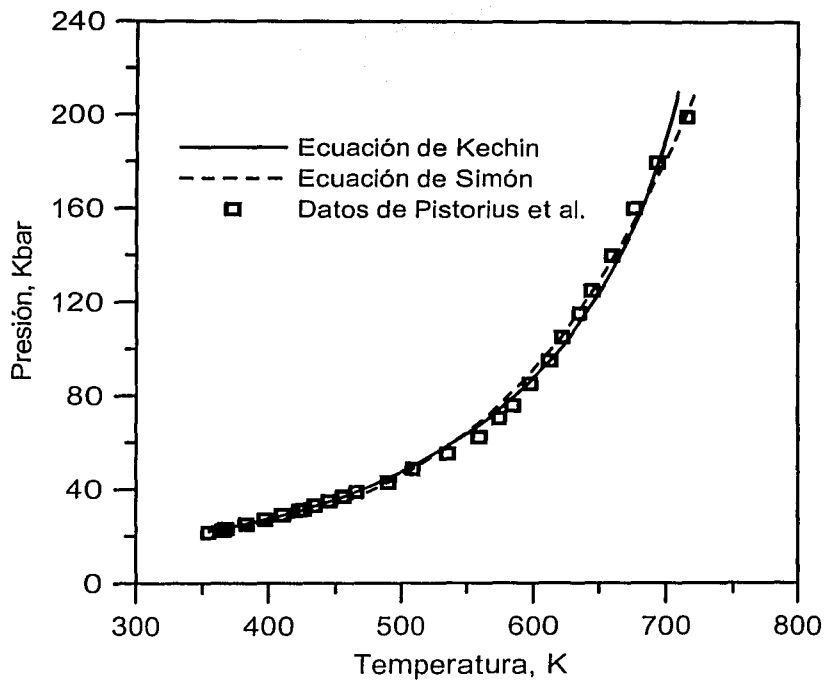


FIGURA 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

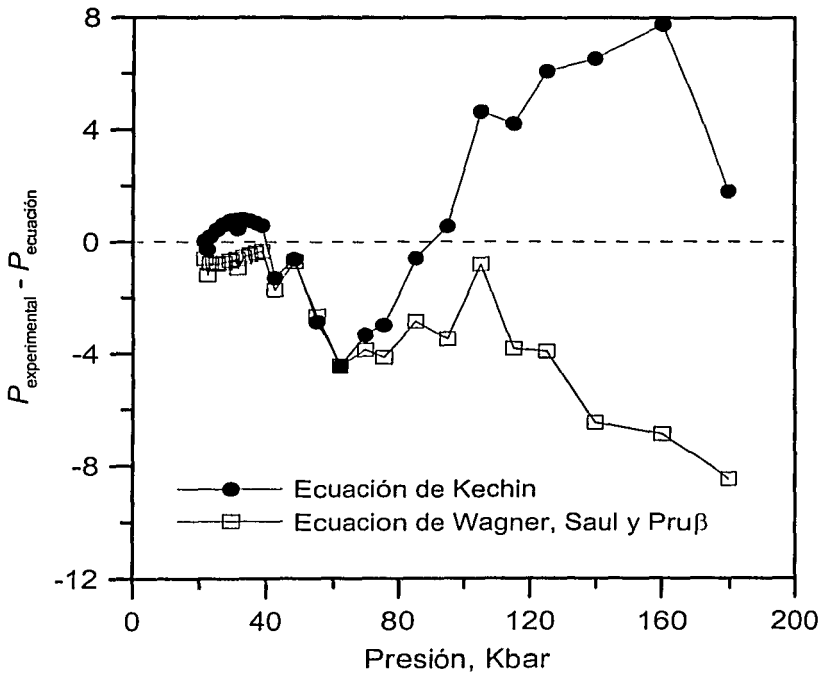


FIGURA 5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

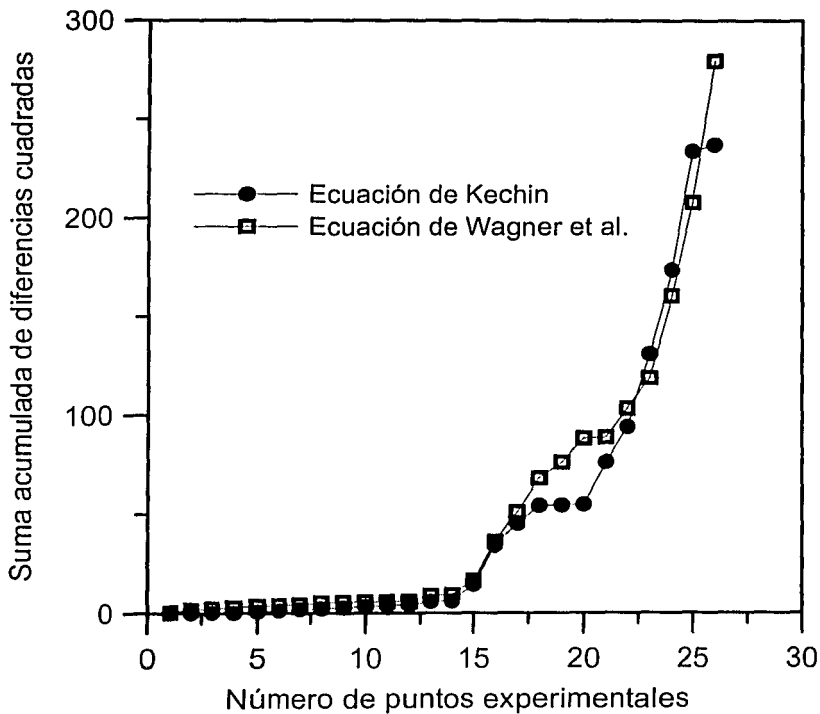


FIGURA 6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Kechin (10) es la que mejor sigue los datos experimentales del hielo VII. Usando las otras dos ecuaciones citadas y considerando además que en nuestro modelo cinético propuesto se requieren cubrir las presiones hasta 36,000 bar, decidimos que la ecuación de Kechin es la mejor opción para ser integrada al modelo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Termodinámica de los polimorfos del agua

Debido a que el modelo cinético de transiciones de fase múltiples en hielo que se explicará más adelante en el Capítulo 4 requiere las ecuaciones de estado para el hielo Ih y todos sus polimorfos [34], a continuación se presenta el esquema y planteamiento de derivación de dichas ecuaciones.

Ecuación de estado de hielo Ih

En el estudio de las propiedades termodinámicas y equilibrio de fusión del hielo, se usan las ecuaciones en la forma: $V_i = V_i(P, T)$, donde el subíndice indica el tipo de hielo en cuestión (hielos Ih, II, III, V, VI y VII).

La ecuación puede construirse con los datos de mediciones experimentales del:

- Coefficiente de expansión térmica $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
- Coefficiente de compresibilidad isotérmica $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

La ecuación de estado $V_i = V_i(P, T)$ se presenta en forma diferencial como:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Podemos reescribir esta ecuación como:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \Leftrightarrow \frac{dV}{V} = -\beta dP + \alpha dT \quad (12)$$

Integrando la ecuación anterior llegamos a la siguiente fórmula:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$V_i = V_i(P_0, T_0) \cdot \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha(P_0, T) dT\right) \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta(P, T) dP\right) \quad (13)$$

donde $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 273.15$ K y $V_i(P_0, T_0) = 1.091$ m³/kg.

Ahora para obtener la ecuación de estado de hielo Ih, es necesario calcular ambas integrales y conocer el valor de los coeficientes.

- Para conocer α se emplea la ecuación propuesta por Butckovich [52], la cual es un polinomio de tercer orden

$$\int_{T_0}^T \alpha(P_0, T) dT = \int_{T_0}^T \left(\frac{157.56 + 0.5555556T + 2.655 \cdot 10^{-2} T^2 + 7.11 \cdot 10^{-4} T^3}{10^6} \right) dT$$

T_i = Temperatura en °C

- Para encontrar β se usa su recíproco o el coeficiente de elasticidad K_T , el cual de acuerdo a datos experimentales tiene la forma general de la ecuación de línea recta con respecto a P :

$$\frac{1}{\beta(P, T)} = K_T(P, T) = K_T(P_0, T) + m(P - P_0)$$

$$K_T(P_0, T) = 86.47 \cdot 10^8 \frac{1 - aT_i}{1 - aT_m} = \frac{86.47 \cdot 10^8}{1 - aT_m} (1 - aT_i)$$

$$a = 1.418 \times 10^{-3} \text{ y } T_m = -16^\circ \text{C}$$

entonces: $\frac{1}{\beta(P, T)} = A(1 - aT_i) + m(P - P_0)$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En forma equivalente podemos escribir:

$$\frac{1}{\beta(P, T)} = K_T(P_0, T) + m(P - P_0) = \frac{1}{\beta(P_0, T)} + m(P - P_0) =$$

$$\frac{1}{\beta^0(T)} + m(P - P_0) = \frac{1 + m\beta^0(T)(P - P_0)}{\beta^0(T)}$$

$$\beta(P, T) = \frac{\beta^0(T)}{1 + m\beta^0(T)(P - P_0)}$$

Calculando las integrales, tenemos la ecuación de estado de hielo Ih:

$$V_I = \frac{V_I(P_0, T)}{[1 + m\beta^0(T)(P - P_0)]^{\frac{1}{m}}} \quad (14)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ecuaciones de estado de hielo III, V y VI

Por deducción similar se obtienen las ecuaciones de estado $V=V(P, T)$ de los hielos III, V y VI [34]. Estas ecuaciones, en particular, se usan para estudios de propiedades termodinámicas de mezclas binarias hielo-agua como se explica en los párrafos posteriores.

Las ecuaciones de estado de hielo III, hielo V y hielo VI pueden ser establecidas por integración de la ecuación que relaciona α_T y β_T 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 llamamos el salto del volumen específico durante la transición de fase.

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:

$$V_{III}(P, T) = [V_I(P_0, T) + \Delta V_{I-III}] \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta_{III}(P, T) dP\right) \quad (15)$$

2. Ecuación de estado del hielo V:

$$V_V(P, T) = [V_{III}(P_0, T) + \Delta V_{III-V}] \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta_V(P, T) dP\right) \quad (16)$$

3. Ecuación de estado del hielo VI:

$$V_{VI}(P, T) = [V_V(P_0, T) + \Delta V_{V-VI}] \cdot \exp\left(-\int_{P_0}^P \beta_{VI}(P, T) dP\right) \quad (17)$$

Las ecuaciones de estado de los hielos III, V y VI (15)-(17) al igual que la obtenida para el hielo Ih (14) son de gran importancia, pues en base a ellas se pueden obtener otras funciones termodinámicas como las capacidades caloríficas y la función de Gibbs además de investigar el equilibrio de fusión y calcular sus curvas numéricamente para los diagramas P - T .

Los detalles de la derivación de las ecuaciones anteriores, al igual que los de las propiedades termodinámicas se encuentran en la referencia 34.

Ecuación de estado de hielo VII

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Como ya lo hemos mencionado, el modelo cinético anteriormente propuesto [36] no incluye hielo VII aunque los experimentos de Larson [35] indican su presencia cuando la

presión alcanza los 36,000 bar. Esto hace necesario que en esta tesis se realice un estudio de la ecuación de estado de hielo VII y sus propiedades termodinámicas.

Para llevar a cabo el estudio termodinámico del hielo VII se requiere:

- Datos experimentales del hielo VII.
- Evaluación de una ecuación de estado para el hielo VII para su dominio de estabilidad (21,000 a 200,000 bar aproximadamente).
- Cálculo de las adiabatas de la mezcla binaria de hielo VII y agua. Dichas adiabatas sirven para predecir cualitativamente el comportamiento de ondas de choque en una muestra de hielo.

En la deducción de la ecuación de estado del hielo VII se tomó como base la curva experimental de fusión de Pistorius [50] y los datos P - V - T experimentales agua-hielo VII reportados por Fei et al. [22] en 1993. En términos generales, esta ecuación de estado ha sido derivada por Fei et al. [22] y tiene la forma:

$$V_{VII}(P, T) = V(P, 300K) \cdot \exp \left[\int_{300K}^T \alpha(P, T) dT \right] \quad (18)$$

$$\alpha(P, T) = \alpha_0(T) \left(1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P \right)^{-\eta}$$

$$\alpha_0(T) = a_0 + a_1 T$$

Donde:

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

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

$$K'_{T_0} = 4.2 \pm 0.5$$

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

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

En el trabajo de Fei et al. [22], la presión P se relaciona con el volumen específico V a temperatura $T=300K$ por medio de la ecuación de Birch-Murnaghan [22]:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$P = \frac{3}{2} K T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left[1 - \frac{3}{4} (4 - K' T_0) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - 1 \right] \right]$$

En nuestro trabajo, esta ecuación se resuelve numéricamente empleando de método de Newton-Raphson para obtener $V_{VII}(P, 300K)$.

Finalmente, calculando la integral $\int_{300K}^T \alpha(P, T) dT$, obtenemos la ecuación de estado de hielo VII:

$$V_{VII}(P, T) = V_{VII}(P, 300K) \exp \left\{ \left(1 + \frac{K' T_0}{K T_0} P \right)^{-n} \cdot \left[a_0 (T - T_0) + \frac{a_1}{2} (T^2 - T_0^2) \right] \right\} \quad (19)$$

Capacidad calorífica C_p de agua y sus fases sólidas

En los estudios de propiedades termodinámicas de agua y hielos se usa también la capacidad calorífica C_p . Basándonos en las ecuaciones de estado de agua y hielos anteriormente escritas, así como en las capacidades caloríficas de todas las fases de agua, se puede calcular funciones termodinámicas como la energía interna E , la entalpía H , la función de Gibbs G , etc. En este párrafo, se describe el método que empleamos para calcular las capacidades caloríficas C_p de varias fases de agua.

Para el agua líquida, optamos emplear la ecuación de estado de Saul y Wagner [4], donde se usa la función de Helmholtz Φ con 2 variables independientes densidad ρ y temperatura T :

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

donde Φ^0 y Φ^r son la parte ideal y la parte residual de la función de Helmholtz, respectivamente [4].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La capacidad calorífica de agua en unidades reducidas $\delta = \rho / \rho_c$ y $\tau = T / T_c$ se expresa como [4]:

$$\frac{C_p(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2 (\Phi_{\tau\tau}^0 + \Phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta \Phi_{\delta}^r - \delta \tau \Phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta \Phi_{\delta}^r + \delta^2 \Phi_{\delta\delta}^r}, \quad (20)$$

donde

$$\Phi_{\delta}^r = \frac{\partial \Phi^r}{\partial \delta}, \quad \Phi_{\tau\tau}^0 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \tau^2}, \text{ etc.}$$

Ya que la función de Helmholtz para el agua líquida se presenta en el trabajo [4] en forma analítica, todas las derivadas se calculan analíticamente.

La capacidad calorífica de hielo Ih se calcula según el método descrito por Chizhov y Nagornov [38]. La capacidades caloríficas de hielos III, V, VI y VII se calculan por medio del siguiente algoritmo:

1. Se calcula la capacidad calorífica $C_{p,VII}$ de hielo VII. Según Fei et.al. [22],

$$C_{p,VII}^0(T) = a + bT - cT^{-2},$$

donde $C_{p,VII}^0$ es la capacidad calorífica de hielo VII a la presión $P_0 = 1$ bar y temperatura T ; a , b y c son constantes. La capacidad calorífica $C_{p,VII}(P, T)$ en función de la temperatura y presión se calcula como [53]

$$C_{p,VII}(P, T) = C_{p,VII}^0(T) - T \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial^2 V_{VII}}{\partial T^2} \right) dP \quad (21)$$

La integral se evalúa numéricamente conforme la ecuación de estado de hielo VII (19) presentada en el párrafo anterior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Se calcula la capacidad calorífica C_{pVI} de hielo VI. Con este propósito, se deduce en esta tesis la siguiente fórmula que describe el cambio de la capacidad calorífica de dos fases a lo largo de la línea de transición de fase:

$$[C_p] = T \left\{ 2 \frac{d[V]}{dT} \cdot \frac{dP}{dT} + [V] \cdot \frac{d^2P}{dT^2} - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \right\} \quad (22)$$

donde $[C_p] = C_{pVII} - C_{pVI}$ es el cambio de la capacidad calorífica cruzando la línea de transición de fase, $[V]$ es el cambio de volumen específico, $\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$ es el cambio de la derivada de la ecuación de estado, y $P = P(T)$ es la ecuación de la línea de transición de fase. Es importante mencionar que una propuesta por Sychev [53] con semejantes fines, contiene un error, pues no toma en cuenta los dos primeros términos de la fórmula que describe el cambio de la capacidad calorífica de dos fases a lo largo de la línea de transición de fase planteada arriba y usada para nuestro modelo.

La fórmula correcta para $[C_p]$ (la fórmula (22)) está derivada en nuestro artículo (G. Cruz León, S. Rodríguez Romo, V. Tchijov. *J. Phys. Chem. Solids*. 63, 843 (2002)) resultado de esta tesis; la derivación se reproduce en el Apéndice B de esta tesis.

La fórmula (22) se aplica a los hielos VI y VII. Según datos de Johari et al. [55], la línea de transición de fase entre hielos VI y VII es $P = 21.05 + 0.0125T_c$, donde la P está dada en Kbar y la T_c está dada en grados centígrados. De esta ecuación se puede calcular dP/dT , mientras que $d^2P/dT^2 = 0$. Entonces,

$$C_{pVI}(P, T) = C_{pVII}(P_{VI-VII}, T) - T \int_{P_{VI}}^P \left(\frac{\partial^2 V_{VII}}{\partial T^2} \right) dP.$$

El análisis del $P - T$ diagrama de hielos nos lleva a la conclusión de que el mismo método se aplica a los cálculos de C_{pV} y C_{pIII} . Todas las integrales se calculan numéricamente conforme las ecuaciones de estado de los hielos correspondientes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de las ecuaciones de estado de hielos y sus capacidades caloríficas, se pueden calcular otras funciones termodinámicas (tales como la energía interna E , la entalpía H , etc.) aplicando relaciones termodinámicas establecidas [53]. Todos los cálculos se hicieron numéricamente.

Ecuación de estado de hielo II

El desarrollo de la ecuación de estado de hielo II en esta tesis, además de describir sus propiedades termodinámicas, fue derivado en forma análoga a las otras ecuaciones de estado de las formas cristalinas de hielos planteadas. Esta ecuación estará en función de presión y temperatura en la forma $V_{II} = V_{II}(P, T)$.

El hielo II es la fase sólida cuyo dominio de estabilidad termodinámica está acotado por líneas de transición de fase con hielos Ih, III y V. El hielo II no tiene frontera común con el agua líquida en el diagrama P - T .

Para iniciar, se presentan las ecuaciones de las líneas de transición de fase que nosotros hemos derivado según datos experimentales de Bridgman [54]:

- La línea de equilibrio hielo Ih-II es:

$$P = 176.0 + 0.918(T - 198.15)$$

- La línea de equilibrio de hielo II-III es:

$$P = P_{I,II,III} + 99.517 \left[\left(\frac{T}{T_{I,II,III}} \right)^{19.676} - 1 \right]$$

- La línea de equilibrio de hielo II-V es:

$$P = 412.0 - 7.01(T - 239.15)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las ecuaciones anteriores la presión P esta dada en MPa y la temperatura T en Kelvins, $P_{I,III}$ y $T_{I,III}$ corresponden a los valores en el punto triple hielo Ih – hielo II – hielo III.

Las tres ecuaciones arriba mencionadas presentan nuestro ajuste a los datos experimentales de Bridgman [54].

La ecuación P - V - T para hielo II se escribe por integración de la diferencial total:

$$\frac{dV_{II}}{V_{II}} = \alpha_{II} dT - \beta_{II} dP \quad (23)$$

Así obtenemos a presión constante que:

$$V_{II}(P, T) = V_{II}(P, T_0) \cdot \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha_{II}(P, T) dT\right) \quad (24)$$

Aquí $V_{II}(P, T_0)$ es el volumen específico del hielo II a presión P y temperatura T_0 . El método general para derivar la ecuación de estado de una fase sólida está dado por Fei et al. [22].

Empleando la fórmula del coeficiente de expansión térmica [22] cuya forma es similar a la del hielo VII tenemos:

$$\alpha_{II}(P, T) = \alpha_0(T) \left(1 + \frac{K'_T}{K_T} P\right)^{-\eta} \quad (25)$$

Aquí, α_0 es el coeficiente de expansión térmica a $P=0$, K_T y K'_T son el módulo isotérmico y su derivada con respecto a la presión, y η es un parámetro ajustable.

Ahora considerando los datos experimentales reportados en la literatura [21] para la temperatura de $T_0 = -35.5^\circ\text{C}$ en un intervalo de presión de 2300-3300 bar, obtenemos:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$V_{II}(P, T_0) = (1169.8 + 8.18 \times 10^{-2} P)^{-1} \quad (26)$$

y los valores de $K'_T = 6.0$ y $K_T = 143,900$ bar respectivamente.

Los valores de densidad son reportados [56] para una presión de 1 bar y el intervalo de temperatura de 180-320°C.

$$\rho_{II} = [1.29209 - 6.13383 \times 10^{-4} T + 1.43211 \times 10^{-6} T^2 - 2.85369 \times 10^{-9} T^3] \quad (27)$$

Sustituyendo las fórmulas (25)-(27) en la integral (24), obtenemos la ecuación de estado del hielo II en la forma $V = V_{II}(P, T)$:

$$V_{II}(P, T) = V_{II}(P, T_0) \cdot \exp \left[\ln \left(\frac{\rho_{II}(T_0)}{\rho_{II}(T)} \right) \times \left(1.0 + \frac{K'_T}{K_T} P \right)^{-n} \right] \quad (28)$$

La capacidad calorífica específica del hielo II la calculamos por medio de la siguiente relación termodinámica:

$$C_{pII}(P, T) = C_{pII}(P_0, T) - T \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial^2 V_{II}}{\partial T^2} \right)_P dP$$

donde $C_{pII}(P, T)$ es la capacidad calorífica en un punto de la línea de transición de fase hielo Ih-hielo II.

Según la fórmula (22), el cambio de la capacidad calorífica específica a lo largo de la línea hielo Ih-II es:

$$C_{pII} - C_{pI} = T \left\{ \left[\left(\frac{\partial V_{II}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_I}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dT} + \frac{d(V_{II} - V_I)}{dT} \frac{dP}{dT} + (V_{II} - V_I) \frac{d^2 P}{dT^2} \right\} \quad (29)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aplicando los resultados sobre la capacidad calorífica del hielo Ih obtenidos por Chizhov y Nagornov [38], la ecuación de la línea de equilibrio hielo Ih-hielo II, $P/\text{MPa} = 176.0 + 0.918(T/\text{K} - 198.15)$, y la fórmula (29), obtuvimos $C_{pII}(P, T)$ en los puntos del dominio de estabilidad termodinámica del hielo II.

Usando $C_{pII}(P, T)$ la entalpía del hielo II se calcula de la siguiente manera:

$$H_{II}(P, T) = H_I(P_0, T_0) + \Delta H_{I-II} + \int_{T_0}^T \left[V_{II} - T \left(\frac{\partial V_{II}}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T_0}^T C_{pII}(P, T) dT$$

donde P_0 y T_0 son los valores de presión y temperatura en el punto triple hielo I - hielo II-hielo III, ΔH_{I-II} es el calor latente de transición de fase del hielo Ih - hielo II [54]. Las demás funciones termodinámicas se calculan usando relaciones termodinámicas estándar [53].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3

Equilibrios de fusión del hielo a alta presión.

Una vez calculadas las ecuaciones de estado de agua y hielos Ih, II, III, V, VI, VI y sus funciones termodinámicas (C_p , E , H , ...), se pueden investigar varias propiedades del agua, hielos y de sus mezclas binarias en equilibrio.

El propósito de este estudio es doble. Por un lado, la investigación de mezclas binarias en equilibrio de por sí permite predecir con cierta exactitud el comportamiento de ondas de choque en hielo. Es decir, la forma geométrica de las isentropas de mezclas binarias de agua y hielos nos dice si la onda de choque se convertirá en una onda continua o bien se conservará. Por otro lado, el cálculo de propiedades de mezclas en equilibrio y comparación de resultados obtenidos contra datos experimentales nos permite evaluar la calidad de las ecuaciones de estado y funciones termodinámicas derivadas en el capítulo anterior.

La transición de fase líquido-sólido de hielos Ih, III, V, VI, VI fue calculada empleando las ecuaciones de estado y sus funciones termodinámicas obtenidas en el capítulo anterior bajo una carga cuasiestática a lo largo de las curvas de fusión. El método usado involucra un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para el volumen específico V de la mezcla binaria hielo-agua, presión P y el calor específico de fusión q en función a la temperatura T [38]. A continuación, el método se demuestra tomando como ejemplo una mezcla binaria de hielo Ih y agua, las mezclas de agua con hielos III, V, VI, y VII se describen de manera similar.

El volumen específico V de la mezcla binaria hielo-agua, puede ser escrito como:

$$V = (1-z)V_l + zV_w \quad (30)$$

donde z es la fracción en peso de agua en la mezcla y los subíndices l y w corresponden al hielo y agua respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La correlación establecida para la compresibilidad adiabática de las mezclas hielo-agua entre los parámetros termodinámicos de las fases y la mezcla es [57]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = (1-z) \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_r + \left(\frac{2T}{q}\right) \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p \times (V_w - V_1) - \left(\frac{C_{p1}T}{q^2}\right) (V_w - V_1)^2 \right] + z \left[\left(\frac{\partial V_w}{\partial P}\right)_r + \left(\frac{2T}{q}\right) \left(\frac{\partial V_w}{\partial T}\right)_p (V_w - V_1) - \left(\frac{C_{pw}T}{q^2}\right) (V_w - V_1)^2 \right] \quad (31)$$

En esta ecuación, $S = (1-z)S_1 + zS_w$, es la entropía de la mezcla.

La ecuación de Clausius-Clapeyron puede ser escrita como:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_w - V_1)}{q} \quad (32)$$

La ecuación que describe el cambio en el calor específico de fusión q a lo largo de la curva de equilibrio de fases es [53]:

$$\frac{dq}{dP} = \left[C_{pw} - C_{p1} + \frac{q}{T} - \frac{q(V_w \alpha_{pw} - V_1 \alpha_{p1})}{V_w - V_1} \right] \frac{T(V_w - V_1)}{q} \quad (33)$$

Dado un proceso adiabático (es decir, a $S=\text{const}$), la derivada parcial $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ se convierte en la derivada ordinaria $\frac{dV}{dP}$.

El sistema de tres ecuaciones (31)-(33) fue integrado numéricamente por el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Las condiciones iniciales fueron elegidas de acuerdo con los datos experimentales de Bridgman [54] en los puntos triples correspondientes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$V(P_0) = V_0,$$

$$T(P_0) = T_0,$$

$$q(P_0) = q_0.$$

El procedimiento se aplicó a las mezclas de agua con hielos Ih, III, V, VI y VII.

Enseguida se explica el esquema con más detalle.

1. Se elige el valor inicial de la presión P_0 igual a la presión en el punto triple correspondiente. Por ejemplo, en el caso de hielo Ih este punto triple es el punto de equilibrio hielo Ih – vapor – agua, en el caso de hielo III es el punto de equilibrio hielo Ih – hielo III – agua, etc.
2. Se toman los valores de T_0 y q_0 según los datos experimentales de Bridgman [54] en este punto triple.
3. Se elige la fracción inicial z del agua en la mezcla. En nuestros experimentos computacionales, hemos tomado cinco valores diferentes de z : 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2
4. Se calcula el valor inicial del volumen específico de la mezcla $V(P_0, T_0) = (1-z)V_{hielo}(P_0, T_0) + zV_{agua}(P_0, T_0)$.
5. Se aplica el método de Runge-Kutta aumentando en cada paso la presión por $dP=50$ bar hasta alcanzar el valor de P que corresponde al siguiente punto triple (en el caso de hielo Ih será el punto hielo Ih – hielo III – agua, en el caso de hielo III - el punto hielo III – hielo V – agua, etc.)
6. En cada paso del método de Runge-Kutta, se monitorean los valores de P , T , q y V .

Se repite el procedimiento hasta llegar al siguiente punto triple, el cual se conoce de datos experimentales, y se construyen las gráficas.

Para calcular las isentropas de cada sistema, el calor de fusión y las líneas de equilibrio donde coexisten hielo I-agua, hielo III-agua, hielo V-agua, hielo VI-agua y hielo VII-agua (de acuerdo al modelo planteado) y obtener los resultados se trabajó con un Software escrito exclusiva y completamente para esta tesis, el cual se encuentra integrado de varios módulos que incluyen entre otras cosas: archivos con los métodos

numéricos involucrados y archivos individuales con las ecuaciones de estado de los hielos y las ecuaciones de estado seleccionadas para el agua.

Presentando resultados de los cálculos en coordenadas P - T , se obtienen las curvas de fusión (para hielo Ih) o congelación (para hielos III, V, VI y VII). En las gráficas (Figuras 7-11), se presentan los resultados de nuestros cálculos y su comparación con los datos experimentales de Bridgman [54] y las líneas empíricas de Saul, Wagner y Pruf [7]. Aquí podemos observar que los cálculos de las líneas de fusión o congelación en el diagrama P - T coinciden con los datos experimentales de manera muy satisfactoria.

Presentando resultados de los cálculos en diagramas P - V , se obtienen las fronteras de las áreas de mezcla binaria y las isentropas. En las gráficas correspondientes (Figuras 12-16), las curvas de frontera se dan como líneas sólidas y las isentropas como líneas rayadas. Se puede apreciar que las fronteras del área de mezcla binaria en el diagrama P - V coinciden con los datos experimentales de manera muy satisfactoria. Lo más importante de estas isentropas es su forma, dado que podemos observar que las isentropas calculadas para la mezcla de fases hielo Ih-agua tienen propiedades y características diferentes que las calculadas para todos los demás hielos.

Se conoce que la forma de las adiabatas caracteriza el proceso de propagación y transformación de ondas de choque: en el caso de hielo Ih, la onda de choque se transforma en la onda continua, mientras que para todos los demás hielos sigue siendo onda de choque. Nuestros estudios por lo tanto, predicen un cuadro complejo de propagación de ondas de choque en una muestra de hielo.

Equilibrios sólido-sólido del hielo II-hielo I, hielo II-hielo III y hielo II-hielo V

Para estudiar el equilibrio sólido-sólido de transición de fase que involucra el hielo II y establecer los tres equilibrios adiabáticos que indican las fronteras del diagrama P - V se emplean las funciones termodinámicas para hielos Ih, III y V obtenidas con anterioridad en el Capítulo 2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

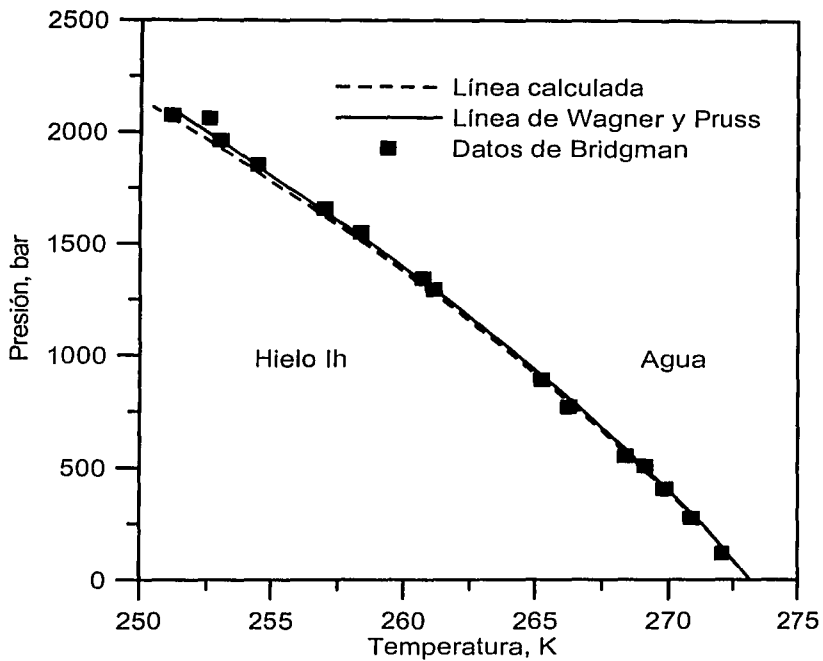


FIGURA 7

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

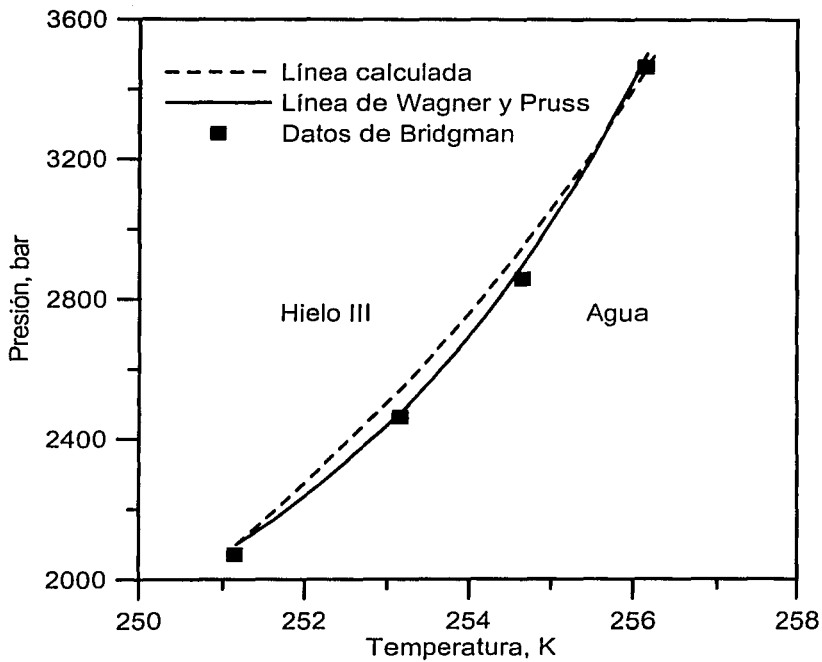


FIGURA 8

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

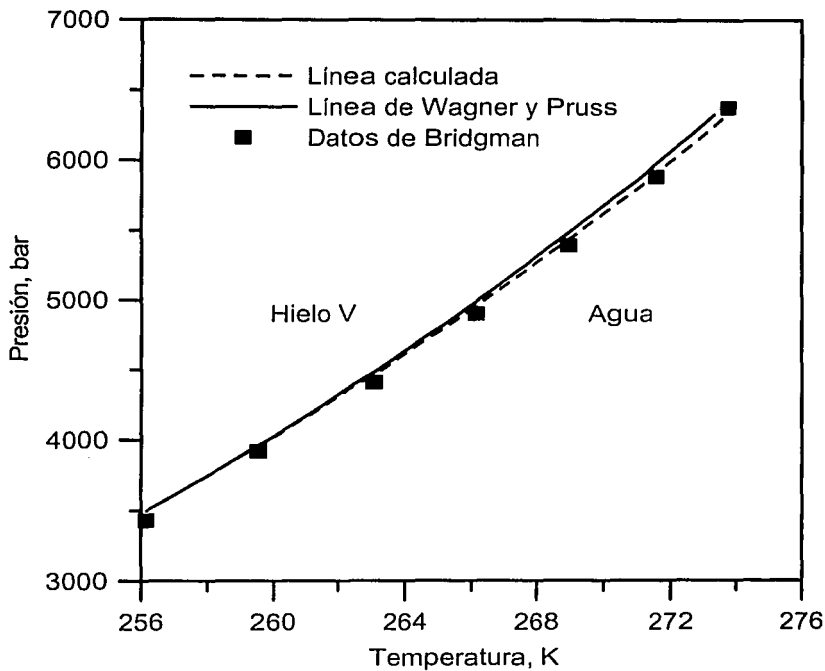


FIGURA 9

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

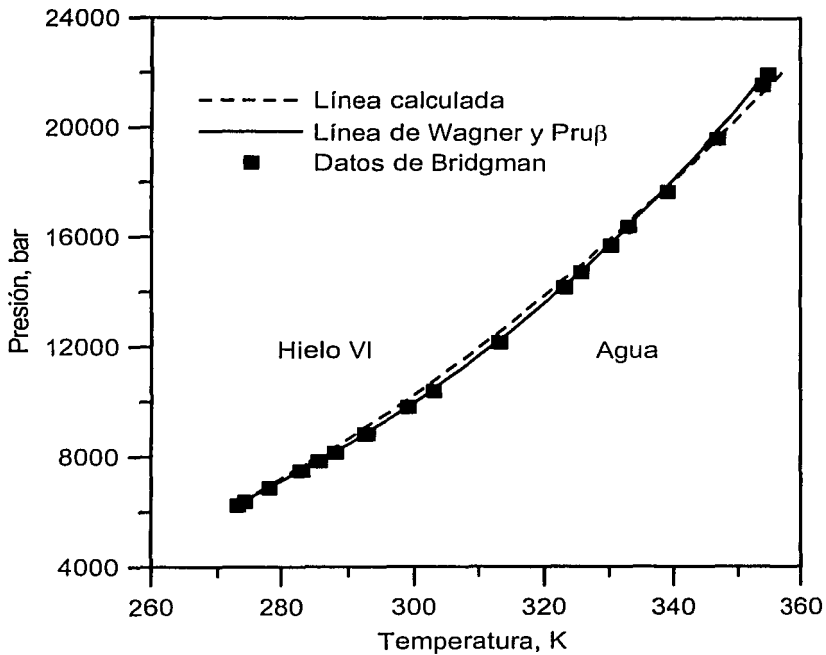


FIGURA 10

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

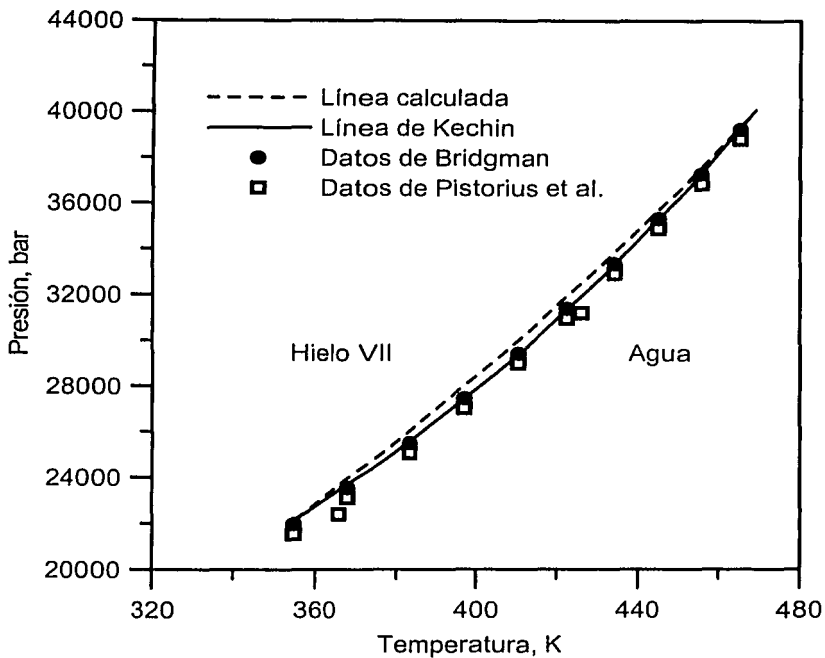


FIGURA 11

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

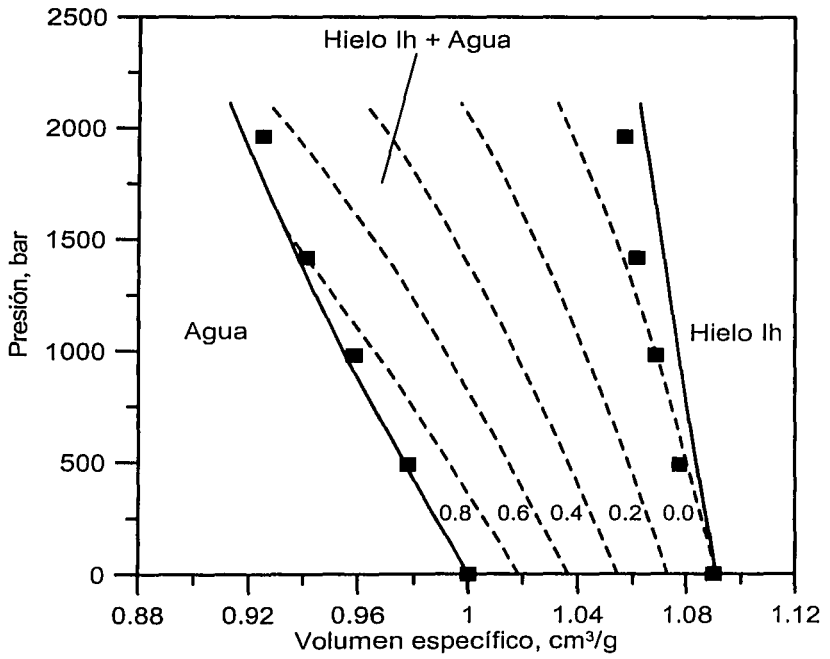


FIGURA 12

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

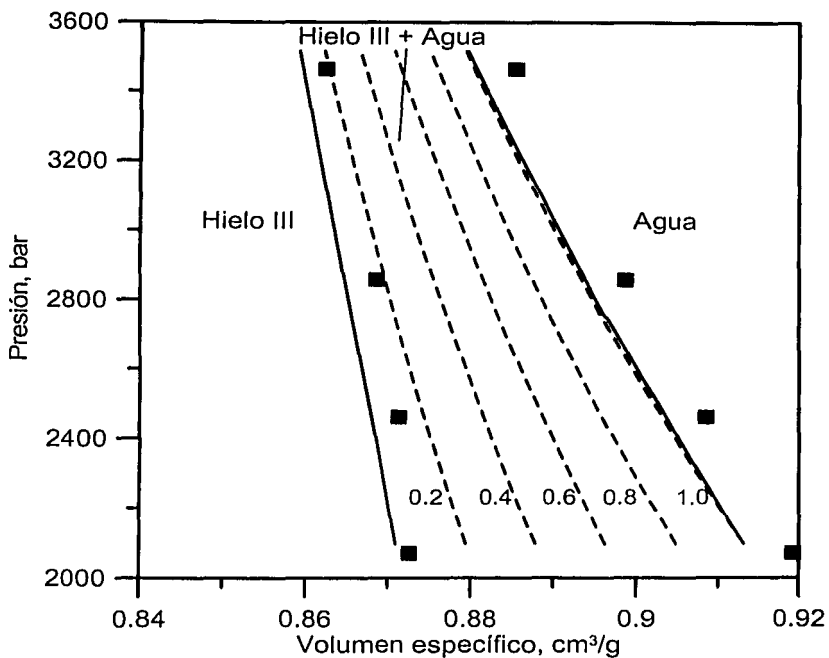


FIGURA 13

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

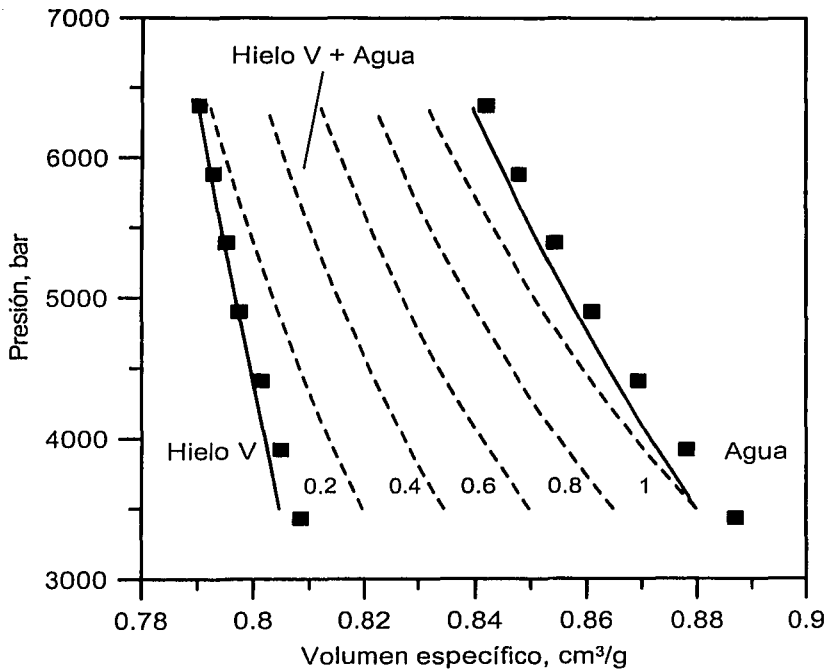


FIGURA 14

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

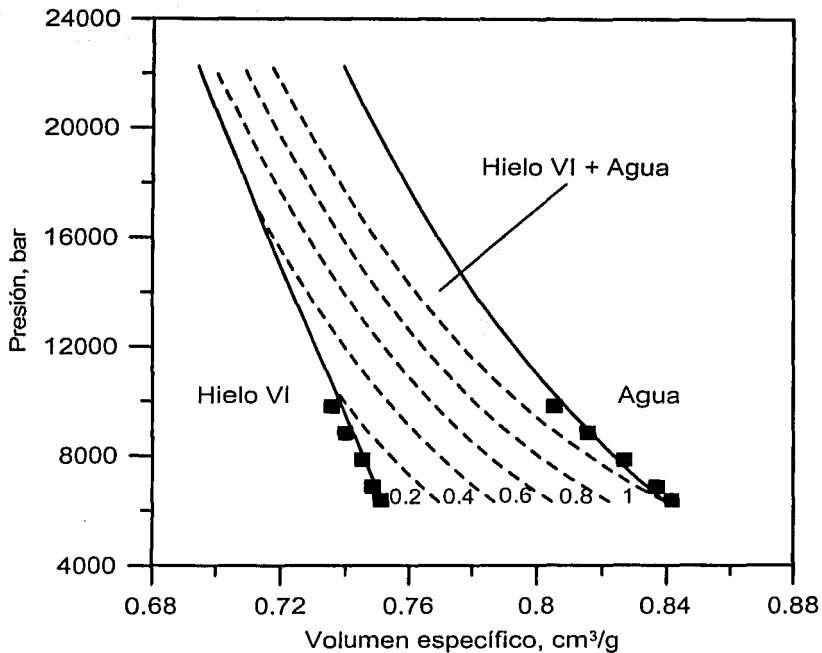


FIGURA 15

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

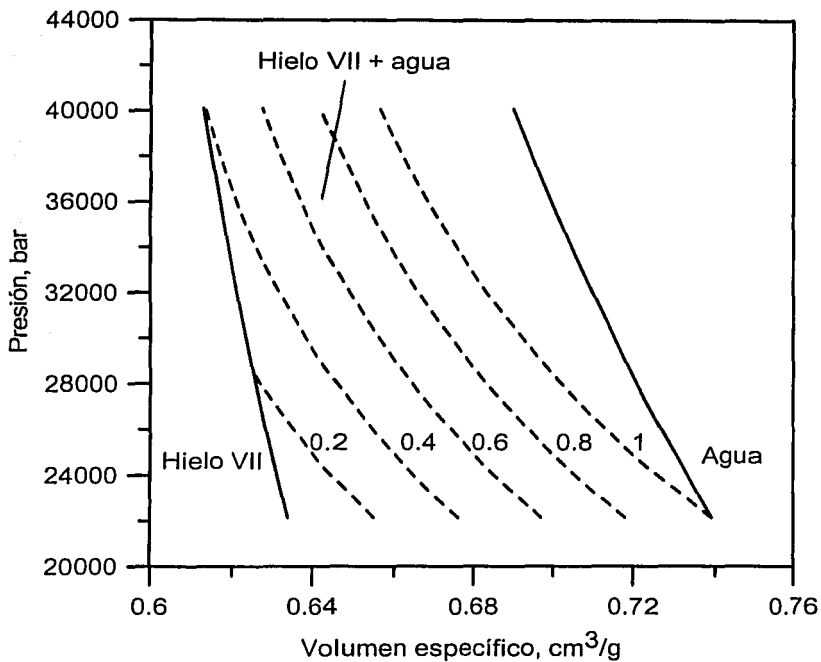


FIGURA 16

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El método que utilizamos aquí y en el párrafo anterior es de uso general y puede ser aplicado para cualquier par de fases coexistentes que tengan una línea de fase en común.

Considerando una mezcla al equilibrio de dos fases coexistentes donde z es la fracción de la fase i dentro de la unidad de masa de la mezcla de dos fases i y j , el volumen específico V y la entropía S de la mezcla serán:

$$\begin{aligned} V &= (1-z)V_j + zV_i \\ S &= (1-z)S_j + zS_i \end{aligned} \quad (34)$$

donde los subíndices i y j corresponden a las fases de hielos I_h, II, III o V según el caso.

- La compresibilidad adiabática de las mezclas hielo- hielo [57]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s &= (1-z) \left[\left(\frac{\partial V_j}{\partial P}\right)_r + \left(\frac{2T}{q}\right) \left(\frac{\partial V_j}{\partial T}\right)_p \times (V_i - V_j) - \left(\frac{C_{pj}T}{q^2}\right) (V_i - V_j)^2 \right] + \\ &+ z \left[\left(\frac{\partial V_i}{\partial P}\right)_r + \left(\frac{2T}{q}\right) \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_p (V_i - V_j) - \left(\frac{C_{pi}T}{q^2}\right) (V_i - V_j)^2 \right] \end{aligned} \quad (35)$$

- La ecuación de Clausius-Clapeyron puede ser escrita como:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_i - V_j)}{q} \quad (36)$$

- La ecuación para el calor latente q a lo largo de la curva de equilibrio [53] en la transición de fase es:

$$\frac{dq}{dP} = \left[C_{pi} - C_{pj} + \frac{q}{T} - \frac{q(V_i\alpha_{T_i} - V_j\alpha_{T_j})}{V_i - V_j} \right] \times \frac{T(V_i - V_j)}{q} \quad (37)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Considerando un proceso adiabático donde la entropía es constante, las tres ecuaciones (35)-(37) forman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con la presión P como variable independiente y el volumen específico de mezcla V , la temperatura T y el calor latente q como funciones de P .

El sistema de ecuaciones (35)-(37) fue integrado numéricamente con el método de Runge-Kutta. Las condiciones iniciales fueron elegidas de acuerdo con los datos experimentales de Bridgman [54]: $V(P_0) = V_0$, $T(P_0) = T_0$, $q(P_0) = q_0$.

En el diagrama P - T , el hielo II tiene fronteras comunes con los hielos Ih, III y V, por esta razón, el procedimiento se aplicó a las mezclas de hielo II con hielos Ih, III y V. Primeramente elegimos el valor inicial de la presión la cual es igual a la presión en el punto triple hielo Ih-hielo II-hielo III, tomando los valores de T_0 y q_0 según los datos experimentales de Bridgman [54] en este punto triple.

Después se elige la fracción inicial z del hielo II en la mezcla para la cual elegimos los mismos valores que en los equilibrios de fusión agua-hielos: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0; y con ellos se calcula el valor inicial de $V(P_0) = (1-z)V_I(P_0, T_0) + zV_{II}(P_0, T_0)$.

Se aplica el método numérico aumentando en cada paso la presión base por 50 bar hasta alcanzar el valor de presión que corresponda al siguiente punto triple hielo II-hielo III-hielo V, y se van checando los valores de P , T , q y V en cada punto. En el siguiente paso la presión es la presión inicial más el incremento elegido (y así sucesivamente), este valor se grafica respecto a los valores V , T y q obtenidos anteriormente dada la fracción z del hielo II en la mezcla; los valores del volumen específico de mezcla son necesarios para calcular la variación del valor de z en las isentropas y para construir la grafica correspondientes respecto a la presión.

El cálculo de las isentropas de cada sistema, el calor de fusión y las líneas de equilibrio de cada sistema hielo II-hielo Ih, hielo II-hielo III y hielo II- hielo V fueron obtenidas con un programa escrito en C++ y constituye una contribución en el desarrollo de esta tesis.

Los resultados de los cálculos se presentan en coordenadas $P-T$ y $P-V$, para las las curvas de equilibrio sólido-sólido y isentropas respectivamente (Figuras 17-22).

Lo interesante de estas adiabatas es su forma, dado que podemos observar que la isentropa calculada para la mezcla de fases hielo II - hielo Ih tiene características diferentes que las calculadas para los otros dos hielo III y V. Cabe mencionar que la forma de las adiabatas caracteriza el proceso de propagación de ondas de choque en el material en cuestión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

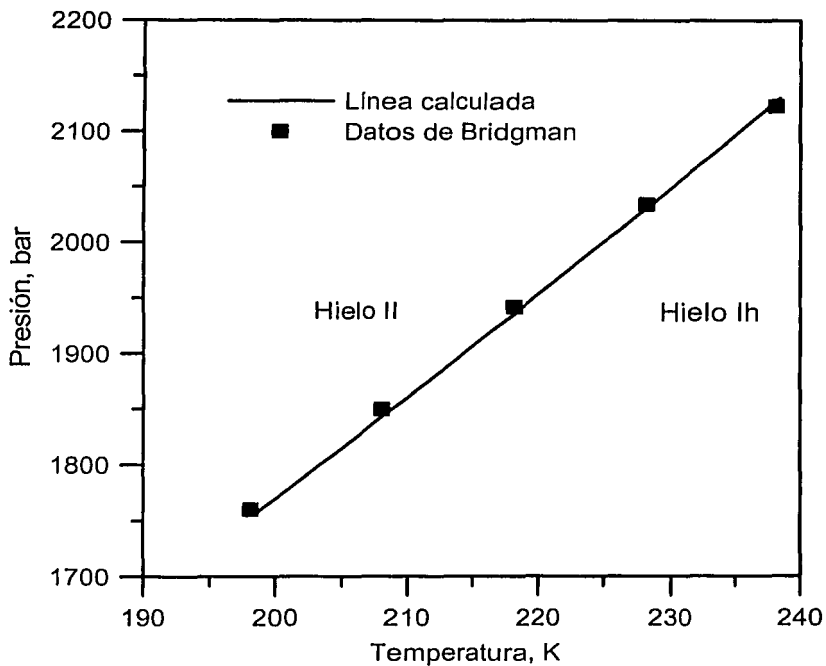


FIGURA 17

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

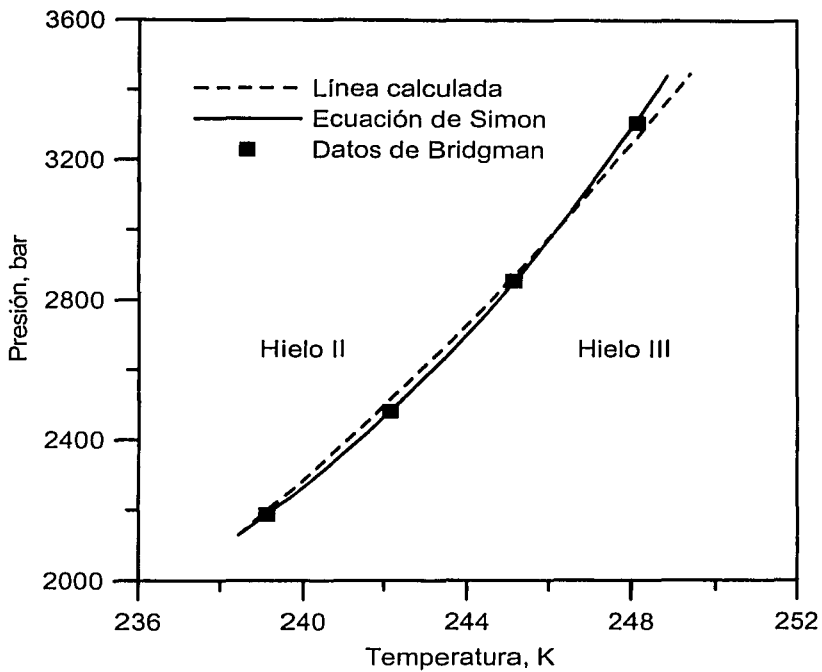


FIGURA 18

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

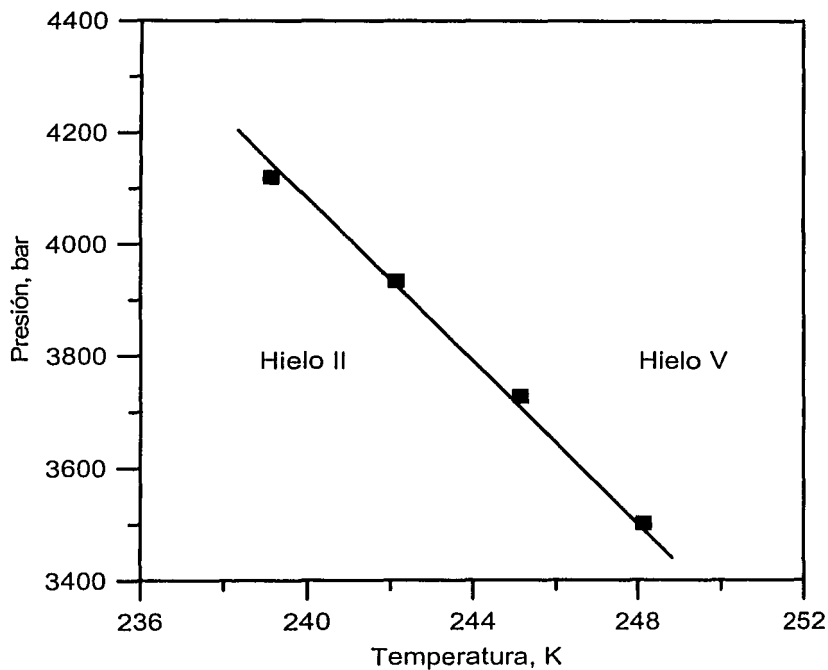


FIGURA 19

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

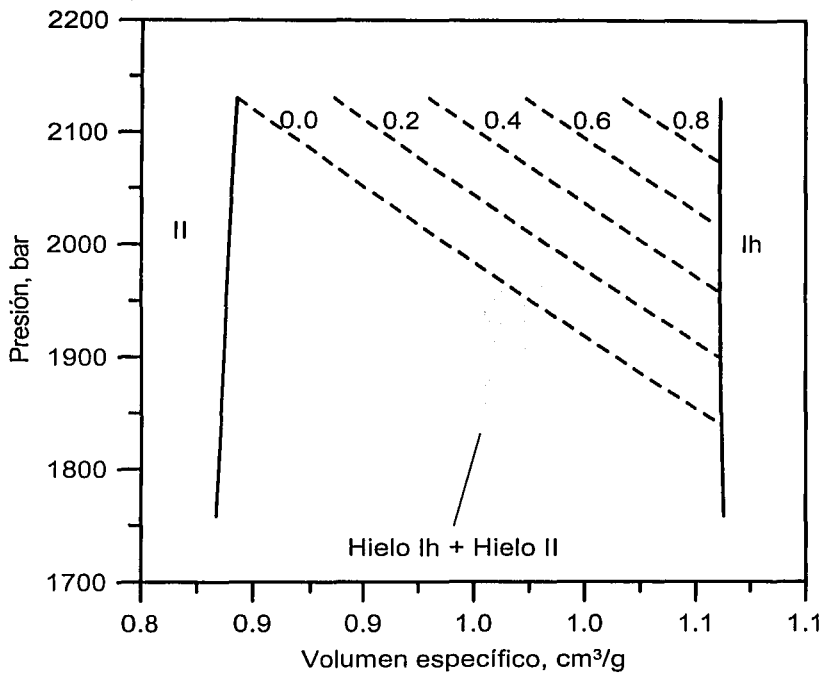


FIGURA 20

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

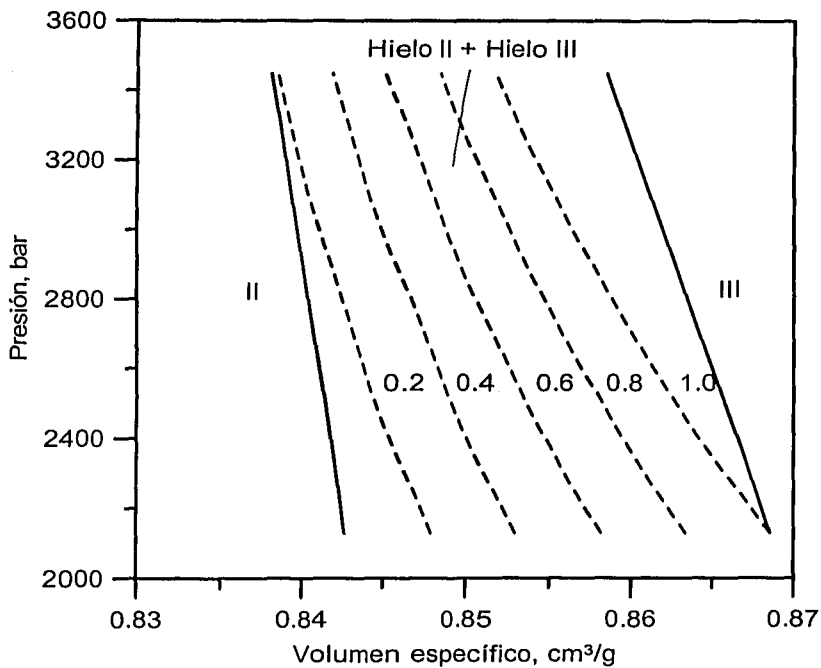


FIGURA 21

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

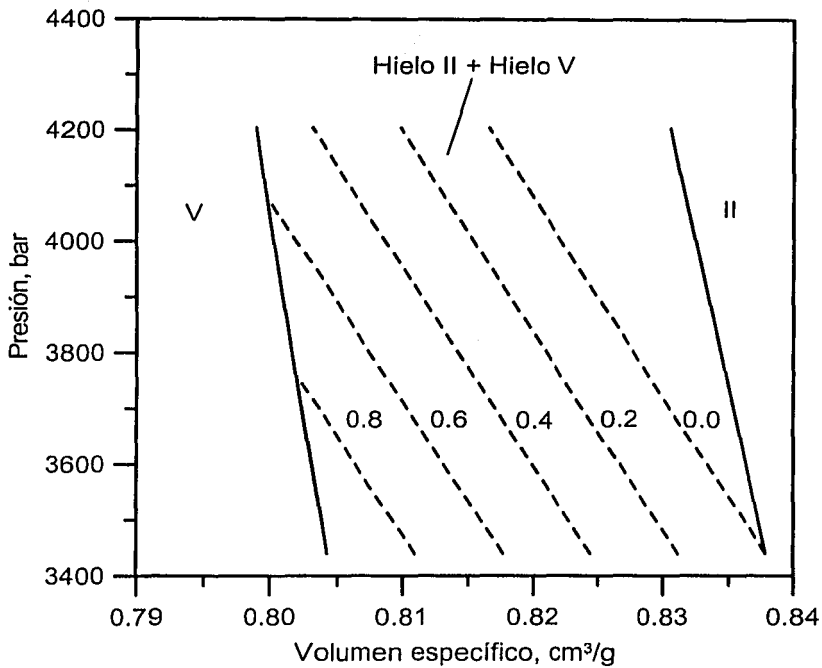


FIGURA 22

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

Modelo cinético de transición de fase múltiple

Como ya hemos mencionado anteriormente, los estudios experimentales del comportamiento de hielo bajo compresión por ondas de choque indican transiciones de fase múltiples fuera de equilibrio siguiendo el frente de onda de choque. Según observaciones de Larson [35] el hielo Ih empieza a fundirse en el intervalo de presiones de 1,500 a 2,000 bar. Experimentos con presiones entre 2,000 bar y 5,000 bar muestran que en estas condiciones existe una mezcla de hielo Ih y agua líquida. En el intervalo de presiones 6,000 a 17,000 bar, la fase final predominante es hielo VI. Datos experimentales que corresponden a las presiones entre 24,000 y 36,000 bar indican que el estado final es una mezcla de hielos VI y VII. La ruta de descarga de hielo (es decir, cuando este regresa a su estado inicial que corresponde a la presión de 1 bar después del paso de la onda de choque) demuestra que durante la mayor parte de la descarga en el espacio termodinámico, el hielo VI sigue en su estado metastable, lo que presenta la histéresis en el ciclo carga/descarga. Para describir estos complejos procesos fuera de equilibrio, se debe tomar en cuenta la cinética de transiciones de fase.

La cinética de transiciones de fase en varios materiales ha sido investigada experimental y teóricamente [58]. Una aproximación general para el estudio de la propagación de ondas de choque en un medio condensado con N fases fue propuesta por Hayes [46]. Aunque el modelo de Hayes se desarrolló formalmente para cualquier número $N > 1$ de fases, Hayes lo aplicó a una mezcla de tres componentes: bismuto sólido I, bismuto sólido II y bismuto líquido. Ya que el agua posee más de tres fases en los intervalos de presión y temperatura que se investigan en esta tesis, se tienen que introducir cambios en el esquema de Hayes para describir la compresión de hielo por ondas de choque.

El primer modelo teórico para transiciones de fase múltiples en hielo fue propuesto por Chizhov [36] y posteriormente desarrollado por Tchijov, Keller, Rodríguez-Romo y Nagornov [37]. Dicho modelo se basa en: (i) el conjunto de las ecuaciones P - V - T para

agua líquida y sus fases sólidas, funciones termodinámicas de los mismos (tales como la capacidad térmica, la entalpía, la energía interna, etc.), así como la descripción analítica del diagrama P - T del agua, y (ii) ecuaciones cinéticas para la rapidez de transiciones entre pares de las fases. En el trabajo [37] se investigó la compresión dinámica de hielo a presiones hasta 20,000 bar y se tomó en cuenta la presencia de agua líquida y hielos Ih, III, V, y VI. Sin embargo, el trabajo [37] no cubrió todo el intervalo de presiones 0 – 36,000 bar obtenidas en los experimentos de Larson (en particular, no se tomó en cuenta hielos II y VII), ni tampoco se estudió el regreso de hielo a las condiciones del ambiente ni describió la histéresis observada en el diagrama P - V .

En la presente tesis se extiende el modelo [36,37] incluyendo en ello hielos II y VII, además de amplificar el intervalo de presiones a 0 – 40,000 bar para cubrir completamente los valores de las presiones obtenidos en experimentos de Larson. Nuestro modelo cinético extendido se aplica a cálculos de rutas de carga y descarga y la histéresis en el diagrama P - V , así como al análisis de la dependencia de las mismas de condiciones iniciales y de los parámetros del modelo. Los resultados de nuestras simulaciones computacionales se comparan con datos experimentales de Larson.

Cabe mencionar que con excepción de los artículos [36,37] no existen otros trabajos donde sean estudiadas las cinéticas de transiciones de fase múltiples (es decir, las que involucran una amplia variedad de fases de una sustancia) en materiales condensados, por lo que podemos concluir que los modelos propuestos son nuevos.

Para introducir nuestro modelo cinético de transiciones de fase múltiples en hielo, denotemos como Ω el siguiente dominio en el diagrama P - T : $\Omega = \{(P, T): 0 \leq P \leq 4.0 \text{ GPa}, 230 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}\}$. Hemos elegido este dominio porque cubre intervalos de presión y temperatura de los experimentos de Larson [35]. Hay que mencionar que Ω es, tal vez, la región más compleja del diagrama P - T del agua ya que está compuesto de los dominios de estabilidad termodinámica de agua líquida y siete de sus fases sólidas, hielos Ih, II, III, V, VI, VII y VIII. Están localizados en este dominio ocho puntos triple y catorce líneas de transiciones de fase. En la presente tesis, nosotros no tomamos en cuenta hielo VIII. Hielo VIII puede considerarse como “hielo VII ordenado”, así que se espera que sus propiedades termodinámicas sean semejantes a las de hielo VII [59]. Sin

embargo, hasta la fecha no se cuenta con datos experimentales suficientes para derivar la ecuación de estado del hielo VIII y calcular sus funciones termodinámicas. Por otro lado, en los datos de Larson no hay indicaciones de la presencia de hielo VIII en una muestra de hielo comprimida por ondas de choque. Futuras investigaciones, tanto experimentales como teóricas, permitirán incluir hielo VIII en el esquema general de transiciones de fase múltiples fuera de equilibrio que a continuación se describe.

Se usará la siguiente notación. Sea Ψ el conjunto de índices 1, 2, 3, 5, 6, 7, w que corresponde a hielos I_h, II, III, V, VI, VII y agua líquida, respectivamente. Denotemos como Ω_i el dominio de estabilidad termodinámica de la fase $i \in \Psi$ el diagrama P - T . Denotemos las líneas de transiciones de fase entre dos fases i y j como L_{ij} ($i, j \in \Psi$), los puntos triple como $\{ijk\}$ ($i, j, k \in \Psi$) y la temperatura y la presión en un punto triple $\{ijk\}$ como T_{ijk} y P_{ijk} , respectivamente.

Las coordenadas de los puntos triple se encuentran en [1,7,49,60]. Recordemos que en capítulos anteriores de esta tesis, ya hemos discutido las ecuaciones de las líneas L_{1w} , L_{3w} , L_{5w} , L_{6w} , y L_{7w} . Las ecuaciones de las líneas L_{13} , L_{35} , L_{56} , y L_{67} , basadas en datos experimentales de Bridgman, se describen en [34]. Las ecuaciones analíticas de las líneas L_{12} , L_{23} , y L_{25} , también basadas en datos experimentales de Bridgman, han sido derivadas en nuestro artículo [61].

Como ya hemos mencionado, datos experimentales de Larson [35] sobre la compresión dinámica de hielo por ondas de choque revelan el fenómeno de transiciones de fase múltiples fuera del equilibrio detrás del frente de onda de choque. En este caso, las ecuaciones termodinámicas de equilibrio (como es la ecuación de Clausius-Clapeyron) se sustituyen por ecuaciones cinéticas. A continuación se describe nuestro modelo cinético de transiciones de fase múltiples y se aplica este modelo al estudio de carga/descarga dinámica de hielo para valores de la presión que cubren el intervalo de presiones obtenidas en los experimentos de Larson.

Sea x_i ($0 \leq x_i \leq 1$) la fracción de la fase $i \in \Psi$ en una mezcla de fases. La energía interna específica E y el volumen específico V de la mezcla son:

$$E = \sum_{i \in \Psi} x_i E_i(P, T), \quad V = \sum_{i \in \Psi} x_i V_i(P, T), \quad (38)$$

donde $E_i(P, T)$ y $V_i(P, T)$ son la energía interna específica y el volumen específico de la fase i , respectivamente. Los valores x_i tienen la propiedad

$$\sum_{i \in \Psi} x_i = 1. \quad (39)$$

En comparación con trabajos [11,12], en la presente tesis hemos incluido al modelo los hielos II y VII extendiendo el conjunto de fases consideradas a hielos Ih, II, III, V, VI, VII y agua líquida.

Denotemos como γ_{ij} la rapidez de transformación de la fase i a la fase j ($i, j \in \Psi$). Suponiendo que $\gamma_{ij} \geq 0$ podemos escribir la ecuación cinética para x_i

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{\substack{j \neq i \\ i, j \in \Psi}} (\gamma_{ji} - \gamma_{ij}), \quad (40)$$

donde la variable t es tiempo. Se usa la siguiente fórmula para γ_{ij} :

$$\gamma_{ij} = \begin{cases} x_i A_{ij} [1 - \exp(-|P - f_{ij}(T)|/B_{ij})], & \text{si } x_i > 0 \text{ y } (P, T) \in \Omega_j \\ 0, & \text{si } x_i = 0 \text{ o } (P, T) \notin \Omega_j \end{cases} \quad (41)$$

En la fórmula (41) A_{ij} y B_{ij} son constantes (parámetros ajustables del modelo) y $f_{ij}(T)$ son funciones de temperatura. Los valores de A_{ij} y B_{ij} , así como las funciones $f_{ij}(T)$ están tabulados en la referencia [36]. La fórmula (41) significa que la fase i sólo se transforma a la fase j cuando la fase i ya está presente en la mezcla (es decir, $x_i > 0$) y al mismo tiempo los valores de la presión y la temperatura son tales que el punto (P, T) pertenece a la región Ω_j de estabilidad termodinámica de la fase j . En otras palabras, agua líquida y todas las fases sólidas de hielo que se encuentran en la mezcla de fases fuera de equilibrio en un determinado momento se transformarán a la fase $j \in \Psi$ a cuyo dominio de estabilidad termodinámica Ω_j pertenece el punto (P, T) .

En el fondo de la expresión analítica para γ_{ij} (la primera línea en la fórmula (41)) está la siguiente consideración. De acuerdo con el modelo original de Hayes [46], la rapidez γ_{ij} de transformación $i \rightarrow j$ en un punto (P, T) depende de la diferencia $G_i(P, T) - G_j(P, T)$, donde G_i y G_j son funciones de Gibbs de fases i y j , respectivamente. Sea $P = f_{ij}(T)$ la ecuación de la línea L_{ij} de equilibrio entre la fase i y la fase j . Considerando un punto (P, T) del diagrama $P-T$ y aplicando la fórmula de Taylor, podemos escribir

$$G_i(P, T) = G_i(f_{ij}(T), T) + \left. \frac{\partial G_i}{\partial P} \right|_{P=f_{ij}(T)} (P - f_{ij}(T)) + \dots$$

$$G_j(P, T) = G_j(f_{ij}(T), T) + \left. \frac{\partial G_j}{\partial P} \right|_{P=f_{ij}(T)} (P - f_{ij}(T)) + \dots$$

Restando los términos respectivos de la segunda línea de los de la primera línea obtenemos

$$G_i(P, T) - G_j(P, T) = \left[G_i(f_{ij}(T), T) - G_j(f_{ij}(T), T) \right] + \left[\left. \frac{\partial G_i}{\partial P} \right|_{P=f_{ij}(T)} - \left. \frac{\partial G_j}{\partial P} \right|_{P=f_{ij}(T)} \right] (P - f_{ij}(T)) + \dots$$

A lo largo de la línea L_{ij} : $P = f_{ij}(T)$ tenemos $G_i(f_{ij}(T), T) = G_j(f_{ij}(T), T)$, así que el primer término en la fórmula anterior es cero. Entonces, para los puntos (P, T) no muy lejanos de la línea L_{ij}

$$G_i(P, T) - G_j(P, T) \approx (P - f_{ij}(T)) / B_{ij}$$

donde

$$B_{ij} = \left[\left. \frac{\partial G_i}{\partial P} \right|_{P=f_{ij}(T)} - \left. \frac{\partial G_j}{\partial P} \right|_{P=f_{ij}(T)} \right]^{-1}$$

es una constante o bien una función de temperatura T . Nigmatulin [62] propuso la expresión analítica (primera línea en la fórmula (41)) con A_{ij} y B_{ij} constantes y la usó exitosamente para estudios de transiciones de fase causadas por ondas de choque en

varios materiales. En la presente tesis, se usa la fórmula generalizada (41) propuesta para hielo por Chizhov [36].

Para aclarar el uso de la fórmula (40) consideremos el siguiente ejemplo. Supongamos que el punto (P, T) pertenece al dominio Ω_6 de estabilidad termodinámica de hielo VI y que la mezcla de no equilibrio está compuesta de hielos Ih, III, V, VI y agua líquida. En este caso, según fórmula (41) todas las fases de hielo en la mezcla se transforman a hielo VI. Para hielo Ih, la fórmula general (40)

$$\frac{dx_1}{dt} = (\gamma_{31} - \gamma_{13}) + (\gamma_{51} - \gamma_{15}) + (\gamma_{61} - \gamma_{16}) + (\gamma_{w1} - \gamma_{1w})$$

se convierte en

$$\frac{dx_1}{dt} = -\gamma_{16}$$

ya que de acuerdo al modelo (41), cuando $(P, T) \in \Omega_6$ hielo Ih se transforma a hielo VI y su contenido en la mezcla disminuye. A la disminución de hielo Ih se atribuye el signo “-“ en la fórmula anterior. Asimismo, tenemos para hielos III, V y agua líquida:

$$\begin{aligned} \frac{dx_3}{dt} &= -\gamma_{36} \\ \frac{dx_5}{dt} &= -\gamma_{56} \\ \frac{dx_w}{dt} &= -\gamma_{w6} \end{aligned}$$

Para hielo VI, la fórmula general

$$\frac{dx_6}{dt} = (\gamma_{16} - \gamma_{61}) + (\gamma_{36} - \gamma_{63}) + (\gamma_{56} - \gamma_{65}) + (\gamma_{w6} - \gamma_{6w})$$

se convierte en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{dx_e}{dt} = \gamma_{16} + \gamma_{36} + \gamma_{56} + \gamma_{w6}$$

lo que indica que la cantidad de hielo VI en la mezcla aumenta.

En el siguiente capítulo, se aplica el modelo cinético de transiciones de fase múltiples para investigar el comportamiento de hielo sujeto a compresión dinámica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 5

Carga adiabática de hielo por ondas de choque y transiciones de fase múltiples

Para cumplir con las metas del estudio planteado se introdujo en el Capítulo 4 el modelo cinético de transiciones de fase múltiple en hielo. Para el desarrollo de este modelo fue indispensable:

- Derivar ecuaciones de estado P - V - T y todas sus funciones termodinámicas (E , G , H , C_p , ...) de los hielos I_h, II, III, V, VI, VII y agua líquida.
- Encontrar las ecuaciones analíticas más adecuadas para las líneas L_{ij} de transición de fase en el diagrama P - T .
- Introducir ecuaciones cinéticas para la rapidez de transiciones de fase en una mezcla de no equilibrio de agua líquida y sus fases sólidas

Toda la información termodinámica obtenida en capítulos anteriores (ecuaciones de las líneas de transiciones de fase en el diagrama P - T , ecuaciones de estado de fases puras, funciones termodinámicas, etc.) se usa en el modelo cinético de transiciones de fase múltiples en hielo aplicado a ondas de choque.

En los experimentos de Larson [35], muestras de hielo I_h preparadas a $P = 1$ bar y $T = 263 \pm 2$ K fueron comprimidas por ondas de choque a presiones hasta 36,000 bar. Para estudiar el efecto de la cinética de transiciones de fase sobre la carga y la subsiguiente descarga dinámica de una muestra de hielo, consideremos el siguiente problema. Sea una unidad de masa de hielo I_h (que al inicio tiene la temperatura $T = T_0$) sujeta a la carga adiabática $P = P(t)$ de una presión inicial $P = 1$ bar en el momento $t = 0$ a una presión $P = P_*$ en el momento $t = t_*$. Para describir la fase de la carga (es decir, el aumento de la presión), usaremos la función lineal $P(t) = P_* t / t_*$. Para modelar la fase de la descarga, usaremos la función lineal $P(t) = P_* (2 - t / t_*)$ que describe el decremento de la presión

de $P=P_i$ en el momento $t=t_i$, a $P=1$ bar en el momento $t=2t_i$. Para determinar el estado termodinámico de hielo y su composición a lo largo del proceso adiabático de carga/descarga se tiene que resolver el siguiente sistema de las ecuaciones

$$\frac{dE}{dt} + P(t) \frac{dV}{dt} = 0, \quad (42)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(x_1, \dots, x_w, P, T), \quad (i = 1, 2, 3, 5, 6, 7, w) \quad (43)$$

$$E = \sum_{i \in \Psi} x_i E_i(P, T),$$

$$V = \sum_{i \in \Psi} x_i V_i(P, T),$$

$$\sum_{i \in \Psi} x_i = 1,$$

$$P = P(t),$$

donde $F_i(x_1, \dots, x_w, P, T) \equiv \sum_{j \neq i} (\gamma_{ji} - \gamma_{ij})$. Calculando las derivadas

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\sum_{i \in \Psi} x_i E_i(P, T) \right] = \sum_{i \in \Psi} \left[\frac{dx_i}{dt} E_i + x_i \frac{dE_i}{dt} \right] = \sum_{i \in \Psi} \left[F_i \cdot E_i + x_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial P} \frac{dP}{dt} + \frac{\partial E_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) \right]$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\sum_{i \in \Psi} x_i V_i(P, T) \right] = \sum_{i \in \Psi} \left[\frac{dx_i}{dt} V_i + x_i \frac{dV_i}{dt} \right] = \sum_{i \in \Psi} \left[F_i \cdot V_i + x_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial P} \frac{dP}{dt} + \frac{\partial V_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) \right]$$

y usando las siguientes fórmulas termodinámicas

$$-\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T = \beta_n, \quad \frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_P = \alpha_n,$$

$$H_i = E_i + P \cdot V_i, \quad \left(\frac{\partial E_i}{\partial P} \right)_T = V_i (P \cdot \beta_n - T \cdot \alpha_n),$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

se puede transformar la ecuación (42) a la siguiente forma

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{i \in \Psi} \left(-H_i F_i + \frac{dP(t)}{dt} T x_i \alpha_{Ti} V_i \right) / \sum_{i \in \Psi} x_i \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_p + P(t) \alpha_{Ti} V_i \right], \quad (44)$$

donde H_i y α_{Ti} son la entalpía específica y el coeficiente de expansión térmica de la fase i , respectivamente.

Dados la función $P=P(t)$, los valores iniciales de las fracciones de fases $x_i(0)$ y la temperatura inicial $T(0)$, se puede resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (43) y (44) sobre el intervalo de tiempo $[0, 2t_c]$ que cubre tanto la fase de la carga ($t \in [0, t_c]$) como la de la descarga ($t \in [t_c, 2t_c]$). De acuerdo con los experimentos de Larson, elegimos $T(0) = T_0$, $x_1(0) = 1$, $x_2(0) = x_3(0) = \dots = x_w(0) = 0$. El problema de valor inicial para el sistema de ecuaciones diferenciales (43) y (44) se resuelve numéricamente aplicando el paquete computacional CVODE [63]. Una vez calculadas las funciones $x_i(t)$ y $T(t)$, el volumen específico V de hielo comprimido se calcula utilizando la fórmula (2). Las rutas de carga y descarga de hielo en diagramas $P-V$ y $P-T$ se reconstruyen dibujando las curvas $(P(t), V(t))$ y $(P(t), T(t))$ para $t \in [0, 2t_c]$.

Para simulaciones numéricas, hemos elegido $P_c = 36,000$ bar que corresponde al valor máximo de presión obtenido en experimentos de Larson. Para investigar la influencia de condiciones iniciales y parámetros del modelo sobre las rutas de carga y descarga, se usaron tres valores para el tiempo de carga t_c : 8×10^{-7} s, 6×10^{-6} s y 6×10^{-5} s, y dos valores de temperatura inicial de la muestra de hielo T_0 : 263 K y 253 K.

En el primer experimento computacional se eligió el tiempo de carga $t_c = 8 \times 10^{-7}$ s. Se ejecutaron dos corridas de nuestro programa, la primera corrida con la temperatura inicial $T_0 = 263$ K y la segunda corrida con $T_0 = 253$ K. Las rutas de carga y descarga en el diagrama $P-V$ se presentan en la Figura 23. La línea sólida corresponde a temperatura $T_0 = 263$ K y la línea rayada corresponde a $T_0 = 253$ K. Los cuadrados muestran estados

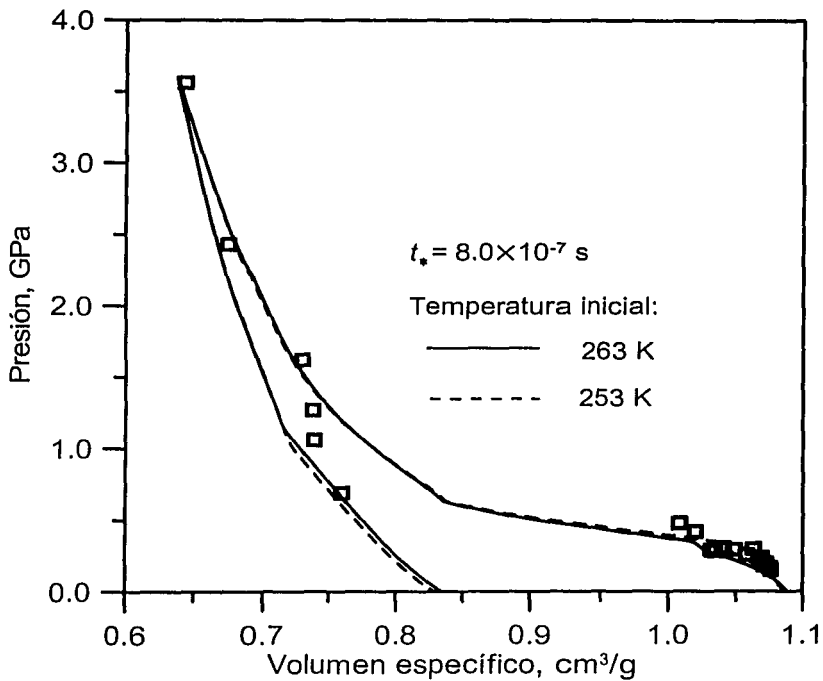


FIGURA 23

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

finales de hielo obtenidas en experimentos de Larson para diferentes presiones. Se puede apreciar que el estado final calculado de hielo (es decir, cuando se acaba la fase de la carga) para $P_c = 36,000$ bar está en buena correspondencia con datos experimentales. La histéresis del ciclo de compresión/descompresión que puede verse en la Figura 23 concuerda bien con las observaciones de Larson y se debe al hecho de que hielo VI se conserva en su estado metaestable a lo largo del proceso de la descarga. Hay que mencionar también que es poca la influencia de temperatura inicial T_0 sobre el ciclo de compresión ya que las rutas de carga y descarga para $T_0 = 263$ K y para $T_0 = 253$ K prácticamente coinciden.

La Figura 24 muestra las rutas de carga y descarga en el diagrama P - T para el mismo experimento computacional. La línea sólida corresponde a temperatura $T_0 = 263$ K y la línea rayada corresponde a $T_0 = 253$ K. Se puede apreciar que la influencia de la temperatura inicial T_0 sobre el ciclo de compresión es más pronunciada que en el caso del diagrama P - V . Después de que la presión P baje a su valor inicial $P = 1$ bar, el estado final de hielo es una mezcla de hielo VI y agua líquida.

En el segundo experimento computacional se eligió la temperatura inicial $T_0 = 263$ K. Para investigar la influencia de tiempo t_c sobre estados de hielo a lo largo de la carga y la descarga de una muestra de hielo, se ejecutaron dos corridas del programa, la primera corrida con $t_c = 6 \times 10^{-6}$ s y la segunda corrida con $t_c = 6 \times 10^{-5}$ s. Ya que el tiempo característico de experimentos de Larson es $\sim 10^{-6}$ s, la carga y la descarga que duran $t_c = 6 \times 10^{-5}$ s, pueden considerarse como "cuasiestáticos". En la Figura 25, la línea sólida corresponde al ciclo de compresión "cuasiestático" ($t_c = 6 \times 10^{-5}$ s) y la línea rayada corresponde a valores de tiempo de carga y descarga diez veces más corto ($t_c = 6 \times 10^{-6}$ s). La dirección de cambios de estado de hielo durante el ciclo de compresión/decompresión está marcada por flechas. Se puede ver que para $t_c = 6 \times 10^{-5}$ s la histéresis en el diagrama P - V es mucho menos pronunciada que la de $t_c = 8 \times 10^{-7}$ s y el ciclo de compresión está más cerca al proceso adiabático de equilibrio. En ambos casos,

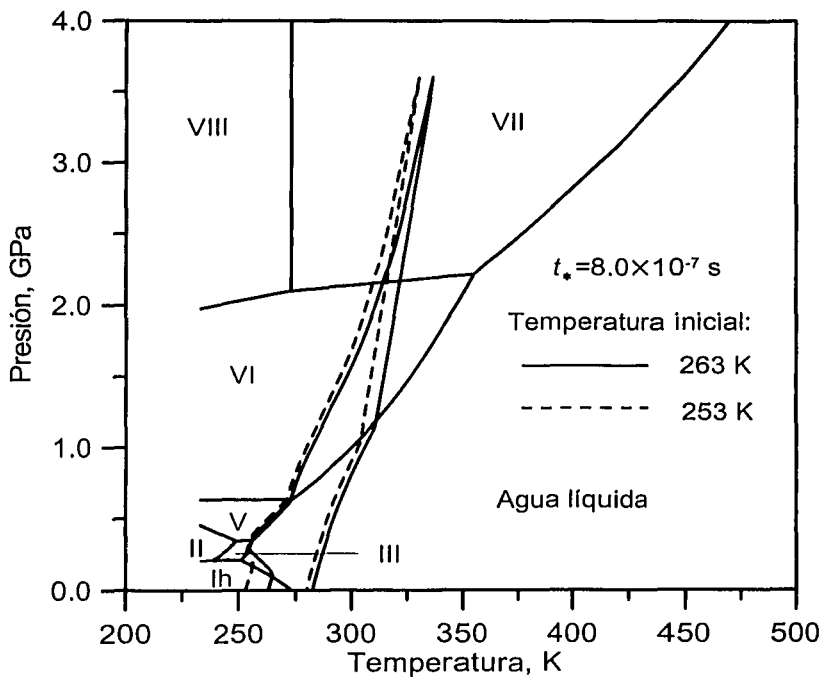


FIGURA 24

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

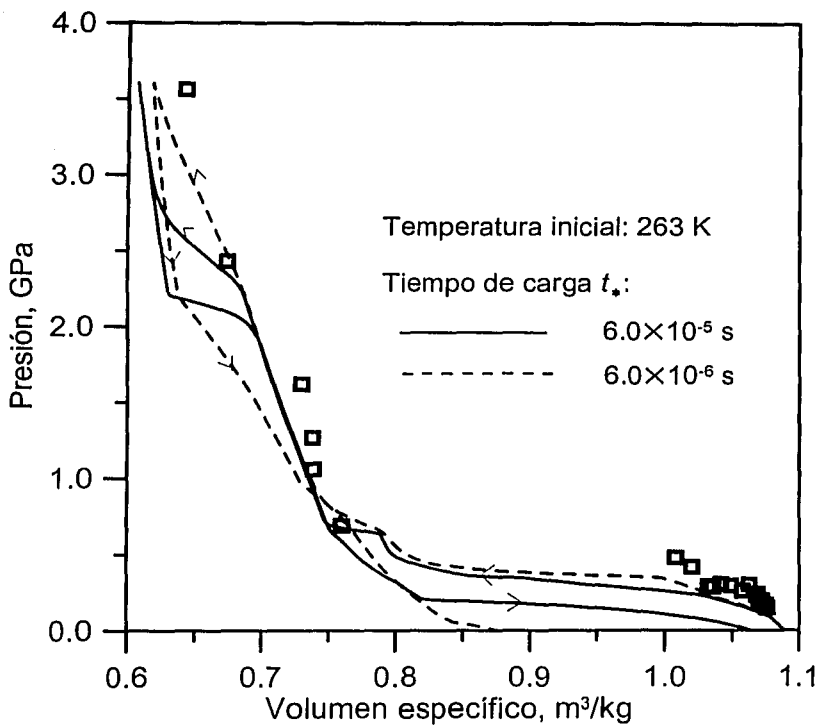


FIGURA 25

el estado final calculado es predominantemente hielo VI lo que está en concordancia con los experimentos de Larson.

La Figura 26 muestra las rutas de carga y descarga en el diagrama P - T para el segundo experimento computacional. Después de que la presión baje a su valor inicial $P = 1$ bar, el estado final de hielo en ambos casos es una mezcla de hielo Ih, agua líquida y el remanente de hielo VI.

Finalmente, la Figura 27 muestra la dinámica de cambios de fase fuera de equilibrio de la etapa de compresión del primer experimento computacional. Están presentes en la Figura 27 fracciones de las fases de hielo en función de tiempo. Se puede apreciar la compleja naturaleza de transiciones de fase en hielo, ya que hasta 5 fases pueden coexistir en la mezcla fuera de equilibrio en algunos momentos del proceso de la carga. Cuando se aproxima la presión a 36,000 bar, el estado final de hielo es una mezcla de hielos VI y VIII lo que corresponde perfectamente a lo observado por Larson [35].

Se puede apreciar que los resultados de nuestras simulaciones, en lo que a los diagramas P - V y P - T se refiere, están en buena concordancia con los datos experimentales. El modelo cinético desarrollado en esta tesis y aplicado a la compresión dinámica de hielo proporciona información sobre el proceso de transformación de fases mucho más detallada que la que se puede extraer de observaciones experimentales. En particular, el modelo predice la dinámica de transformaciones de fases a lo largo del ciclo de compresión de hielo lo que no se puede medir de manera directa en experimentos "convencionales" con ondas de choque (tales como los experimentos de Larson). Hace poco tiempo, surgió una nueva técnica experimental de nano-choques inducidos por láser conocida como "laser-driven nanoshocks and coherent anti-Stokes Raman spectroscopy" [64]. Esta sofisticada técnica permite determinar no sólo la temperatura detrás del frente de onda de choque, la presión, la velocidad y el tiempo de aumento de la presión (denotado en este capítulo como t_*), sino también la composición de fases en una muestra de material comprimido. La aplicación de esta técnica a ondas de choque en hielo (lo que todavía no se ha reportado en literatura) proporcionará la información experimental detallada sobre los procesos y la composición detrás del frente de onda de

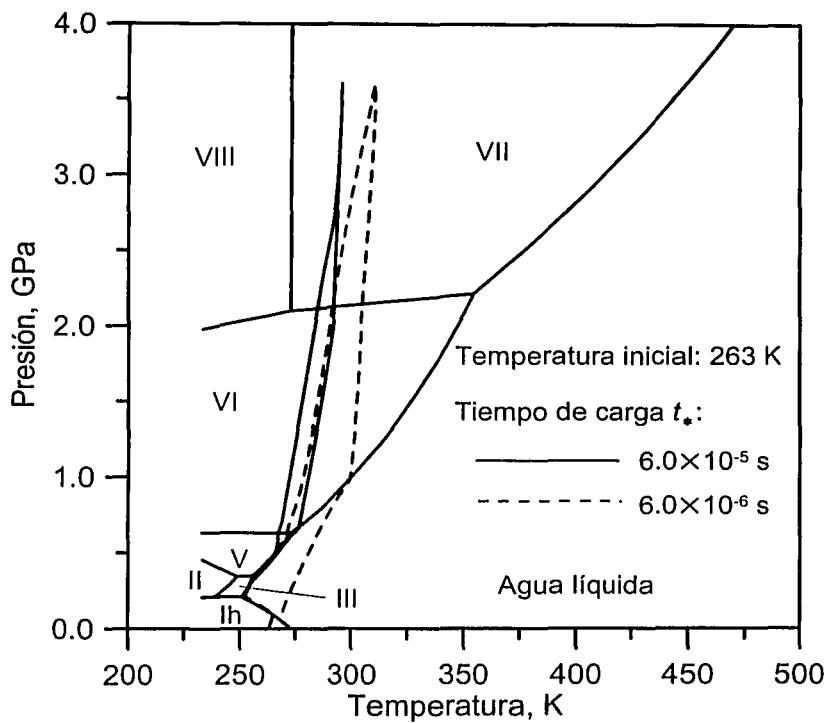


FIGURA 26

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

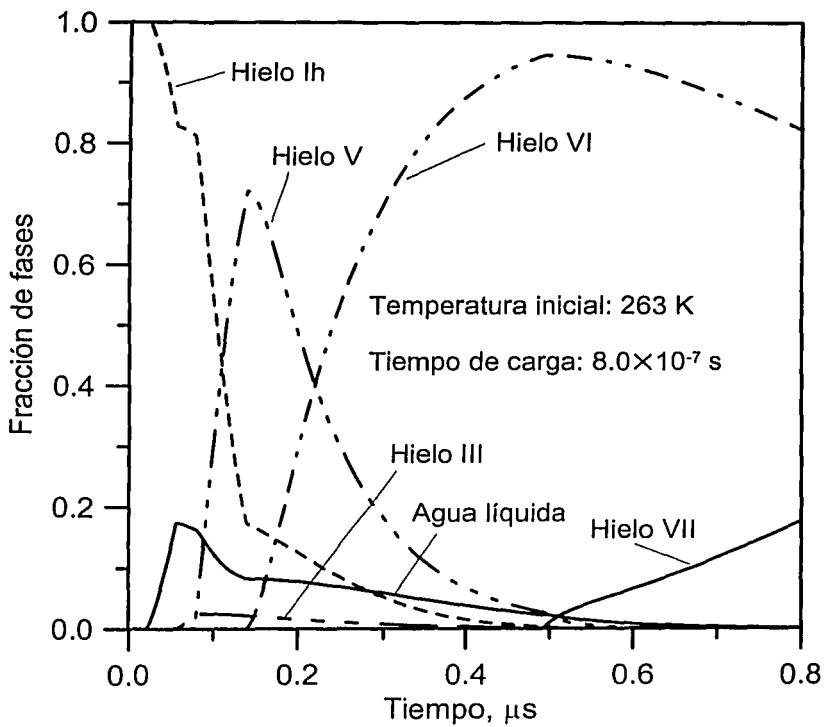


FIGURA 27

choque y permitirá la verificación y el ajuste de los parámetros de nuestro modelo cinético de transiciones de fase múltiples en hielo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 6

Análisis General de la Simulación

Las simulaciones computacionales de las propiedades termodinámicas del agua y hielos fueron ejecutadas empleando programas originales escritos en C++. Nuestros modelos proporcionan buenos resultados y no presentan discrepancias con los datos reportados, por lo que consideramos que las ecuaciones de estado y cinéticas planteadas para el modelo propuesto de transiciones de fase múltiples en hielo son adecuadas y son una buena opción en el estudio de la transición de fase en hielo, ya que todas ellas dan resultados congruentes en base a los dominios de estabilidad que se requieren.

Las transiciones de fase múltiples que sufre el hielo debido a la onda de choque incidida sobre la muestra y el fenómeno de histéresis que ocurre cuando sucede la descarga, además de depender de un gran número de factores tanto de naturaleza física como química (presión, temperatura, tipo de hielos formados, mezclas de hielos, material empleado, tipo de equipo, trayectoria estudiada, etc.) es un proceso que da muchas opciones de estudio y que se relaciona con solo una parte del amplio campo que engloba el estudio del agua ya que las fases alcanzan a transformarse unas a otras mientras sube y baja la presión.

Así el estudio de la histéresis en muestras de hielo es un fenómeno poco estudiado debido a los escasos datos experimentales reportados y a la gran complejidad que presentan los sistemas formados por las moléculas de agua, además la transición de fase múltiple en hielo puede ser invertida y estudiada a partir de la congelación del agua o de la fusión del hielo, hay todavía una gran cantidad de trabajo por hacer e investigar acerca de las propiedades del agua.

Debido a que los hielos formados por la onda de choque probablemente tienen diferentes arreglos entre las moléculas de agua con diferentes longitudes de enlace O-H y a que pueden formar agregados cada vez más compactos; el modelo planteado no identifica física y estructuralmente las fases sino que monitorea su formación a partir de

los datos disponibles y del dominio o campo de estabilidad fijado tomando la presión y la temperatura como referencia.

De la misma manera, cuando las fases de hielo formadas se funden en el proceso de descarga de la onda de choque, posiblemente la distorsión protónica o la masiva destrucción cristalina impide la entrada parcial de energía al hielo ocasionando un descenso vibracional de la estructura; aumentando como consecuencia la densidad final del sistema.

El estudio experimental de las formas alotrópicas de hielo involucra entre otras cosas el análisis de sus regiones de estabilidad para así localizar las curvas de transición entre el agua y las formas sólidas, además de la medición sobre estas líneas de transición de los cambios de volumen y del calor latente de transformación. Siete puntos triples estables fueron encontrados y doce posibles transiciones estables de las líneas de equilibrio fueron seguidas con éxito, el método usado por tanto da evidencia de la compresibilidad y dilatación de los sólidos bajo presión y la variación en la velocidad de transformación con los cambios de presión y temperatura.

Los equilibrios adiabáticos de transiciones de fase y las líneas de equilibrio de fusión de los hielos fueron estudiados en diagramas $P-V$ y $P-T$ empleando las funciones termodinámicas de los hielo Ih, II, III, V, VI, VII y agua líquida.

Las ecuaciones presentadas anteriormente para el hielo II fueron aplicadas con éxito para investigar la transición de fase sólido-sólido y estudiar el equilibrio hielo II-hielo Ih, hielo II-hielo III y hielo II-hielo V, para cada uno de estos pares se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales descrito integrándolo numéricamente por el método de Runge-Kutta; obteniendo en cada paso nuevos valores de presión, temperatura y calor latente con su respectiva nueva composición de fase en la mezcla.

En relación con la forma de todas las isoentrópicas calculadas algunas son convexas hacia abajo (hielos II-Ih, hielos II-III, hielos II-V, hielo III-agua, hielo V-agua y hielo VI-agua, Figuras 13-16 y Figuras 20-22) y otras convexas hacia arriba (hielo Ih-agua, Figura 12), sin embargo, se conoce [65] que de su forma dependen las propiedades de las ondas

de choque. Podemos evaluar que cuando las isoentrópicas se presentan hacia arriba indican compresibilidad anómala de la mezcla de dos fases presentes y en este caso la onda de choque es inestable y se convierte en un abanico de compresión.

Nuestra simulación computacional reproduce acertadamente las funciones termodinámicas de los polimorfos del hielo y del agua, las líneas de transiciones de fase son adecuadamente producidas con las ecuaciones de estado $P-V-T$ seleccionadas. Nuestras aproximaciones para derivar todas las ecuaciones de estados propuestas se basa en la suposición de que el diagrama $P-T$ del hielo es establecido experimentalmente así como los puntos triples y las líneas de transición de fase, además de usar algunos datos experimentales disponibles de las propiedades termodinámicas de los polimorfos para calcular todas las funciones termodinámicas y derivar las ecuaciones necesarias.

El modelo cinético descrito puede ser aplicado para estudiar la propagación de ondas de choque en hielo dejando que el tiempo y la coordenada espacial sean variables Lagrangianas. Las ecuaciones diferenciales parciales del balance de masa y momento y la ecuación de balance de energía para una mezcla de fases de hielo en aproximación adiabática pueden usarse para investigar numéricamente la propagación de onda de choque unidimensional y para calcular los perfiles de presión, densidad, velocidad de partícula y la composición de la fase en una muestra de hielo comprimido. Este trabajo se plantea para investigaciones futuras.

En la Figura 27 se presenta la dinámica de la transición de fase en una muestra de hielo Ih comprimida. Aquí podemos observar el complejo esquema de los cambios de fase que se van presentando conforme avanza el proceso de transición de fases, el estado final es una mezcla de hielos VI y VII como lo indican los datos experimentales de Larson [35] y comprueba la trayectoria irreversible que sigue el hielo y la dinámica de la composición de fase; por lo que podemos decir que el modelo de transición de fase múltiple planteado provee de información mucho más detallada de lo que ocurre detrás de los procesos en los frentes de ondas choque que por medio de los obtenidos por mediciones convencionales [35].

La gran ventaja de estudios por medio de simulaciones computacionales con base en modelos avanzados como es el caso de esta tesis, es que permite investigar el comportamiento del material en condiciones no observadas en experimentos naturales. Por ejemplo, se puede variar la temperatura inicial de una muestra mientras que los experimentos de Larson sólo se llevaron a cabo a una temperatura fija. Asimismo, se puede variar la composición inicial de hielo (hielo Ih solo, o una mezcla de hielo Ih y agua líquida, o incluso solo agua líquida). Hace poco tiempo se hicieron públicos los resultados de experimentos de compresión por ondas de choque de hielo a temperaturas bajas (100 K) [66]. La extensión del modelo cinético desarrollado en el presente trabajo a regiones de temperatura baja y presiones hasta 10,000 bar incluyendo hielos amorfos de alta y baja densidad y ecuaciones de estado de agua sobrecongelada alrededor de su segundo punto crítico presenta un reto para nuestras futuras investigaciones teóricas y simulaciones computacionales.

Conclusiones

El equilibrio de fusión del hielo I, II, III, V, VI y VI fue investigado y sus curvas fueron calculadas numéricamente para diagramas $P-V$ y para diagramas $P-T$.

El polimorfismo del hielo es complejo y la versatilidad estructural de la coordinación de las moléculas de agua se refleja en el gran número de fases presentes en diagramas presión-temperatura. El limitado entendimiento de la dinámica de las moléculas del agua y la formación de sus fases sólidas, sigue siendo un proceso complejo y aún confuso en la literatura publicada. Para el estudio del agua, es necesario basarse en aproximaciones físicas, matemáticas y simulaciones experimentales así como valorar la contribución de nuevas teorías de la estructura y comportamiento del agua.

El interés del proyecto es desarrollar y contribuir con una nueva teoría cinética de transiciones de fase múltiples enfocada al modelo cinético de transición multifase que sigue el hielo, debido a la gran cantidad de datos experimentales publicados para el sistema hielo-agua y por el gran interés científico, tecnológico e industrial que representa.

La investigación realizada se basa en estudios profundos de propiedades termodinámicas de agua y sus formas sólidas (hielos Ih, II, III, V, VI y VI), así como sus mezclas en condiciones de equilibrio y fuera de equilibrio.

Las ecuaciones de estado propuestas proporcionaron un magnífico comportamiento físico en regiones donde existen datos experimentales, así como en regiones donde no se tiene ningún registro de datos.

El modelo cinético de transición de fase múltiple desarrollado en esta tesis resulta válido en los intervalos de presión indicados en los experimentos de Larson, es decir hasta 36,000 bares. Sin embargo, el modelo proporciona la información mucho más detallada que la de los experimentos de Larson. Se pueden predecir, por ejemplo, la dinámica de transformación de fase a lo largo del ciclo de carga/descarga, describiendo con ello la composición de la mezcla, y también representar la reducción de la histéresis

aumentado el tiempo de carga. En el futuro las nuevas y emergentes tecnologías como las de "nano-shocks" permitirán validar y constatar estos nuevos resultados.

Entre las posibles aplicaciones de nuestro trabajo se puede incluir su uso en el estudio de los procesos geológicos de congelación cuasiestáticos, para evaluar trayectorias de congelación en la industria de los alimentos a altas presiones, para estudiar la dinámica de satélites de planetas de Sistema Solar, para simular parámetros cinéticos en procesos como avalancha, evaluando tiempos y magnitudes de posibles desastres naturales, además de encontrar aplicaciones en la congelación de órganos.

Los resultados de nuestros estudios fueron publicados en el artículo de G. Cruz León, S. Rodríguez Romo y V. Tchijov "Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II", *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 843 (2002) y presentados en los siguientes Congresos Internacionales:

1. Conferencia Internacional "*American Physical Society 2000 March Meeting*", Minneapolis, Minnesota, EE.UU., Marzo 20-24, 2000. Participación como ponente con la plática "Multiple phase transitions in ice induced by shock-wave loading".
2. Conferencia Internacional "*Shock Compression of Condensed Matter - 2001*", Atlanta, Georgia, EE.UU., Junio 25-29, 2001. Participación como ponente con la plática "Kinetic model of multiple phase transitions in ice".
3. Conferencia Internacional "*7th European Days on Contemporary Thermodynamics*", Mons, Bélgica, Agosto 27-31, 2001. La plática "Thermodynamics of high pressure ice polymorphs and kinetics of multiple phase transitions in ice induced by shock waves" presentada en la sección oral.

Apéndice A

A.1. Estructura del agua líquida

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 [67]. 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.

El puente de hidrógeno (Figura 28) es un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar (como H-F, H-O, H-N) y un par de electrones no compartido en un átomo electronegativo (F, O, N) de una molécula vecina.

Actualmente existen varios modelos propuestos para explicar la estructura tridimensional del agua líquida, pero en todos ellos se incluyen los puentes de hidrógeno como requerimiento básico de la estructura. Los modelos se han dividido en dos grupos fundamentalmente: a) continuo, también llamado uniforme, y b) de agregación. El modelo continuo considera la existencia de puentes de hidrógeno intermoleculares, uniformemente distribuidos a través de todas las moléculas de agua, de tal manera que cada molécula de agua está interaccionando en la misma forma. El modelo de agregación supone que existe agua agregada en forma no cristalina y que se encuentra dispersa en un sistema de moléculas de agua monómerica que no están unidas por puentes de hidrógeno. En este modelo se considera que existen cinco arreglos diferentes que corresponden a agregados formados por moléculas con uno, dos, tres y cuatro puentes de hidrógeno. La forma monomérica de la molécula de agua (Figura 29), es la especie número cinco, que se encuentra en equilibrio con los agregados.

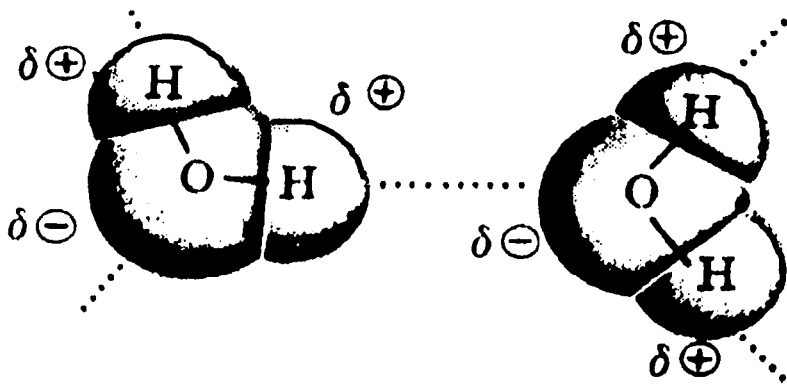


FIGURA 28. Molécula polar del agua y enlace de hidrógeno.

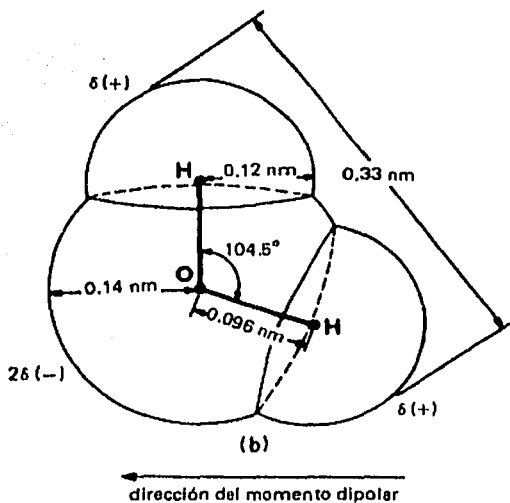


FIGURA 29. Dimensiones de la molécula de agua [67].

El tamaño de los agregados y la concentración de la fracción de monómeros depende directamente de la temperatura del sistema. Los agregados continuamente se forman y destruyen mediante un fenómeno de intercambio de moléculas de agua entre polímeros y monómeros. Con el planteamiento de este modelo se puede explicar el hecho de que el agua se puede sobreenfriar antes de su congelamiento y cristalización. Muchos modelos reportados para justificar la estructura del agua son similares, debido a que todos proponen que se trata de un sistema dinámico, el cual fluctúa con rapidez, y que las moléculas individualmente consideradas desempeñan papeles cambiantes (Figura 30).

Una propiedad anormal del agua es su considerable expansión al pasar al estado sólido. A la presión atmosférica, el agua se congela a 0°C y se convierte en hielo, el cual flota sobre el agua. Este fenómeno es sumamente raro puesto que casi todas las demás substancias se contraen al solidificarse.

El comportamiento especial del agua en lo que respecta al aumento de la densidad entre 0°C - 4°C (Tabla 1) y a su disminución por encima de esta temperatura por dilatación, además de los valores elevados de los calores latentes de fusión y vaporización, puede explicarse mediante la asociación de sus moléculas, determinada en parte por el carácter polar de las mismas y fundamentalmente por el enlace de puentes de hidrógeno. Esta asociación molecular ha permitido explicar los elevados puntos de fusión y de ebullición del agua que son mucho más altos de los que deberían esperarse por su fórmula molecular sencilla [68].

Tabla 2. Densidad absoluta del agua [68]

Temperatura	Densidad (g/ml)	Temperatura	Densidad (g/ml)
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

Tabla 2 (continuación).

3°C (Agua)	0.99999	50°C (Agua)	0.98807
4°C (Agua)	1.00000	100°C (Agua)	0.95838

La Figura 31 muestra una gráfica de la densidad del agua por encima y por debajo de su punto de fusión; 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.

En el agua se encuentran dos efectos en competencia, al aumentar la temperatura las vibraciones de las moléculas individuales requieren más espacio, pero al mismo tiempo la estructura abierta residual se rompe por la violencia creciente del movimiento molecular y resulta un empaquetamiento más denso. Por debajo de 4°C el factor de ruptura de la estructura es más importante, y esto conduce a un aumento en la densidad, a pesar de que a éste se opone la expansión normal del líquido. Por encima de 4°C domina la expansión normal del líquido, pero el rompimiento de la estructura aún es evidente por debajo de 60°C. Sólo cerca del punto de ebullición la densidad varía con la temperatura, como es de esperarse para un líquido normal [69].

A.2. Estructura del hielo

El hielo es una estructura formada íntegramente por moléculas de agua unidas a través de puentes de hidrógeno. Comparado con el agua líquida está constituido 100% por puentes de hidrógeno con una estructura muy simétrica. En el hielo ordinario, cada átomo de oxígeno se encuentra formando un tetraedro rodeado por otros cuatro átomos de oxígeno (Figura 32), a una distancia de 2.76 Å. El ángulo del tetraedro es de 109.5°, que es muy cercano al ángulo del dipolo de la molécula de agua (104.5°), y por tanto no existen fuertes tensiones para la formación del tetraedro, haciendo del hielo una estructura estable [67].

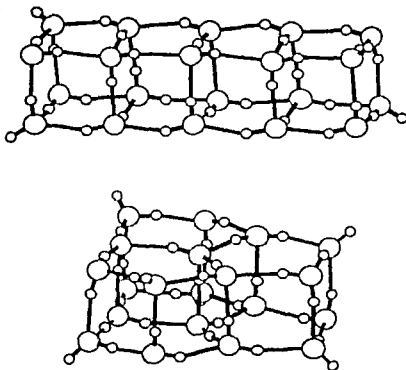


FIGURA 30. Representación de estructuras de baja energía [71] que existen para uniones de $(\text{H}_2\text{O})_{20}$.

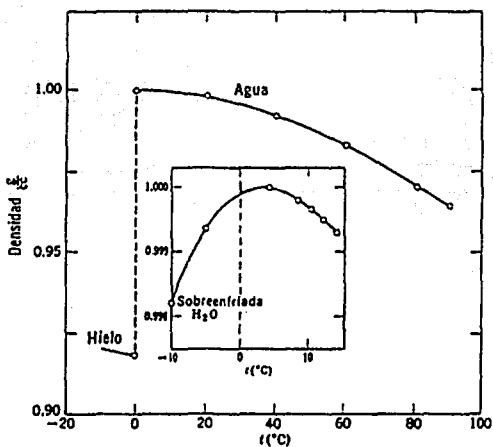


FIGURA 31. Densidad del agua [69].

Los enlaces de puente de hidrógeno explican la estructura abierta del hielo y en consecuencia su menor densidad. En el hielo, las moléculas de agua están distribuidas en un retículo espacial, en el cual cada átomo de oxígeno está unido a otros cuatro átomos a través de puentes de hidrógeno dispuestos asimétricamente por lo que las moléculas de agua mantienen su individualidad. Los enlaces de cada átomo de oxígeno están dirigidos tetraédricamente siendo sensiblemente iguales por lo que cada molécula de agua está rodeada únicamente por otras cuatro determinando una estructura muy abierta. Cada seis átomos de oxígeno forman un anillo espacial (Figura 33), rodeado por otros seis en una simetría hexagonal (Hielo Ih).

Las continuas mediciones del comportamiento del agua a altas presiones dieron origen a los resultados mostrados en los diagramas de fases del agua. En la parte superior del diagrama (Figura 34) se observa que por encima de la presión crítica, el agua presenta más de una forma sólida, cada una de las cuales es termodinámicamente estable en ciertos intervalos de presión y temperatura. Este fenómeno se llama polimorfismo, el cual en los elementos se conoce como alotropía [70].

En la Figura 35 se identifican las otras fases de hielo que se forman a presión elevada también es posible apreciar las líneas de transición de fases entre hielos y agua así como los puntos triples correspondientes. En las nuevas formas cristalinas de hielo cuyas fases son generalmente más densas cada molécula de agua establece enlaces de hidrógeno con cuatro de las moléculas próximas, pero con excepción del hielo VII y VIII estas moléculas se hallan en los vértices de un tetraedro que está considerablemente deformado respecto a la configuración general del hielo Ih [44]. 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 tetraedro 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.

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. El estado de

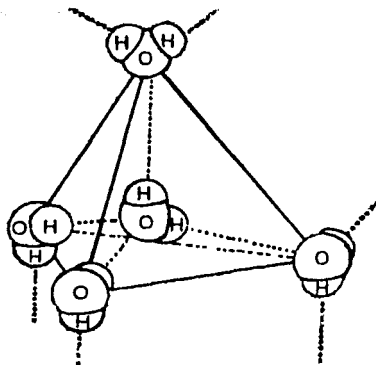


FIGURA 32. Configuración tetraédrica de las moléculas de agua en el hielo. La molécula central de H_2O tiene otras cuatro unidas a ella por medio de puentes de hidrógeno, estos puentes están simbolizados por las líneas punteadas. Cada átomo de oxígeno está enlazado con cuatro átomos de hidrógeno a través de dos enlaces covalentes y dos enlaces de hidrógeno.

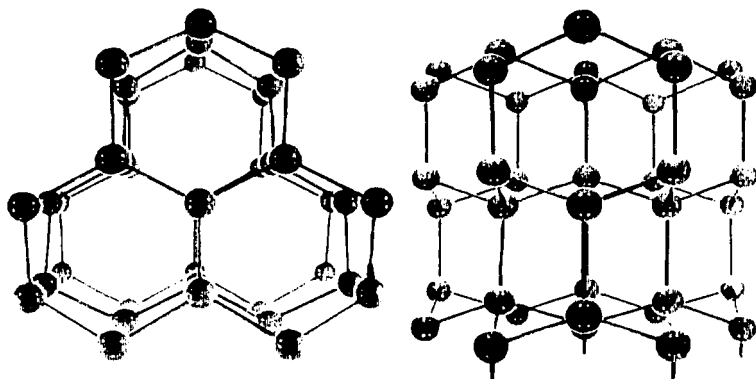


FIGURA 33. Estructura hexagonal de cristales del hielo Ih [1].

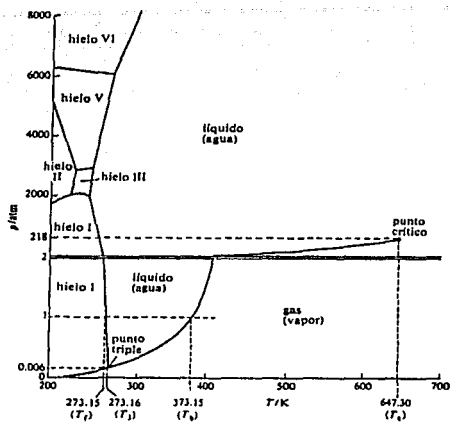


FIGURA 34. Diagrama de fases del [72].

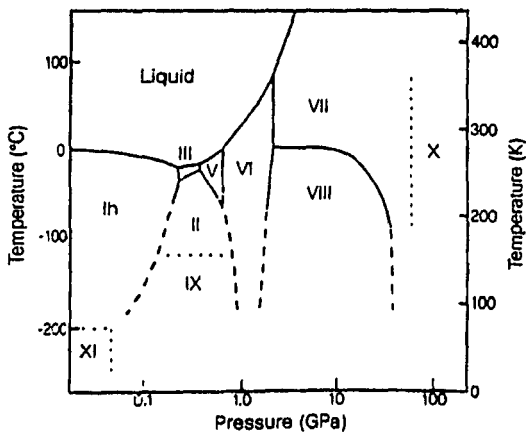


FIGURA 35. Diagrama de fase del hielo [28].

orden o desorden de las moléculas ejerce 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. El hielo Ic, algo más inestable que el hielo Ih (hielo ordinario) a cualesquiera temperaturas y presiones, es el análogo cúbico de este 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 protones desordenados y el hielo VIII con protones ordenados presentan una estructura de dos armazones de hielo Ic con enlaces de hidrógeno mutuamente interpenetrados, ambas armazones están sólidamente encajadas. El hielo IX es la forma del hielo III cuando la temperatura es baja y tiene los protones ordenados [44].

El hielo IV no mostrado en los diagramas de fases es una forma metaestable que existe en la misma región que el hielo V [44]. En la Tabla 2 se dan la densidad y algunas características de las distintas formas de hielo y las Figuras 36-43 muestran las estructuras cristalinas reportadas para algunos hielos.

Tabla 3. Propiedades y datos de los polimorfos del hielo.

Polimorfo	Densidad (g/ml) [44], 1atm, 110K	Sistema Cristalino [1]	No. de moléculas en una celda unitaria [1]	Posiciones de los hidrógenos [1]
Ih	0.94	Hexagonal	4	Desordenados
Ic	0.94	Cúbico	8	Desordenados
II	1.18	Romboedral	12	Ordenados
III	1.15	Tetragonal	12	Desordenados
IV	-----	Romboedral	----	Desord. [31]
IX	1.16	Tetragonal	12	Ordenados
V	1.23	Monoclinico	28	Desordenados
VI	1.31	Tetragonal	10	Desordenados
VII	1.50	Cúbico	2	Desordenados
VIII	1.50	Tetragonal	8	Ordenados

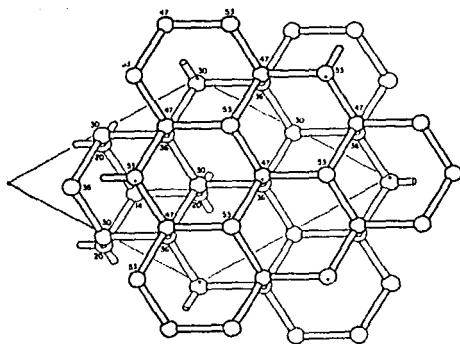


FIGURA 36. Hielo Ic [31].

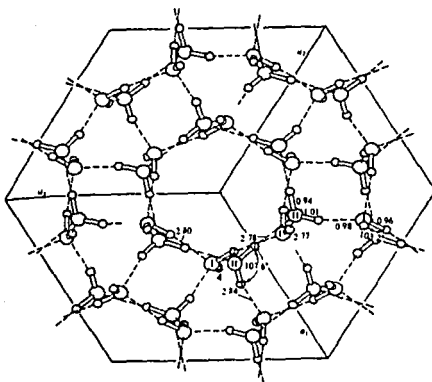


FIGURA 37. Hielo II [1]

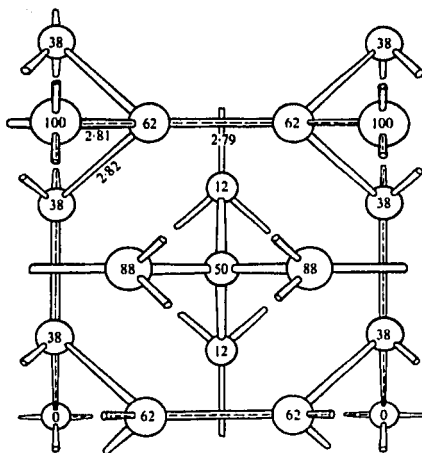


FIGURA 40. Hielo VI [1].

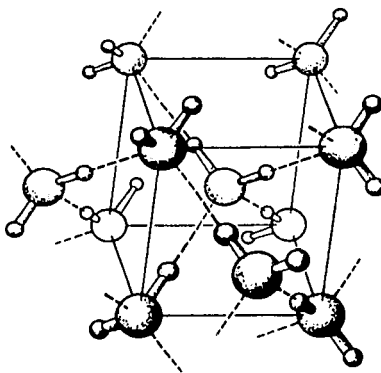


FIGURA 41. Hielo VII [1].

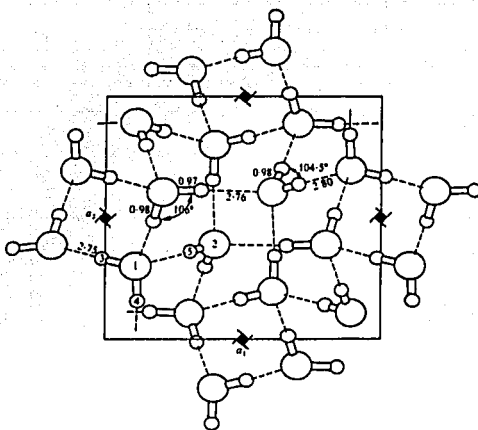


FIGURA 42. Hielo IX [1].

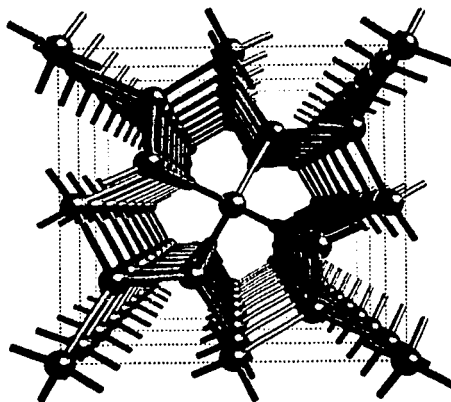


FIGURA 43. Hielo XII [28].

Las uniones distorsionadas de hidrógenos se reareglan por sí mismas bajo presión y forman diferentes estructuras cristalinas, las diferencias entre ellas surgen de las diferentes configuraciones que cada cristal presenta. Este estado de orden o desorden de las moléculas ejerce gran influencia sobre muchas de las propiedades de las fases del hielo lo que lo hace un sistema muy dinámico de estudio.

Apéndice B

B.1. Derivación de una fórmula para cambios de C_p

En este apéndice, derivamos la fórmula que relaciona los valores de capacidades caloríficas C_p de dos fases coexistentes en un punto de la línea de transición entre estas dos fases. Demostraremos que la fórmula presentada por Sychev [53] para el mismo efecto es incorrecta, pues no toma en cuenta dos términos importantes.

Sea $z = F(x, y)$ la función definida en un dominio $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$ tal que la línea $L = \Omega_1 \cap \Omega_2 = \{(x, y) : y = f(x)\}$ es al menos continua hasta su segunda derivada. Supongamos que la función $z = F(x, y)$ es continuamente diferenciable tanto en Ω_1 como en Ω_2 pero puede ser descontínua sobre L , y denotemos $z_i \equiv \{z = F(x, y) : (x, y) \in \Omega_i\}$, $i=1,2$.

A lo largo de la línea L ,

$$dz_1 = \left(\frac{\partial z_1}{\partial x} + \frac{\partial z_1}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx} \right) dx, \quad dz_2 = \left(\frac{\partial z_2}{\partial x} + \frac{\partial z_2}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx} \right) dx,$$

así que

$$\frac{d(z_2 - z_1)}{dx} = \left(\frac{\partial z_2}{\partial x} - \frac{\partial z_1}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial z_2}{\partial y} - \frac{\partial z_1}{\partial y} \right) \cdot \frac{dy}{dx}. \quad (\text{B1-1})$$

Si $z = S$, $x = T$, y $y = P$, donde S es entropía, T es temperatura, y P es presión, la ecuación (B1-1) se presenta en la siguiente forma:

$$\frac{d(S_2 - S_1)}{dT} = \left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_P \right] + \left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial P} \right)_T \right] \frac{dP}{dT}. \quad (\text{B1-2})$$

Dado que

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial T} \right)_P = \frac{C_{pi}}{T}, \quad \left(\frac{\partial S_i}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_P \quad (i=1,2), \quad S_2 - S_1 = (V_2 - V_1) \frac{dP}{dT},$$

(B1-2) se convierte en

$$C_{p2} - C_{p1} = T \left\{ \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dP}{dT} + \frac{d(V_2 - V_1)}{dT} \cdot \frac{dP}{dT} + (V_2 - V_1) \frac{d^2 P}{dT^2} \right\}. \quad (\text{B1-3})$$

Sychev [53] derivó la fórmula para $C_{p2} - C_{p1}$ (vea la ecuación (6-11) en el libro [53])

$$C_{p2} - C_{p1} = T \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dP}{dT}. \quad (\text{B-4})$$

Como se puede apreciar, esta fórmula es incorrecta ya que el segundo y el tercer término de (B1-3) no se encuentran en (B1-4). La fórmula (B1-4) solo es válida cuando L es una línea recta y *al mismo tiempo* la diferencia $V_2 - V_1$ es una constante a lo largo de L , lo que no siempre es el caso. En particular, este no es el caso para hielos Ih y II, ya que según Bridgman [54], los valores de $V_2 - V_1$ varían a lo largo de la línea de transición de fase hielos Ih - hielo II.

Referencias

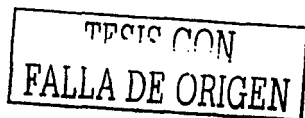
1. P. V. Hobs, *Ice Physics*, Oxford University Press, 1974.
2. A. Saul and W. Wagner, International equations for the saturation properties of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 4 (1987).
3. H. Halbach and N. D. Chatterjee, An empirical Redlich-Kwong equation of state for water to 1000°C and 200Kbar, *Contrib. Mineral. Petrol.* **79**, 337 (1982).
4. A. Saul and W. Wagner, A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressure up to 25000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1537 (1989).
5. P.G. Hill, A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H₂O, *J. Phys. Chem.* **19**, 1233 (1990).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. T.A. Weber and F.H. Stillinger, Pressure melting of ice, *J. Chem. Phys.* **80**, 438 (1984).
12. E.R. Davidson and K. Morokuma, A proposed antiferroelectric structure for proton ordered ice Ih, *J. Chem. Phys.* **81**, 3741 (1984).

13. B. Jip Yoon, K. Morokuma, and E.R. Davidson, Structure of ice Ih *Ab initio* two- and three-body water-water potentials and geometry optimization, *J. Chem. Phys.* **83**, 1223 (1985).
14. S.J. Henserson and R.J. Speedy, Melting temperature of ice at positive and negative pressures, *J. Phys. Chem.* **91**, 3069 (1987).
15. J.S. Tse and M.L. Klein, A molecular dynamics study of the effect of pressure on the properties of water and ice, *J. Phys. Chem.* **92**, 315 (1988).
16. S.J. Henderson and R.J. Speedy, Temperature of maximum density in water at negative pressure, *J. Phys. Chem.* **91**, 3062 (1987).
17. A. Bogdan, Thermodynamics of the curvature effect on ice surface tension and nucleation theory, *J. Chem. Phys.* **106**, 1921 (1997).
18. J.A. Hayward and J.R. Reimers, Unit cells for the simulation of hexagonal ice, *J. Chem. Phys.* **106**, 1518 (1997).
19. R.G. Munro, S. Block, F.A. Maurer and G. Piermarini, Isothermal equations of state for H₂O-VII and D₂O-VII, *J. Appl. Phys.* **53**, 6174 (1982).
20. J. Li, Inelastic neutron scattering studies of hydrogen bonding in ices, *J. Chem. Phys.* **105**, 6733 (1996).
21. R.E. Gagnon, H. Kiefte and M.J. Clouter, Acoustic velocities and densities of polycrystalline ice Ih, II, III, V and VI by Brillouin spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **92**, 1909 (1990).
22. Y. Fei, Ho-Kwang Mao and R.J. Hemley, Thermal expansivity, bulk modulus and melting curve of ice H₂O-VII to 20 Gpa, *J. Chem. Phys.* **99**, 5369 (1993).
23. R.J. Speedy, J.D. Madura and W.L. Jorgensen, Network topology in simulated water, *J. Phys. Chem.* **91**, 909 (1987).
24. T.B. Bizhigitov and N.N. Sirota, Low-temperature modification of high-pressure ice, *JETP Lett.* **44**, 419 (1986).
25. E. Whalley, D.D. Klug and Y.P. Handa, Entropy of amorphous ice, *Nature* **342**, 782 (1989).
26. O. Mishima, Relation between melting and amorphization of ice, *Nature* **384**, 546 (1996).



27. O. Mishima and H.E. Stanley, Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water, *Nature* **392**, 164 (1998).
28. C. Lobban, J.L. Finney and W.F. Kuhs. The structure of a new phase of ice, *Nature* **391**, 268 (1998).
29. H. Engelhardt and E. Whalley, Ice IV, *J. Chem. Phys.* **56**, 2678 (1972).
30. H. Engelhardt and E. Whalley, The infrared spectrum of ice IV in the range 4000-400cm⁻¹, *J. Chem. Phys.* **71**, 4050 (1979).
31. H. Engelhardt and B. Kamb, Structure of ice IV, a metastable high-pressure phase, *J. Chem. Phys.* **75**, 5887 (1981).
32. O. Mishima, L.D. Calvert, and E. Whalley, An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure, *Nature* **314**, 76 (1985).
33. O. Mishima, Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at ~0.2 Gpa and ~135 K, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910 (1994).
34. V.E. Chizhov (Tchijov), Thermodynamic properties and thermal equations of state of high-pressure ice phases, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* **34**, 253 (1993).
35. D.B. Larson, Shock-wave studies of ice under uniaxial strain conditions, *J. Glaciol.* **30**, 235 (1984).
36. V.E. Chizhov (Tchijov), Investigation of the dynamic loading of ice, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* **36**, 933 (1995).
37. V. Tchijov, S. Rodriguez-Romo, J. Keller, and O. Nagornov, Kinetics of phase transitions induced by shock-wave loading in ice, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6215 (1997).
38. V.E. Chizhov (Tchijov) and O.V. Nagornov, Thermodynamic properties of ice, water and a mixture of the two at high pressures, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* **31**, 378 (1990).
39. E.S. Gaffney and T.J. Ahrens, Identification of ice VI on the Hugoniot of ice Ih, *Geophys. Research Lett.* **7**, 407 (1980).
40. E.S. Gaffney, Hugoniot of water ice, In: *Ices in the Solar System*, J. Klinger et al. (eds.) Reidel Publishing Co., Dordrecht, Netherlands, 119 (1985).

41. J.B. Johnson, J.A. Brown, E.S. Gaffney et al., Gas gun experiments to determine shock wave behavior in snow, *CRREL Report* 93-11 (1993).
42. E.S. Gaffney and D.L. Matson, Water ice polymorphs and their significance on planetary surfaces, *Icarus* **44**, 511 (1980).
43. D. Eagland, La estructura del agua, *Mundo Científico* **10**, 736 (1990).
44. L.C. Pauling, *Química General*, 10a. edición, Ed. Aguilar. México (1981).
45. L. Ojamäe, K. Hermansson, R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, Mechanical and molecular properties of ice VIII from crystal-orbital *ab initio* calculations, *J. Chem. Phys.* **100**, 2128 (1994).
46. D.B. Hayes, Wave propagation in a condensed medium with N transforming phases: Application to solid-I - solid-II - liquid bismuth, *J. Appl. Phys.* **46**, 3438 (1975).
47. M. Cowperthwaite and R.F. Williams, Determination of constitutive relationships with multiple gauges in nondivergent waves, *J. Appl. Phys.* **42**, 456 (1971).
48. J. Kestin and J.V. Sengers, New International Formulations for the Thermodynamic Properties of Light and Heavy Water, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 305 (1986).
49. N.H. Fletcher, *The chemical physics of ice*, Cambridge University Press. Cambridge, (1970).
50. C.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).
51. V.V. Kechin, Thermodynamically based melting curve equation, *J. Phys. Condensed Matter* **7**, 531 (1995).
52. T.R. Butckovich, Thermal expansion of ice, *J. Appl. Phys.* **30**, 456 (1959).
53. V.V. Sychev, *The differential equations of thermodynamics*, 2nd edition, Hemisphere Publishing Corporation (1991).
54. P.W. Bridgman. *Water in the liquid and five solid forms, under pressure*. Collected Experimental Papers, Vol. I. Harvard University press. Cambridge, MA (1964).
55. G. P. Johari, A. Lavergne, and E. Whalley, Dielectric properties of ice VII and VIII and the phase boundary between ice VI and VII, *J. Chem. Phys.* **61**, 4292 (1974).



56. L.A. Báez and P.Clancy, Phase equilibria in extended simple point charge ice-water systems, *J. Chem. Phys.* **103**, 9744 (1995).
57. L.D. Landau and E.M. Lifshits, *Fluid Mechanics*, Butterworth-Heinemann, 2nd edition (1995).
58. G. E. Duvall, R. A. Graham, Phase transitions under shock-wave loading, *Reviews of Modern Physics*, **49**, 523 (1977).
59. L. Ojamäe, K. Hermansson, R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, Mechanical and molecular properties of ice VIII from crystal-orbital *ab initio* calculations. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2128 (1994).
60. V. F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
61. G. Cruz León, S. Rodríguez Romo, V. Tchijov, Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 843 (2002).
62. R.I. Nigmatulin, *Dynamics of Multiphase Media*, Taylor & Francis (1990).
63. El paquete CVODE está escrito en el lenguaje C, es gratuito y está disponible en el dominio público Netlib (<http://www.netlib.org>).
64. D. D. Dlott, S. Hambir, J. Franken, The new wave in shock waves, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2121 (1998).
65. J.N. Johnson, D.B. Hayes, and J.R. Asay, Equation of state and shock-induced transformations in solid I - solid II - liquid bismuth, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 501 (1974).
66. S. T. Stewart, Collisional Processes Involving Icy Bodies in the Solar System, PhD Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California (2002).
67. S. Baduñ Dergal, *Química de los alimentos*, Alambra, México (1981).
68. J. Babor. *Química General Moderna*. Marín, Barcelona (1977).
69. D. H. Andrews, *Química Fundamental*, Limusa-Wiley, México (1968).
70. I. N. Levine, *Fisicoquímica*, Tercera Edición, McGraw-Hill, México (1993).

71. D.J. Wales and I. Ohmine, Structure, dynamics and thermodynamics of model $(\text{H}_2\text{O})_8$ and $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ clusters, *J. Chem. Phys.* **98**, 7245 (1993).
72. P. W. Atkins. *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, México (1985).

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN