



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

EXPANSIVIDAD TÉRMICA Y COMPRESIBILIDAD DEL AGUA LÍQUIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BÍOLOGO
P R E S E N T A:

ULISES PEÑA CANO

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. GLORIA CRUZ LEÓN



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.

Este trabajo de Tesis se realizó en el Centro de Investigaciones Teóricas

(C.I.T) ubicado en el edificio A-1 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría de la

Dra. Gloria Cruz León.

A las personas que integran el jurado por sus sabios consejos y por el tiempo que le dedicaron a la revisión de este trabajo.

<i>Presidente</i>	<i>JQ. Gloria Angela Borjón Apan Ruiz</i>
<i>Vocal</i>	<i>JQ. Guadalupe Franco Rodríguez</i>
<i>Secretario</i>	<i>Dra. Gloria Cruz León</i>
<i>Primer suplente</i>	<i>MC. Leticia Fúñiga Gómez</i>
<i>Segundo suplente</i>	<i>Dr. Roberto Díaz Torres</i>

*A esta gloriosa institución Universidad Nacional
Autónoma de México Facultad de Estudios
Superiores Cuautitlán*

A mis padres quienes me infundieron la ética y el rigor que guían mi transitar por la vida.

A mi esposa Bety y a mis hijas Mixtly y Quetzalli por su comprensión, cariño y constante estímulo durante el tiempo que le dediqué a este trabajo de Tesis.

A mis hermanos y abuelos por confiar en mí.

A la sección de Fisicoquímica por su asesoramiento científico y estímulo para seguir creciendo intelectualmente.

A Juan, Alma, Liz, Enrique, Israel por compartir mi estancia en esta magnífica institución.

A mis amigos de la generación 31 de Q.F.B.

Totenyo, Totauhca Mexica
Nuestra gloria, nuestra fama mexicana

Índice

OBJETIVOS	1
HIPÓTESIS	2
RESUMEN	3
INTRODUCCIÓN	4

CAPITULO 1 EQUILIBRIO TERMODINAMICO

1.1 EQUILIBRIO TERMODINAMICO

• EQUILIBRIO	7
• EQUILIBRIO MECÁNICO	7
• EQUILIBRIO QUÍMICO	8
• EQUILIBRIO TÉRMICO	8
• EQUILIBRIO TERMODINAMICO	8

1.2 ECUACION DE ESTADO E INTRODUCCION A LAS FUNCIONES DE ESTADO

• PROCESO REVERSIBLE E IRREVERSIBLE	9
• ECUACION DE ESTADO	11
• CAMBIOS DIFERENCIALES DE ESTADO	12
• FUNCIONES DE ESTADO	14
• FUNCION DE HELMHOLTZ Y FUNCION DE GIBBS	15
• RELACIONES DE MAXWELL	16

1.3 EQUILIBRIO DE FASES EN COMPONENTES PUROS

• SUSTANCIA PURA	18
• FASES DE UNA SUSTANCIA PURA	19
• EQUILIBRIO DE FASES	20
• REGLA DE LAS FASES	22
• DIAGRAMA DE FASES	24
• DIAGRAMA P-V DE UNA SUSTANCIA PURA	24
• DIAGRAMA P- T DE UNA SUSTANCIA PURA	27
• TRANSICIÓN DE FASE	30
• ECUACIÓN DE CLAPEYRON	33
• EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y SÓLIDO-VAPOR.	34
• EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.	35
• TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO	36

1.4 ECUACIONES PARA LAS LÍNEAS DE TRANSICIÓN DE FASE SÓLIDO-LÍQUIDO

• ECUACIÓN DE SIMON Y GLATZEL	37
• ECUACIÓN DE KECHIN	38
• ECUACIÓN DE WAGNER-SAUL-PRUß	39

1.5 ECUACION DE ESTADO DEL AGUA

• ECUACIONES DE ESTADO DEL AGUA	42
• IAPS-84	42

• IAPWS-95	46
• FORMULACIÓN	46
• RELACIONES DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A LAS DIMENSIONES DE ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ	48
• RANGO DE VALIDEZ	48
• ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRES	49
CAPITULO II PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL AGUA LIQUIDA	
• 2.1 SISTEMA TERMODINÁMICO	56
• 2.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA	57
• 2.3 PROPIEDADES RESIDUALES	59
• 2.4 CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA	61
• 2.5 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL AGUA	65
• 2.6 COEFICIENTE DE EXPANSIVIDAD TÉRMICA	66
• 2.7 COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA	72
CAPITULO III RESULTADOS Y ANALISIS GENERAL	
• RESULTADOS	77
• GRÁFICOS	85
• ANÁLISIS DE RESULTADOS	100
CONCLUSIONES	102
REFERENCIAS	104

Objetivo general

- Calcular la expansividad térmica y la compresibilidad isotérmica del agua líquida a lo largo de la curva de fusión hielo-agua, mediante relaciones termodinámicas generales, para analizar el comportamiento P-V-T del sistema.

Objetivos particulares

- Hacer una revisión de conceptos fundamentales de Termodinámica, mediante una investigación bibliográfica para analizar el comportamiento de una sustancia pura (Agua).
- Proponer una ecuación matemática para el coeficiente de expansividad térmica y el coeficiente de compresibilidad isotérmica del agua mediante la formulación IAPWS-95, para calcularlo en el rango de temperatura de 250°K hasta 702°K.
- Analizar la variación del coeficiente de expansividad térmica y el coeficiente de compresibilidad isotérmica del agua, realizando gráficos en función de P, V, T para conocer la relación entre estas propiedades Termodinámicas.

Hipótesis

"Es posible calcular teóricamente todas las propiedades termodinámicas de una sustancia pura si conozco su ecuación fundamental"

Resumen

Esta tesis presenta un estudio de los equilibrios de fase solido-liquido que presenta el agua a altas presiones y el cálculo de la expansividad térmica y el factor de compresibilidad isotérmica para el agua líquida en el equilibrio con el hielo desde el rango de temperatura de 250°K hasta 702°K. Para calcular las propiedades termodinámicas antes mencionadas se usarán primeramente la ecuación de Simon cuyas constantes previamente serán calculadas para establecer la línea de equilibrio en el diagrama de fases del agua en coordenadas presión temperatura, así como la ecuación de estado para el agua líquida en su fase líquida reconocida como estándar internacional llamada IAPWS-95 propuesta por la International Association for the Properties of Water and Steam, cuya formulación está en función de la energía libre de Helmholtz adimensional.

Como ya se mencionó para describir las ecuaciones de las líneas de transición de fase solido-liquido se empleará la ecuación empírica propuesta por Simon y Glatzel en 1929 [11], esta ecuación presenta la dependencia de la presión con la temperatura de fusión y se usará para calcular las líneas de equilibrio entre el Hielo Ih-agua, Hielo III-agua, Hielo V-agua, Hielo VI-agua, Hielo VII-agua.

La tesis también emplea la simulación computacional para realizar el cálculo teórico de las propiedades antes mencionadas α_T , β_T lo que representa menor tiempo del analista.

El estudio teórico de las propiedades termodinámicas del agua bajo amplios rangos de temperatura y presión, no solo requiere de la ecuación de estado más capaz de predecir y reproducir el comportamiento experimental, sino también de la evaluación de su consistencia Termodinámica así como un equipo de cómputo y software especializado debido a la magnitud y tipo de ecuaciones. Sin embargo la obtención y la comparación de cálculos en las propiedades del agua sigue dependiente de la disponibilidad y validez de datos experimentales reportados.

Introducción

El agua es un recurso de gran importancia para el planeta, y es un recurso vital para los seres vivos, los estudios respecto a ella se iniciaron con nuestra historia pero fue hasta el comienzo del siglo XX, cuando Bridgman y Tamman expusieron con estudios teóricos y experimentales que el agua era una compleja estructura que dependiendo de la presión y la temperatura podía presentar formas estables y meta estables (el sistema hexagonal llamado hielo Ih ordinario; a presiones superiores a la atmosférica se forman varias modificaciones alotrópicas del hielo designadas como hielos II, III, V, VI, VII, VIII y IX. Estos alotropos son más densos que el agua y sus puntos de fusión aumentan al aumentar la presión), que podían cambiar de unas a otras modificando su estructura molecular y por ende mostrar un diagrama de fases mas complejo. Esto despertó el interés por continuar con el estudio de esta sustancia pura.

A esto se debe la aparición de nuevas teorías para predecir el comportamiento termodinámico de este fluido, bajo diferentes condiciones P - V - T . El tener tantas fases sólidas hace necesario el conocimiento de las ecuaciones de estado que describen sus propiedades termodinámicas y se ajusten a datos experimentales, sin embargo, ésta tesis se enfoca a estudiar una ecuación de estado para el agua en su fase líquida IAPWS-95, así como la deducción y el cálculo de dos propiedades Termodinámicas que no contempla dicha formulación llamadas coeficiente de expansividad térmica (α_T) y el coeficiente de compresibilidad isotérmica (β_T) en función de la energía libre de Helmholtz adimensional [5-8].

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

La ecuación fundamental de estado de 56 coeficientes en términos de la función de Helmholtz [5] contiene dos variables independientes: densidad y temperatura, y se ha aplicado muy adecuadamente para seguir datos experimentales de varias propiedades termodinámicas del agua.

Esta ecuación cumple con las siguientes condiciones:

- ✓ es suficientemente exacta sobre un amplio rango de temperatura
- ✓ Tienen un menor número de coeficientes
- ✓ están basadas en los datos experimentales originales, están de acuerdo con los parámetros críticos recomendados, corresponden a la escala de temperatura internacional actual.

Para muchas aplicaciones científicas y técnicas el conocimiento de las variables de estado del agua en el estado líquido y de vapor es de esencial importancia. Pero para representar las propiedades termodinámicas del agua con exactitud bajo amplios rangos de temperatura y presión es necesario encontrar y estudiar las ecuaciones de estado que mejor sean capaces de explicar su comportamiento [9].

Capítulo I

Equilibrio

Termodinámico

1.1 EQUILIBRIO TERMODINAMICO

EQUILIBRIO

Equilibrio es una palabra que denota condición estática es decir la ausencia de un cambio [2] en termodinámica significa no solo la ausencia de un cambio si no de cualquier tendencia hacia el cambio de una escala macroscópica. Como cualquier tendencia al cambio es causada por una fuerza impulsora, la ausencia de esta tendencia también indica la falta de esta fuerza impulsora por ende en un sistema de equilibrio todas las fuerzas están en un balance exacto.

Experimentalmente se ha demostrado los estados de equilibrio de un sistema hidrostático puede definirse mediante tres coordenadas: la presión P ejercida por el sistema sobre su entorno, el volumen V y la temperatura absoluta ϑ .

Cuando las coordenadas necesarias y suficientes para la descripción macroscópica de un sistema termodinámico se modifican por alguna circunstancia, ya sea espontáneamente o en virtud de agentes exteriores, se dice que el sistema experimenta un cambio de estado.

Se dice que un sistema esta aislado cuando no recibe influencia alguna en su entorno pero para la aplicación práctica estos sistemas carece de importancia. Los sistemas de nuestro interés son los que reciben de algún tipo de influencia de su entono. Generalmente el entorno puede ejercer fuerzas sobre el sistema o permitir el contacto entre el sistema y un cuerpo a un temperatura T [2].

EQUILIBRIO TÉRMICO

Se llega al equilibrio térmico cuando no hay cambios en las coordenadas de un sistema que esta en equilibrio mecánico y químico si se separa de su entorno [2]. En un equilibrio térmico todo el sistema se encuentra a la misma temperatura y esta temperatura es la misma del entorno. Si no se cumple con esta condición el sistema experimenta un cambio de estado y no cesará hasta alcanzar el equilibrio térmico.

EQUILIBRIO MECÁNICO

Se dice que un sistema esta en equilibrio mecánico cuando no existe un desequilibrio de fuerzas en el interior del sistema y no hay desequilibrio de fuerzas entre el sistema y su entorno. Por otra parte cuando no satisfacen estas condiciones ya sea entre el sistema mismo o el sistema y su entorno experimentaran un cambio de estado y solo cesará cuando se haya restablecido el equilibrio mecánico [3].

EQUILIBRIO QUÍMICO

Cuando un sistema en equilibrio mecánico no experimenta un cambio de estructura interna (espontáneo) como en una reacción química o una transferencia de materia como en la disolución o difusión el sistema se encuentra en equilibrio químico. Si el sistema no se encuentra en equilibrio químico entonces experimenta un cambio de estado que en ocasiones es demasiado lento y este cesa cuando el sistema llega al equilibrio químico [3].

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Cuando se cumplen las condiciones para los tres diferentes equilibrios se alcanza el equilibrio termodinámico, los estados de equilibrio termodinámico se pueden describir en

términos de coordenadas macroscópicas y no interviene el tiempo [1]. Es evidente que no existirá tendencia al cambio de estado, del sistema o del entorno.

Por otra parte si el sistema no cumple las condiciones para alguna de los tres equilibrios necesarios para el equilibrio termodinámico se dice que se encuentra en estado de desequilibrio existen fuerzas que causan el estado de desequilibrio. Si se intenta dar una descripción de un estado en desequilibrio, se encuentra que la presión varía de una parte del sistema a otra. Análogamente, en el caso de temperatura distinta a la de su entorno, se establece una distribución no uniforme de la temperatura entonces podemos deducir *si no se cumplen las condiciones de equilibrio mecánico o térmico, los estados por los cuales pasa el sistema no pueden describirse en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto* [3]. No podemos decir que es imposible el estudio de los estados de desequilibrio se puede realizar si dividimos el sistema en un gran número de pequeños elementos de masa, ya que se pueden encontrar termodinámicas que describan macroscópicamente, de forma aproximada cada uno de ellos.

1.2 ECUACION DE ESTADO E INTRODUCCION A LAS FUNCIONES DE ESTADO

PROCESO REVERSIBLE E IRREVERSIBLE

En termodinámica un cambio espontáneo es aquel que se produce irreversiblemente en una determinada dirección sin importar la velocidad con que este proceso ocurra [1,11].

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$: Es un cambio espontáneo porque ocurre irreversiblemente en esa dirección, o sea que no es posible que la reacción inversa (formación de C y O_2 a partir de CO_2) ocurra.

El cambio de entalpía por si sola, y en general la primera ley de la termodinámica, no nos indican si una reacción será espontánea o no [11].

De acuerdo a la primera ley, es posible que un cuerpo caliente en contacto con otro frío, se caliente aún más a costa de quitarle calor al cuerpo frío. Sin embargo se ha observado que en la naturaleza esto nunca ocurre a menos que se produzca trabajo sobre ellos. Los ríos corren de cordillera a mar y nunca al revés y sin embargo la primera ley solo exige que

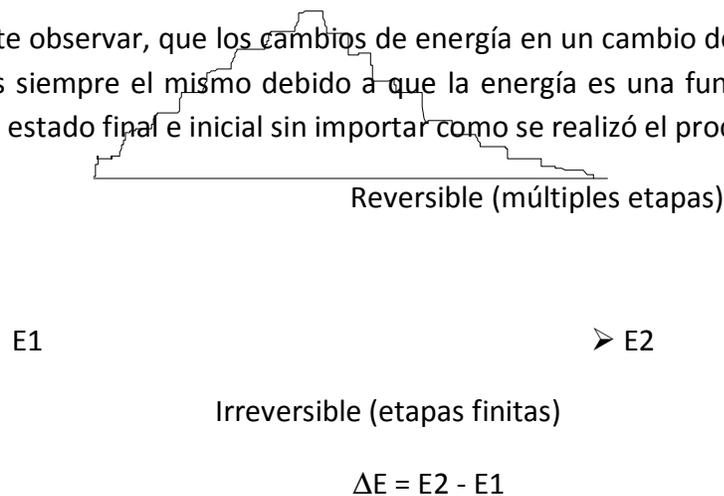
la energía sea constante por lo que, de acuerdo a este principio, cualquier cambio puede ocurrir. Es necesario introducir otros conceptos que nos permitan determinar el curso normal de un acontecimiento.

Los procesos termodinámicos se pueden clasificar en reversibles e irreversibles en base a la segunda ley de la Termodinámica

Proceso reversible: Es aquel en el que un sistema puede cambiar de un estado inicial a otro final a través de numerosas etapas de modo que la transferencia de W y Q hacia y desde el sistema sea tal que en cualquiera de las etapas sucesivas, el sistema pueda retornar hacia su etapa original. Se dice que estas etapas sucesivas están en equilibrio permanente. Estos cambios son ideales porque en requieren de tiempo infinito, sin embargo en la naturaleza los procesos reales ocurren a tiempos finitos.

Proceso irreversible: Ocurren espontáneamente en una dirección determinada con cambios drásticos del sistema y su entorno, lo que hace imposible la reversibilidad.

Es importante observar, que los cambios de energía en un cambio de estado irreversible o reversible es siempre el mismo debido a que la energía es una función de estado y solo depende del estado final e inicial sin importar como se realizó el proceso [11].



Tanto el trabajo W como el calor Q en ambos procesos son distintos, sin embargo la diferencia entre ellos (ΔE) es siempre la misma.

El desarrollo de la termodinámica se facilita por la introducción de una clase especial de proceso en sistemas cerrados que se caracteriza como reversible:

Un proceso es reversible cuando la dirección puede ser invertida en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas [2].

ECUACIÓN DE ESTADO

Una ecuación de estado es una ecuación constitutiva para sistemas hidrostáticos que describe el estado de agregación de la materia como una relación funcional entre la temperatura, la presión, el volumen, la densidad, la energía interna y posiblemente otras funciones de estado asociadas con la materia[1].

Las ecuaciones de estado son útiles para describir las propiedades de los fluidos, mezclas, sólidos. Cada sustancia o sistema hidrostático tiene una ecuación de estado característica dependiente de los niveles de energía moleculares y sus energías relativas.

El uso más importante de una ecuación de estado es para predecir el estado de gases y líquidos. Hasta ahora no se ha encontrado ninguna ecuación de estado que prediga correctamente el comportamiento de todas las sustancias en todas las condiciones.

Además de predecir el comportamiento de gases y líquidos, también hay ecuaciones de estado que predicen el volumen de los sólidos, incluyendo la transición de los sólidos entre los diferentes estados cristalinos.

Por ejemplo una masa constante de un gas en un recipiente donde se pueda medir de manera fácil la presión, la temperatura, el volumen. Si fijamos el volumen y que la temperatura tome el valor que previamente se eligió no será imposible modificar la presión en otras palabras si fijamos V , T , el valor de P en el equilibrio queda determinado por la naturaleza. Análogamente si fijamos arbitrariamente P y T queda fijado el valor de V en el equilibrio por lo tanto de las tres coordenadas termodinámicas solo dos son independientes [3].

Esto implica que hay una ecuación de equilibrio que relaciona las coordenadas termodinámicas y que priva de su independencia a una de ellas; esta ecuación se denomina ecuación de estado, en ocasiones debido a su complejidad es difícil expresarla con matemáticas sencillas. Esta ecuación explica las peculiaridades del sistema en diferencia de otro y se determina mediante la experimentación o por aplicación de una teoría molecular, por consiguiente explica los resultados de experiencias en las que se miden coordenadas termodinámicas con la mayor precisión posible en un intervalo de

valores limitado por esta razón una ecuación de estado tiene la precisión que tienen los experimentos que llevaron a su formulación y tiene validez en el intervalo de valores medidos.

Para expresar el comportamiento completo de una sustancia en todo el dominio de valores de P - V - T es imposible mediante una sola ecuación. Se han propuesto más de sesenta ecuaciones de estado para representar solamente la región de líquido, vapor, líquido- vapor abarca desde la ecuación del gas ideal [10].

$$P v = R T \quad (1.01)$$

Que se cumple solamente a bajas presiones de vapor y del gas. Llegando a la ecuación de Beattie-Bridgman:

$$P = \frac{RT(1-\epsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^2} \quad (1.02)$$

Donde
$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right), \quad \epsilon = \frac{c}{vT^3} \quad (1.03)$$

La cual representa con precisión todo el dominio situado por encima del punto triple aunque algunas de estas ecuaciones solo son empíricas, ideadas para representar con mayor precisión los valores de P - V - T .

CAMBIOS DIFERENCIALES DE ESTADO

Si un sistema experimenta un pequeño cambio de estado inicial de equilibrio a un estado final de equilibrio podemos suponer que las tres coordenadas experimental pequeños cambios [10].

Si la variación de v es muy pequeña en comparación con V y muy grande en comparación con el espacio ocupado por unas pocas moléculas este cambio puede escribirse como dv para que dv tenga significado debe ser lo suficiente grande para incluir un número suficiente de moléculas.

De igual manera si P es muy pequeña en comparación con P y muy grande frente a las fluctuaciones moleculares también se puede representar con dP esto se debe a que las coordenadas termodinámicas (P - V - T) carecen de significado cuando se aplican pocas

moléculas en otras palabras como se ha mencionado las coordenadas termodinámicas son coordenadas macroscópicas.

Si una coordenada esta en función de las otras dos de tal manera que:

$V =$ función de $(P-T)$

Suponiendo que satisface las condiciones del párrafo anterior, el teorema del calculo de derivadas parciales podemos decir que

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.04)$$

Donde cada derivada parcial esta en función de P y T

Si la variación de temperatura se hace infinitesimal, también lo es la variación del volumen y tenemos lo que se conoce como el coeficiente de dilatación cubica o instantánea que se designa con β' [10]

$$\beta' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P \quad (1.05)$$

β es función de T y P aunque hay muchas sustancias para las cuales β es totalmente independiente de lo cambios de P y solo varia ligeramente con T por lo tanto se puede considerar como constante.

El efecto de los cambios de presión sobre el volumen de un sistema hidrostático cuando se mantiene constante la temperatura se expresa mediante una magnitud llamada *compresibilidad isotérmica*, que se presenta con el símbolo β (beta) donde.

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.06)$$

Su dimensión de la compresibilidad es una presión reciproca que se puede medir en Pa^{-1} este coeficiente varia muy poco con la temperatura y la presión para sólidos y líquidos de manera que puede tomarse como una constante

Resolviendo $P =$ en función de $(V \text{ y } T)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.07)$$

$T =$ en función de P y V

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (1.08)$$

Las ecuaciones se han supuesto de tal manera que el sistema experimentaba un proceso infinitesimal desde un estado de equilibrio hasta otro estado de equilibrio

Variable de estado es una propiedad termodinámica que puede variar en el tiempo, se pueden clasificar de dos formas: cantidades extensivas y cantidades intensivas. Las propiedades termodinámicas extensivas son cantidades proporcionales a la cantidad de materia en un sistema: volumen, energía total, masa, total, energía libre, entalpía, entropía.

Las propiedades termodinámicas intensivas son características de la sustancia existente y son independientes de la cantidad de materia, se miden en cualquier punto del sistema y cada una tiene un valor constante en cualquier punto de un sistema en equilibrio y no son aditivas para las fases que comprende el sistema, ejemplos son: Densidad, presión, temperatura, índice de refracción, viscosidad, tensión superficial, coeficiente de Joule-Thomson, etc. Debido a que la temperatura y la presión son propiedades intensivas, es por ello que se usan frecuentemente como variables para describir el estado termodinámico [10].

FUNCIONES DE ESTADO

Cuando existen tres o más coordenadas termodinámicas se habla de superficies isotérmicas y superficies isoentrópicas (adiabáticas reversibles), si existen solo dos coordenadas independientes, estos sistemas se reducen a simples curvas planas y el sistema mas importante en un sistema hidrostático con dos coordenadas termodinámicas independientes es el sistema de una sola sustancia pura de masa constante [10,12].

La entalpia H es una función que se puede definir de la siguiente manera

$$H=U+PV \quad (1.09)$$

Si consideramos un cambio infinitesimal desde un estado inicial de equilibrio u otro estado final de equilibrio:

$$dH = dU+PV+VdP \quad (1.10)$$

$$\text{Si} \quad dQ = dU + P d V \quad (1.11)$$

$$\text{Por lo tanto} \quad dH = dQ + V dP \quad (1.12)$$

Si dividimos ambos miembros de la ecuación 1.14 por el factor dT tenemos:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dP}{dT} \quad (1.13)$$

Si $P = \text{constante}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P \quad (1.14)$$

El cambio de Entalpia durante un proceso isobárico es igual al calor transferido

El calor latente medido durante la transición fase a P constante es la variación de entalpia.

Si una sustancia pura experimenta un proceso infinitesimal reversible la ecuación puede escribirse

$$dH = T dS + V dP \quad (1.15)$$

Demostrando que $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ y $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$

FUNCIÓN DE HELMHOLTZ Y FUNCIÓN DE GIBBS

La función de Helmholtz (energía libre de Helmholtz) se define como

$$F = U - TS \quad (1.16)$$

Para un proceso reversible infinitesimal

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (1.17)$$

$$T dS = dU + P dV \quad (1.18)$$

Tenemos

$$dF = -S dT - P dV \quad (1.19)$$

Para un proceso isotérmico reversible

$$dF = -P dV \quad (1.20)$$

$$F_f - F_i = \int_i^f P dV \quad (1.20')$$

Por consiguiente, la Variación de la función de Helmholtz durante un proceso isotérmico reversible es igual al trabajo realizado sobre el sistema [2].

Para un proceso isotérmico e isocoro reversible

$$dF = 0$$

$$F = \text{constante}$$

La función de Gibbs se define como

$$G = H - TS \quad (1.21)$$

Para un proceso infinitesimal.

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (1.22)$$

$$\text{Si: } dH = T dS + V dP;$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (1.23)$$

En el caso de un proceso isotérmico e isobárico reversible

$$dG = 0$$

$$G = \text{constante}$$

Este resultado es importante en relación con procesos que implican un cambio de fase estos tienen lugar isotérmicamente e isobáricamente y se puede suponer que transcurren irreversiblemente por lo tanto durante tales procesos la función de Gibbs del sistema permanece constante [10]

RELACIONES DE MAXWELL

Las propiedades de una sustancia pura quedan representadas en términos de las siguientes funciones

Energía interna, U

Entalpia, $H = U + P V$

Función de Helmholtz, $F = U - T S$

Función de Gibbs, $G = H - T S$

Cualquiera de las cuatro puede considerarse como función de cualquier par de las variables P, V, T , tenemos

Por ejemplo: U y S se expresan en función de V y T tenemos

$U =$ función de (V, T)

$S =$ función de (V, T)

Si se despeja T en función de S y V sustituyendo este valor de T en tenemos

$U =$ función de (S, V)

Por lo tanto podemos decir que cualquiera de las ocho magnitudes P, V, T, S, U, H, F , y G puede expresarse en función de dos cualesquiera. Si un sistema hidrostático experimenta un proceso reversible infinitesimal desde un estado de equilibrio a otro [9]

El cambio de energía interna

$$dU = dQ - P dV \quad (1.24)$$

$$= T dS - P dV \quad (1.24')$$

Donde U, T y V se suponen funciones de S y V

La variación de entalpia es

$$dH = dU + P dV + V dP \quad (1.25)$$

$$= T dS + V dP \quad (1.25')$$

Suponiendo H, T y V funciones de S, P

El cambio de la función de Helmholtz resulta

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (1.26)$$

$$= T dS + V dP, \quad (1.26')$$

Siendo F , S y P funciones de T y V

El cambio de la función de Gibbs es

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (1.27)$$

$$= -S dT + V dP \quad (1.27')$$

Siendo G , S y V funciones de P y T

Dado que U , H , F , G son funciones reales, sus diferenciales son exactas del tipo

$$dz = M dx + N dy,$$

Siendo z , M y N funciones de x , e , y , además

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1.28)$$

Aplicando este resultado a las cuatro diferenciales exactas, dU , dH , dF , y dG , obtenemos

$$1. \quad dU = T dS - P dV; \text{ de donde } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1.24'')$$

$$2. \quad dH = T dS + V dP; \text{ de donde } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1.25'')$$

$$3. \quad dF = -S dT - P dV; \text{ de donde } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.26'')$$

$$4. \quad dG = -S dT + V dP; \text{ de donde } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.27'')$$

Las cuatro relaciones se les conocen como relaciones de Maxwell no se refieren a un proceso, si no que expresan relaciones que se cumplen en cualquier estado de equilibrio de un sistema hidrostático [3].

Estas relaciones de Maxwell son muy útiles, por cuanto suministran relaciones entre magnitudes medibles y aquellas que no pueden medirse o lo son con mucha dificultad.

1.3 EQUILIBRIO DE FASES EN COMPONENTES PUROS

SUSTANCIAS PURAS

Un sistema hidrostático es cualquier sistema de masa constante que ejerce sobre su entorno una presión hidrostática uniforme, en ausencia de efectos de superficie, gravitatorios, eléctricos y magnéticos. Podemos clasificarlos de la siguiente manera:

- sustancia pura es un componente químico en estado sólido, líquido, gaseoso o mezcla de dos o tres cualesquiera de ellos
- mezcla homogénea de diferentes componentes, por ejemplo una mezcla de gases inertes, una mezcla de gases químicamente activos, una mezcla de líquidos o una disolución.
- Mezcla heterogénea por ejemplo una mezcla de gases distintos en contacto con una mezcla de diferentes líquidos.

Una sustancia pura es una sustancia que tiene una composición química fija en cualquier parte (agua, helio, dióxido de carbono), no tiene que estar conformada por un solo elemento o compuesto químico, aunque una mezcla de varios de éstos califica como sustancia pura siempre y cuando esta sea homogénea [13].

Una mezcla de hielo y agua es una sustancia pura por que ambas fases tienen la misma composición química, sin embargo una mezcla de vapor liquido con otro gas no se puede considerar como una sustancia pura ya que los composiciones del vapor y el gas no son las mismas por lo tanto no tenemos una mezcla químicamente homogénea.

FASES DE UNA SUSTANCIA PURA

En termodinámica y química, se denomina fase a cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema y esta separada de las demás fases por superficies fronteras de fácil identificación. Los sistemas monofásicos se denominan homogéneos, y los que están formados por varias fases se denominan mezclas o sistemas heterogéneos [1].

Las fase de mayor interés son la solido, liquida y gaseosa una sustancia puede tener varias fases dentro de la principal cada una con diferente estructura molecular; Ejemplos de una sustancia con mas de una fase dentro de una principal es el helio que tiene dos fases liquidas, el carbono que en fase solida existe como diamante y grafito; Termodinámicamente no es forzoso poner interés en la estructura molecular de las fases y

su comportamiento, aunque es de utilidad entender los fenómenos moleculares de cada fase.

Los enlaces moleculares son mas fuertes en los sólidos ya que las moléculas de los sólidos están mas próximas entre si, en cambio los enlaces son mas débiles en los gases por que sus moléculas están separadas por distancias grandes; las moléculas de un solido están dispuestas en un patrón tridimensional que se repite en todo el solido, a causa de las pequeñas distancias intermoleculares existentes en un solido, las fuerzas de atracción entre las moléculas son grandes y las mantiene en posición fija pero aunque se mantienen en posición fija, oscilan de manera continua respecto sus posiciones de equilibrio. La velocidad de estas oscilaciones depende de la temperatura por lo tanto cuando la temperatura es muy alta, la velocidad alcanza a un punto donde disminuyen las fuerzas y por ende los grupos de moléculas se apartan. Este es el comienzo del fenómeno de fusión.

La fase liquida es parecido a la fase solida en excepción que las moléculas ya no están en posiciones fijas entre si y pueden moverse libremente las fuerza intermoleculares en comparación con los sólidos son mas débiles pero son mayores en comparación con los gases.

En la fase gaseosa la moléculas están demasiado apartadas por esto no hay orden molecular, sus movimientos son al azar y hay colisiones entre si y son el único movimiento de interacción entre las moléculas, esta fase tiene un nivel de energía mayor que en la liquida o el la solida por lo tanto antes se debe liberar una gran cantidad de energía para que un gas se condense o se congele.

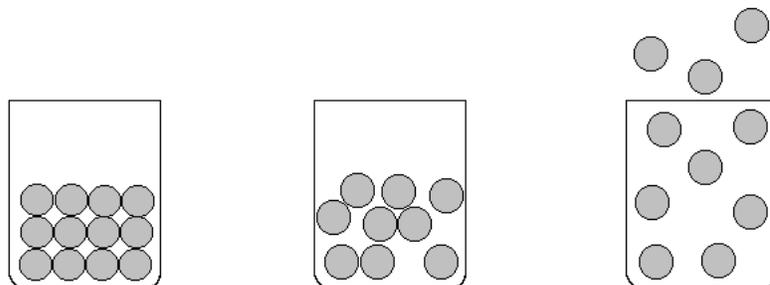


Figura 1.1 fases solida, liquida, gaseosa

EQUILIBRIO DE FASES

El equilibrio químico y el equilibrio de fases son los dos tipos de equilibrio material; La condición de equilibrio de fases indica que el potencial químico de cada una de las especies tiene que ser el mismo en cada fase en la que se encuentra presente esa especie.

Cualquier sistema evoluciona de manera espontánea para alcanzar el equilibrio. Es posible establecer si un sistema está en equilibrio con su entorno si la S o si las funciones de estado en sistema U , H , A y G permanecen constantes en función del tiempo [2].

La condición de equilibrio material en un sistema compuesto por varias fases y especies es.

$$\sum_{\infty} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (1.29)$$

Supongamos que tenemos dos fases en equilibrio térmico y mecánico, y que ambas fases contienen el componente i . Si una cantidad dn_i moles de sustancia fluyen espontáneamente de la fase α a la fase β , debe ser porque con ese flujo G se minimiza:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \leq 0 \quad (1.30)$$

Lo que aplicado a un sistema en equilibrio térmico y mecánico constituido por dos fases:

$$\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \leq 0 \quad (1.31)$$

Como por otra parte, el flujo de n_i moles entre las fases implica que

$$dn_i^{\alpha} = -dn_i^{\beta} = -dn_i \quad (1.32)$$

Se tiene

$$(\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) dn_i \leq 0 \quad (1.33)$$

Se ha definido como un valor positivo a dn_i , (cantidad de moles de sustancia i que llegan a la fase β , el flujo de materia se debe a que $\mu_i^\beta \leq \mu_i^\alpha$ alcanzándose el equilibrio material cuando los potenciales químicos de la sustancia son iguales en las dos fases:
$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

Entonces podemos decir:

En un sistema cerrado en equilibrio termodinámico, el potencial químico de un componente dado es el mismo en todas las fases en las que el componente está presente [3].

REGLA DE LAS FASES

Se pueden considerar las fracciones molares de las distintas especies en cada fase, en lugar del número de moles para describir el estado de equilibrio de un sistema con varias fases y diversas especies químicas. La fracción molar de una especie j en la fase x es

$$x_j^x \equiv \frac{n_j^x}{n_{tot}^x} \quad (1.34)$$

Siendo

n_j^x El número de moles de sustancia j en la fase α

n_{tot}^x El número total de moles de todas las sustancias en la fase α .

La varianza o el número de grados de libertad L de un sistema en equilibrio podemos definirla como el número de variables intensivas independientes que se necesitan para especificar su estado intensivo, implica la especificación de su estado termodinámico,

pero no el tamaño de las fases, este se describe especificando las variables intensivas P , T y las fracciones molares de cada una de las fases [2].

Si C es el número de especies químicas diferentes en el sistema y F el número de especies presentes. Por lo anterior podemos decir que, existen C especies químicas en cada fase y por lo tanto tenemos un total de FC fracciones molares. Añadiendo T y P , tenemos $FC + 2$ Variables intensivas para describir el estado intensivo del sistema en equilibrio. No todas estas $FC + 2$ variables son independientes; existen relaciones entre ellas [2].

La suma de las fracciones molares en cada fase debe ser igual a 1:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_c^\alpha = 1 \quad (1.35)$$

Donde x_1^α es la fracción molar de la especie 1 en la fase α , etc. Podemos utilizar estas ecuaciones para despejar $x_1^\alpha, x_1^\beta, \dots$, eliminando de esta forma F variables intensivas.

Además de la relación anterior se tienen las condiciones de equilibrio. Para el equilibrio material, los potenciales químicos han de cumplir las condiciones del equilibrio de fases siguientes:

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots \\ \mu_c^\alpha &= \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = \dots \end{aligned} \quad (1.35)$$

Como hay F fases, por tanto $F-1$ ecuaciones independientes. Como existen C especies químicas diferentes, hay en total $C(F-1)$. Por lo tanto tenemos $C(F-1)$ relaciones independientes entre potenciales químicos, las cuales son función de T , P y la composición de la fase. Se puede resolver las ecuaciones

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha \dots \dots x_c^\alpha) \quad (1.36)$$

Para despejar $C(F-1)$ y así eliminar las variables intensivas.

Se tiene $FC + 2$ variables intensivas, eliminando F usando $C (F-1)$ se logra que el número de variables independientes sea

$$L = FC + 2 - F - C (F-1)$$

$$L = C - F + 2 \text{ sin reacciones (Regla de las Fases)} \quad (1.37)$$

DIAGRAMA DE FASES

Los elementos químicos y las sustancias formadas por ellos salvo algunas excepciones, pueden existir en tres estados diferentes: sólido, líquido y gaseoso en dependencia de las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentren. El diagrama que representa el tránsito entre estos estados, se conoce como diagrama de fases [10,13]

DIAGRAMA P-V DE UNA SUSTANCIA PURA

Una de las representaciones gráficas de datos volumétricos que más utilidad tiene es el diagrama PV. En él están representados todos los estados que puede tener una sustancia pura. Cada estado es un punto en el diagrama; cada punto se ubica por medio de un valor de presión (ordenadas) y un valor de volumen específico (abscisas).

Se grafica el volumen específico (v) y no el volumen total (V) debido a que de esta forma se elimina el valor de la masa que tenga el sistema que se esté analizando. Cada sistema, entonces, puede analizarse con el mismo diagrama, independientemente de su tamaño (dimensión que siempre es función directa de la masa presente), siempre y cuando se tenga SIEMPRE la misma sustancia de trabajo [3].

Si 1 kg de agua a unos 94°C se introducen en un recipiente de 2 m^3 de volumen en el cual se ha hecho vacío por lo tanto la presión de vapor será menor que 101325 Pa (1 atm) entonces el sistema estará en estado que llamamos vapor no saturado, si el vapor se comprime lenta e isotérmicamente la presión si se continua la compresión se producirá condensación permaneciendo constante la presión (proceso isobárico) mientras se mantenga constante la temperatura. El segmento donde se representa la condensación

isobárica e isotérmica el vapor de agua, denominándose esta presión constante presión de vapor

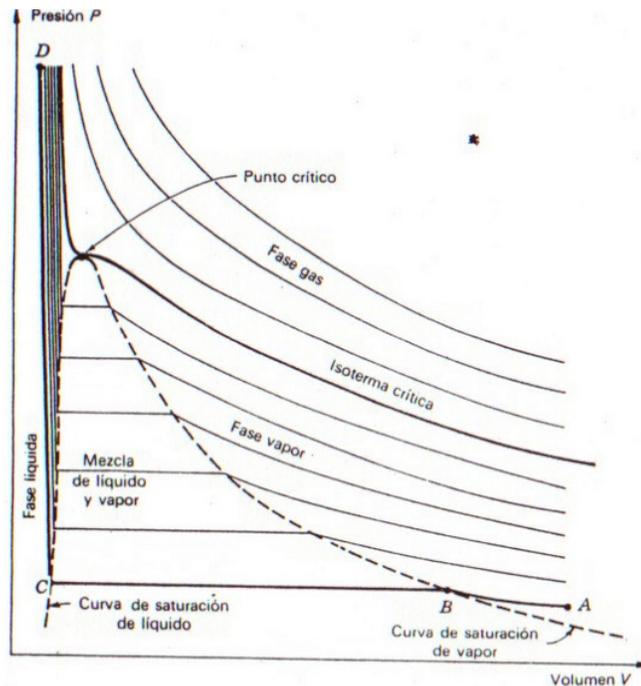


Figura 1.2 isotermas de una sustancia pura

En la figura 1.2 [10] ABCD representa la isoterma típica de una sustancia pura en el diagrama P-V en cualquier punto entre B y C, el agua líquida y el vapor están en equilibrio termodinámico; en el punto C solo hay agua líquida (líquido saturado), la línea C-D casi es vertical debido a que para comprimir el líquido se necesita un gran aumento de presión y en esta parte del gráfico en cualquier punto se dice que el agua está en fase líquida; en cualquier parte entre A-B en fase vapor y en cualquier punto de B-C existe un equilibrio las fases líquidas y el vapor[3].

En el diagrama P-V de la figura 1.2 no se ha representado la región de las bajas temperaturas que corresponden a la fase sólida pero en general se representan con isotermas del mismo modo la parte horizontal de una de las isotermas representa la transición de sólido saturado a vapor saturado (sublimación) es obvio que existe una línea que delimita las regiones líquido vapor, sólido vapor esta línea está asociada con un punto triple Para el agua, éste punto está a 0.01°C y 0.006 atm.

Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de la temperatura y presión

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

Las líneas que representan el equilibrio entre las fases líquido y vapor se les conoce como línea de vaporización estas se pueden hacer mas cortas si se aumenta la temperatura hasta alcanzar cierta temperatura donde no existe distinción entre la fase líquida y la fase vapor a la que llamamos temperatura crítica por encima de esta temperatura solo existe la fase gas por lo tanto a la isoterma que representa a la temperatura crítica se le conoce como isoterma crítica

Y los puntos en las líneas de vaporización se les conocen como punto crítico de tal manera que el punto crítico es un punto de inflexión en la isoterma y sus coordenadas en presión y volumen son presión crítica y volumen crítico. Por encima del punto crítico las isotermas son curvas continuas que para grandes volúmenes y bajas presiones, se aproximan a las isotermas de un gas ideal.

DIAGRAMA P- T DE UNA SUSTANCIA PURA

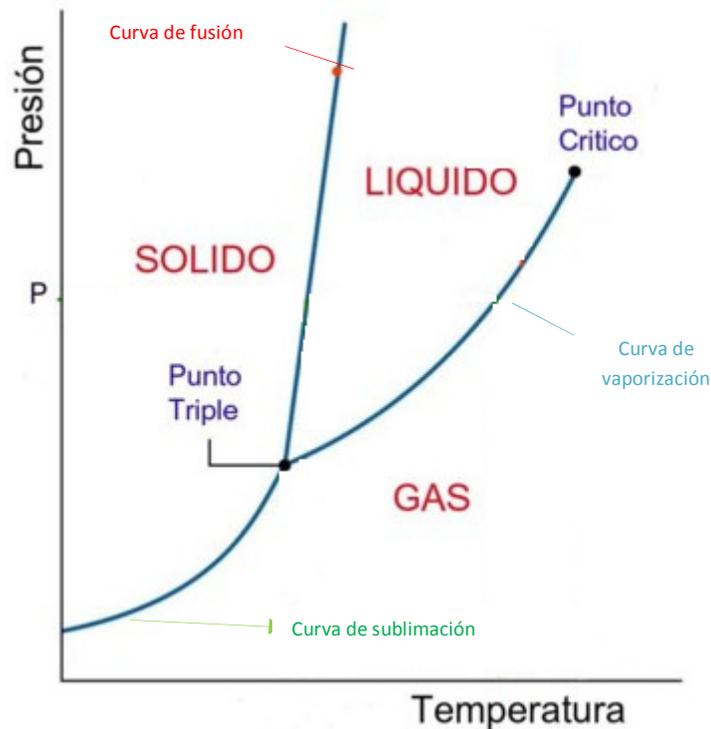


Figura 1.3 diagrama P T de una sustancia pura tal como el agua [3]

En la figura 1.3 se muestra un gráfico que se obtiene de medir la presión de vapor de un sólido a varias temperaturas hasta alcanzar el punto triple y luego la del líquido hasta alcanza el punto crítico si la sustancia en el punto triple se comprime hasta que no quede vapor y la presión se aumenta de la mezcla resultante del líquido y sólido habrá que modificar la temperatura para que subsista el equilibrio entre sólido y líquido. La medida de estas presiones da origen a una tercera curva sobre el diagrama P - T estos puntos representan la coexistencia de:

- Sólido y vapor **curva de sublimación**
- Líquido y vapor **curva de vaporización**
- Líquido y sólido **curva de fusión**

En el caso particular del agua, la curva de sublimación la llamamos *línea de escarcha*; la de vaporización *línea de vapor*; y la de fusión línea del hielo. Las dos primeras tienen en común que su pendiente es positiva en contraste con la curva de fusión que puede tener pendiente positiva o negativa en el caso particular del agua que se contrae cuando se funde [10].

El punto triple en el diagrama $P-T$ es el punto de intersección de las curvas sublimación y vaporización diferencia de diagrama $P-V$ que es una línea

Bridgman y Tammann [15] descubrieron cinco nuevas variedades del hielo (II, III, V, VI, VII, tomando al hielo común como hielo I) al investigar sobre la línea del hielo del agua a muy altas presiones además se encontraron otras dos variedades de hielos inestables IV y VIII figura 1.4 estas condiciones de equilibrio originan otros seis puntos triples que junto al correspondiente a baja presión suman un total de siete y se presentan en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Puntos triples del agua [15]

Fases de equilibrio	T (K)	P(MPa)
Hielo I, líquido, vapor	273.16	6.112×10^{-4}
Hielo I, líquido, hielo III	251.15	2.075×10^2
Hielo I, hielo II, hielo III	238.45	2.129×10^2
Hielo II, hielo III, hielo V	248.85	3.443×10^2
Hielo III, líquido, hielo V	256.15	3.463×10^2
Hielo V, líquido, hielo VI	273.31	6.258×10^2
Hielo VI, líquido, hielo VII	354.75	2.197×10^3

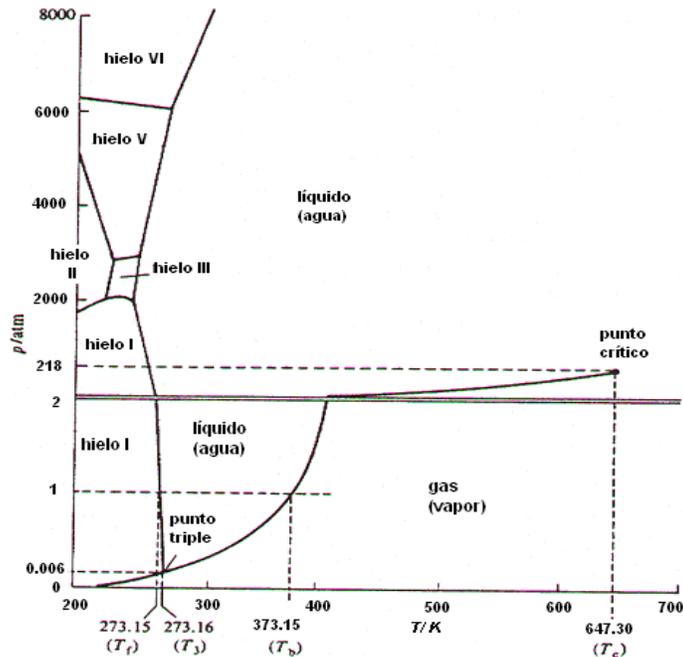


Fig.1.4 Diagrama de fases del agua, donde aparecen los campos de estabilidad de las distintas clases del hielo y del agua líquida. Las presiones se dan en atmósferas y la temperatura en kelvin.

Las curvas de equilibrio de la fig. 1.4 [16] nos suministran información termodinámica sobre las fases por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Esta ecuación establece que en la curva de equilibrio que separa las fases A y B la pendiente de la curva viene dada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta V} \quad (1.38)$$

Donde ΔS es la diferencia entre las entropías molares ($\Delta S = S_B - S_A$) y ΔV la diferencia entre los volúmenes molares ($\Delta V = V_B - V_A$) de las dos fases. Esta interpretación de la pendiente de la curva de fusión es válida, en general para las curvas de equilibrio. La fase que se halla al lado de la más alta temperatura de una curva de equilibrio siempre tiene mayor entropía que la situada en la parte de temperatura más baja, y la fase del lado de presión más elevada tiene siempre menor volumen molar. La validez de cualquiera de ellas es consecuencia del segundo principio de termodinámica. Ambas conclusiones son ejemplos de la ley de Le Chatelier: cuando se calienta un sistema se promueven las reacciones que absorben calor (con un aumento de la entropía), y cuando un sistema se comprime se promueven las reacciones que tienden a reducir la presión (haciendo disminuir el volumen) [10]. En la fig.1.4 pueden encontrarse cambios de fases con diversas

relaciones termodinámicas, por ejemplo, en el cambio de fases hielo VI \rightarrow hielo VIII, ΔV es grande y ΔS es pequeño, mientras que en el cambio VIII \rightarrow VII ΔS es grande y ΔV es prácticamente nulo. Estas relaciones se reflejan en las pendientes de las respectivas curvas de equilibrio.

TRANSICIÓN DE FASE

Cambios de primer orden en los cambios de fase como fusión y sublimación que son los más conocidos o otros no tan conocidos como el cambio de forma cristalina la temperatura y la presión permanecen constantes, pero varía la entropía y el volumen [2] Si se considera un n_0 de moles de una sustancia en fase i con entropía molar $S^{(i)}$ y volumen molar $v^{(i)}$ por lo tanto $S^{(i)}$ y $v^{(i)}$ son funciones de T y P entonces permanecen constantes durante el cambio de fase, finalizando en la fase f con volumen molar $v^{(f)}$ y entropía $S^{(f)}$. Si x es la fracción de la fase inicial que se ha transformado en la fase final en un tiempo cualquiera. Entonces S y V de la mezcla están dado por

$$S = n_0(1 - x)s^i + n_0xs^f \quad (1.39)$$

$$V = n_0(1 - x)v^i + n_0s^f \quad (1.40)$$

S y V son funciones lineales de x

Si el cambio de fase se lleva a cabo de manera reversible, el calor latente (calor transferido por mol) está dado por

$$\Delta H = T(s^f - s^i) \quad (1.41)$$

Por lo anterior si hay calor latente significa que hay un cambio de entropía

$$dG = -sdT + vdP$$

Ecuación 1.27'

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P$$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$$

Por consiguiente

- Existen cambios de entropía y volumen
- Las derivadas de primer orden de la función de Gibbs presentan discontinuidades

Con estos enunciados podemos caracterizar los cambios de fase más conocidos (fusión y sublimación)

Se denomina cambio de fase de primer orden a cualquier cambio de fase que cumple con estas condiciones. Para estos cambios de fase la variación de G , S , V , C_p en función de la temperatura se presentan en la figura 1.4

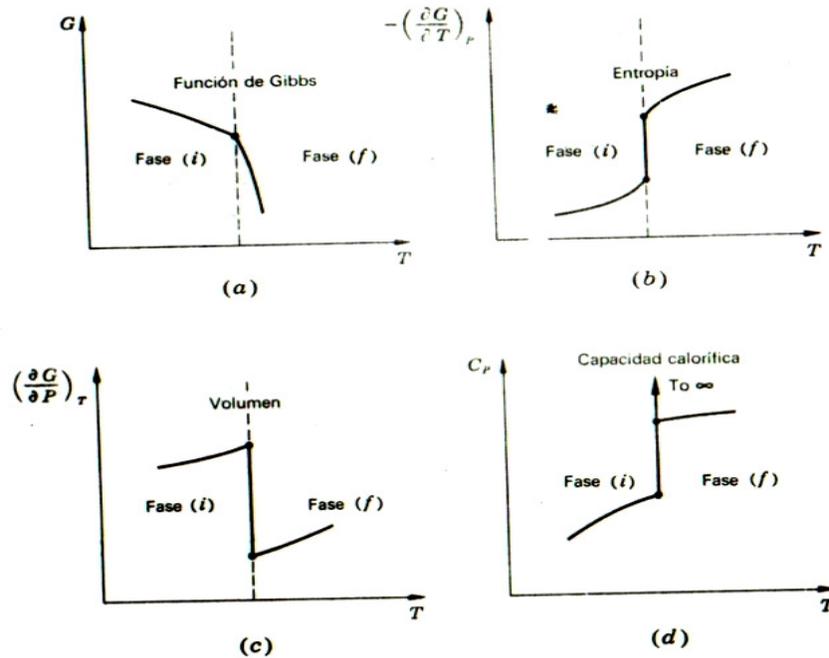


Figura 1.5 características de un cambio de fase de 1er orden. (a) Función de Gibbs; (b) entropía; (c) volumen; (d) capacidad calorífica [3]

En el grafico (d) de la figura 1.5 [10] se muestra que el comportamiento de C_p de una mezcla de dos fases durante el cambio de fase tiende a infinito dado que

— — — — —

Como P y T son constantes cuando P es constante, $dT=0$ y de igual manera cuando T es constante, $dP=0$ El C_p de la fase (i) permanece finito hasta la temperatura de transición.

No anticipa la iniciación de un cambio de fase comenzando a producirse antes de haberse alcanzado dicha temperatura.

$$T ds = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad \text{Primera ecuación T dS} \quad (1.41)$$

$$dS = C_p dT - TV\beta dP \quad \text{segunda ecuación T dS} \quad (1.41')$$

La segunda ecuación T dS provee un resultado indeterminado al aplicar un cambio de fase de primer orden.

Para cualquier porción pequeña

Si $C_p = \infty$ y $dT=0$; entonces $\beta = \infty$ y $dP = 0$

No obstante la primera ecuación T dS (1.34) puede integrarse a lo largo del cambio de fase por ejemplo

Cuando una mol pasa de manera reversible, isotérmica e isobárica desde la fase (i) hasta la fase (f) La primera ecuación se puede integrar bajo el supuesto de que la diferentes P y T a las que se tiene lugar en el cambio de fase cumplan a una relación de P en función de T e independiente de V [10].

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{dP}{dT} \quad (1.42)$$

Por lo tanto

$$T(s^{(f)} - s^{(i)}) = T \frac{dP}{dT} (v^{(f)} - v^{(i)}) \quad (1.43)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(v^{(f)} - v^{(i)})} \quad (1.44)$$

Esta ecuación se denomina *ecuación de Clapeyron* para cualquier cambio de fase de primer orden o transición donde T y P son constantes.

Esta ecuación se puede deducir de la siguiente forma:

Si la función de Gibbs permanece constante en un proceso reversible a temperatura y presión constantes.

Por lo tanto para un cambio de fase a T y P

$$g^{(i)} = g^{(f)} \quad (1.a)$$

Para un cambio de fase a $T + dT$ y $P + dP$

$$g^{(i)} + dg^{(i)} = g^{(f)} + dg^{(f)} \quad (1.b)$$

Reducción de términos $dg^{(i)} = dg^{(f)} \quad (1.c)$

Por lo tanto (de la ecuación 1.29')

$$-s^{(i)} dT + v^{(i)} dP = -s^{(f)} dT + v^{(f)} dP \quad (1.d)$$

Ordenando términos semejantes $\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(f)} - s^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}} \quad (1.e)$

Llegamos a la ecuación de Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(v^{(f)} - v^{(i)})} \quad (1.44)$

ECUACIÓN DE CLAPEYRON

La ecuación de Clapeyron da la pendiente dP/dT de las líneas de equilibrio entre dos fases en el diagrama de fases P-T para un sistema de un componente. Se denominan las dos fases α y β . La condición para que exista equilibrio de fases es $\mu^\alpha = \mu^\beta$. No hace falta ningún subíndice porque sólo tenemos un componente.

La ecuación es la ecuación Clapeyron, también denominada ecuación de Clausius-Clapeyron., es un resultado exacto para un sistema de un componente [2].

En una transición líquido-vapor, tanto ΔH como ΔT son positivos; por tanto. dP/dT es positivo. La curva líquido-vapor de un diagrama de fases P-T para un sistema de un componente tiene pendiente positiva. En una transición sólido-líquido, ΔH es generalmente siempre positivo, ΔV suele ser positivo, pero en unos pocos casos es

negativo, por ejemplo H₂O, Ga y Bi. Debido a la disminución que se produce al fundirse el hielo, la curva del equilibrio sólido-líquido se inclina hacia la izquierda en el diagrama P-T del agua.

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y SÓLIDO-VAPOR.

En un equilibrio de fases entre un gas y un líquido o un sólido. $V_{m, gas}$ es mucho mayor que $V_{m, líquido}$ ó $V_{m, sólido}$ a menos que T esté cercana a la temperatura crítica. Por eso, cuando una de las fases es de un gas, $\Delta V_m = V_{m, gas} - V_{m, líquido \text{ o sólido}} \approx V_{m, gas}$. Si se supone que el vapor se comporta aproximadamente de forma ideal, entonces $V_{m, gas} \approx RT/P$.

Por lo anterior podemos decir que $\Delta V_m \approx RT/P$, sustituyendo en la ecuación 1.44 tenemos:

$$\frac{\partial P}{\partial T} \approx \frac{P \Delta H_m}{RT^2} \quad \text{Equilibrio sólido-gas o líquido-gas} \quad (1.45)$$

Pero lejos de la temperatura crítica Ya que $dP/P = d \ln P$

En temperaturas cercanas a la temperatura crítica (T_c) La ecuación 1.38 no se cumple por que la densidad del gas es elevada, el vapor tiene un comportamiento muy lejano al ideal, y el volumen del líquido no es despreciable en comparación con el volumen del gas.

Como $d(1/T) = -(1/T^2)dT$ podemos describir la ecuación 1.44 de la siguiente manera

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \approx \frac{-\Delta H_m}{R} \quad (1.46)$$

Equilibrio sólido-gas o líquido-gas, lejos de T_c .

$$\Delta H_m = H_{m, gas} - H_{m, liq}$$

$$\Delta H_m = H_{m, gas} - H_{m, sólido}$$

ΔH_m depende de la temperatura de la transición de fase, ya especificada T para la transición, la presión de la transición está fijada, por tanto P no es una variable independiente a lo largo de la curva de equilibrio. A partir de la ecuación 1.39, una representación de $\ln P$ frente a $1/T$ tiene una pendiente $-\Delta H_m, T/R$ a la temperatura T, por lo que la medida de esta pendiente a varias temperaturas permite determinar el valor de ΔH_m de vaporización o sublimación a cada temperatura. Si el intervalo de

temperaturas no es grande y no estamos cerca de T_c , ΔH_m variará sólo muy ligeramente, y la representación será prácticamente lineal.

Si suponemos que ΔH_m permanece constante a lo largo de la curva de equilibrio, el resultado de la integración de la ecuación 1.46 es:

$$\int_1^2 d \ln P \approx \Delta H_m \int_1^2 \frac{1}{RT^2} dT \quad (1.46')$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.47)$$

Equilibrio sólido-gas o líquido-gas, lejos de T_c .

Si P_1 es 1 atm entonces T_1 es la temperatura del punto de ebullición normal T_{NE^*}

$$\ln \left(\frac{P}{atm} \right) \approx \frac{-\Delta H_m}{RT} + \frac{\Delta H_m}{RT_{NE^*}} \quad (1.48)$$

Equilibrio liquido-gas, lejos de T_c

EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.

La ecuación (1.41) no tiene validez en una transición sólido-líquido [10].

Durante, la ecuación de Clapeyron (1.44) y (1.46) es

$$dP/dT = \Delta S_{fus} / \Delta V_{fus} = \Delta H_{fus} / (T \Delta V_{fus})$$

Si multiplicamos por T e integrando obtenemos:

$$\int_1^2 dP = \int_1^2 \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} dT = \int_1^2 \frac{\Delta H_{fus}}{T \Delta V_{fus}} dT \quad (1.49)$$

Las magnitudes ΔS_{fus} ($= S_{liq} - S_{sólido}$), ΔH_{fus} y ΔV_{fus} cambian a lo largo de la curva del equilibrio sólido-líquido como consecuencia de los cambios que sufren tanto T_{fus} como P_{fus} en esta curva.

La pendiente de la curva de fusión en el diagrama P en función de T implica que al menos que $P_2 - P_1$ sea muy grande, la variación de T_{fus} será bastante pequeña.

Por lo tanto, a menos que $P_2 - P_1$ sea muy grande, podemos decir que ΔS_{fus} , ΔH_{fus} y ΔV_{fus} son constantes.

Para integrar la *ecuación (1.49)* podemos suponer que $\Delta S_{fus}/\Delta V_{fus}$ es constante o que $\Delta H_{fus}/\Delta V_{fus}$ es constante. Para cambios pequeños en el punto de congelación. Para cambios importantes en el punto de congelación, ninguna de las aproximaciones es exacta en transiciones sólido-líquido. Sin embargo, se observa que las líneas de equilibrio para muchas transiciones sólido-sólido en los diagramas de fases $P-T$ son casi rectas en intervalos amplios de temperatura. La pendiente constante $dP/dT = \Delta S_{trs}/\Delta V_{trs}$ para estas transiciones sólido-sólido implica que considerar $\Delta S_{trs}/\Delta V_{trs}$ constantes suele ser una buena aproximación en estos casos.

Si suponemos que $\Delta S_{fus}/\Delta V_{fus}$ es constante, la *ecuación 1.49* se puede reescribir de la siguiente manera:

$$P_2 - P_1 \approx \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} (T_2 - T_1) = \frac{\Delta H_{fus}}{T_1 \Delta V_{fus}} (T_2 - T_1) \quad (1.50)$$

eq. Sólido-líquido, $T_2 - T_1$ pequeño

La *ecuación (1.43)* falla a diferencias de presión mayores, como consecuencia de los cambios en ΔS_{fus} , ΔV_{fus} y ΔH_{fus} con T y P a lo largo de la curva de equilibrio.

En la mayoría de las sustancias, $\Delta V_{fus} = V_{liq} - V_{sólido}$ es positivo. Los líquidos son más compresibles que los sólidos, por lo que cuando P_{fus} aumenta V_{fus} disminuye con mayor rapidez que $V_{sólido}$ y ΔV_{fus} disminuye. En unas pocas sustancias, ΔV_{fus} es positivo para valores bajos de P_{fus} y se hace negativo para valores altos de P_{fus} . En este caso, la pendiente de la línea sólido-líquido cambia de signo a presiones elevadas, apareciendo un máximo en el punto de fusión a la presión en la cual $\Delta V_{fus} = 0$.

TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Se denomina polimorfismo cuando una sustancia posee más de una forma sólida y cada una de estas formas sólidas tiene una estructura cristalina diferente y es estable termodinámicamente en un intervalo de temperatura y presión.

Se dice que una fase α (inicial) es metaestable con respecto a una fase β (final) a unas T y P dadas si $G_m^\alpha > G_m^\beta$ a esas T y P , y si la velocidad de conversión de α a β es lo suficientemente lenta como para permitir que α existía durante un periodo de tiempo significativo. Otro ejemplo de metaestabilidad, es el diamante. El G_m del diamante es mayor que G_m del grafito a 25 ° C y 1 atm.

1.4 ECUACIONES PARA LAS LÍNEAS DE TRANSICIÓN DE FASE SÓLIDO-LÍQUIDO

ECUACIÓN DE SIMON Y GLATZEL

En 1929 F. E. Simon Y G. Glatzel [11] sugirieron una ecuación para representar la representación de los datos en la curva de fusión

$$P - P_{PT} = A \left[\left(\frac{T}{T_{PT}} \right)^C - 1 \right] \quad (1.51)$$

Siendo P_{PT} y T_{PT} las coordenadas del punto triple y A y C constantes que dependen de la sustancia.

Los datos de los puntos triples correspondientes de hielos son reportados en varios libros y artículos [17, 18, 19].

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

Tabla1.2 Constantes de la ecuación de Simon [20]

Fases coexistiendo	T(K)	P(MPa)	A	C
Hielo Ih-agua-vapor	237.15	6.12×10^{-4}	-3952	9.0
Hielo III-agua -hielo I	251.15	207	620	60
Hielo V-agua- hielo III	256.15	346	4100	8.1
Hielo VI-agua- hielo V	273.31	625	7070	4.46
Hielo VII-agua-hielo VI	354.75	2150	5833	4.88

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

ECUACIÓN DE KECHIN

En 1995 Kechin [21] propuso una ecuación para curvas ascendentes y descendentes de fusión pero no se sugiere para los equilibrios sólido-líquido o sólido-sólido de diagrama de fases del agua, los principios de esta ecuación son termodinámicos además aproxima con exactitud las curvas de fusión de diferentes sustancias, sobre un amplio intervalo de temperaturas de fusión y presiones.

La ecuación de Kechin toma como base a la *ecuación de Simon (1.52)*

$$P = P_0 + A \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \right] \leftrightarrow \frac{P - P_0}{A} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 = \left[\frac{P - P_0}{A} + 1 \right]^{\frac{1}{c}} = \frac{T}{T_0} \rightarrow$$

$$T = T_0 \left[\frac{P - P_0}{A} + 1 \right]^{\frac{1}{c}} \quad (1.53)$$

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

$$P = P_0 + A \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \right] \leftrightarrow T = T_0 \left[\frac{P - P_0}{A} + 1 \right]^{\frac{1}{c}} \quad (1.54)$$

La ecuación de Kechin (1.45) contempla tres parámetros de ajuste A , C y b_3 :

$$T = T_0 \left[\frac{P - P_0}{A} + 1 \right]^{\frac{1}{c}} \cdot e^{-b_3(P - P_0)} \quad (1.55)$$

Se reportan las siguientes constantes únicamente para el caso del hielo VII. [20, 28]

$$A = 9471$$

$$C = 1/b_2 = 1/0.2812$$

$$b_3 = 0.8646 \times 10^{-3}$$

ECUACIÓN DE WAGNER-SAUL-PRUß

En 1994 Wagner, Saul, Pruß [6] con el propósito de definir el límite de fases entre la fase sólida y la líquida del agua en las coordenadas de temperatura, presión presentaron la corrección de ecuaciones para la presión a lo largo de la curva de fusión de los diferentes polimorfos del hielo

Ellos propusieron otras ecuaciones empíricas para calcular las presiones de fusión de los hielos I, III, V, VI y VII, que cubren el rango de temperatura de 273.16 a 715 K y el rango de presión de 0.000611657 MPa hasta 20,000 MPa. Las cinco ecuaciones para la presión de fusión de las fases del hielo que solo contienen uno de los tres coeficientes ajustados, cubren el rango de presión desde el punto triple "normal" hasta 20 000 MPa. Todas estas ecuaciones forman la base de las curvas de fusión para el agua.

Estas ecuaciones están respaldadas por la IAPWS [9] y se consideran de mayor confiabilidad.

Presión de fusión del hielo I

Es válida en un rango de temperatura desde 273.16 hasta 251.165 K

$$\pi = 1 - 0.626000 \times 10^6 (1 - \theta^{-3}) + 0.197135 \times 10^6 (1 - \theta^{212}) \quad (1.56)$$

Con $T_n = 273.16$ K y $P_n = 0.000611657$ MPa

Presión de fusión del hielo III

Es válida en un rango de temperatura desde 251.165 hasta 256.164 K

$$\pi = 1 - 0.295252 (1 - \theta^{60}) \quad (1.57)$$

Con $T_n = 251.165$ K y $P_n = 209.9$ MPa

Presión de fusión del hielo V

Es valida en un rango de temperatura desde 256.164 hasta 273.31K

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

(1.58)

Con $T_n=256.164$ K y $P_n=350.1$ MPa

Presión de fusión del hielo VI

Es valida en un rango de temperatura desde 273.31 hasta 355 K

$$\pi = 1 - 1.07476(1 - \theta^{4.6}) \quad (1.59)$$

Con $T_n=273.31$ K y $P_n=632.4$ MPa

Presión de fusión del hielo VII

Es valida en un rango de temperatura desde 355 hasta 715 K

$$\ln \pi = 0.173683 \times 10^1 (1 - \theta^{-1}) - 0.544606 \times 10^{-1} (1 - \theta^5) + 0.806106 \times 10^{-7} (1 - \theta^{22}) \quad (1.60)$$

Con $T_n=355$ K y $P_n = 2216$ MPa

Donde

P = presión

T = Temperatura absoluta en la Escala Internacional de Temperatura de 1990

$\theta = T/T_n$ (temperatura reducida)

$\pi = p_m/p_n$ (presión reducida)

Subíndices

m denota un valor en la curva de fusión

n denota una cantidad obtenida en el punto critico

PT denota un valor en el punto triple

$$\pi = \frac{P_m}{P_n} = \frac{\text{Presión de la curva de fusión}}{\text{presión critica}}$$

$$\theta = \frac{T_m}{T_n} = \frac{\text{temperatura de fusión}}{\text{temperatura critica}}$$

La temperatura superior del rango de la ecuación (1.60) corresponde a la temperatura más alta para la que existen las medidas y no para el fin de la curva de fusión del hielo VIII [5].

Las ecuaciones (1.55) a la (1.60) se ajustan a los valores experimentales T_{PT} y P_{PT} de los puntos triples dados en la *tabla 3*

Tabla 1. 3 Valores para los puntos triples de las fases sólidas que coexisten con la líquida [20]

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

Los estudios sobre el agua llevan aproximadamente una década de investigación existen numerosos reportes sobre propiedades del agua obtenidas experimentalmente [17, 18, 19] en rangos de presión y temperatura experimentales sin embargo son pocos los reportes encontrados con propiedades de hielos o agua obtenidos por modelos teóricos [4, 5].

1.5 ECUACION DE ESTADO DEL AGUA

ECUACIONES DE ESTADO DEL AGUA

La IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) es una asociación de organizaciones nacionales relacionadas con las propiedades del vapor y agua en particular de propiedades termofísicas sus objetivos son [9]:

- ✓ Para proporcionar formulaciones aceptadas internacionalmente para las propiedades de vapor, el agua y soluciones acuosas seleccionadas para científicos y aplicaciones industriales.
- ✓ Para definir las necesidades de investigación, promover y coordinar la investigación sobre el vapor, el agua y algunos sistemas acuosos importante en los ciclos de las centrales térmicas.
- ✓ Para recoger y evaluar los datos resultantes, y para comunicar y promulgar los resultados.
- ✓ Para proporcionar un foro internacional para el intercambio de experiencias, ideas y resultados de la investigación en alta temperatura acuosa de los medios de comunicación.

Su máxima autoridad es un comité ejecutivo compuesto por los representantes oficiales de todos los países miembros. Los países miembros actuales son Argentina, Brasil, Gran Bretaña, Irlanda, Canadá, la República Checa, Dinamarca, Francia, Alemania, Grecia, Italia, Japón, Rusia y los Estados Unidos y Suiza.

IAPS-84

En 1984 aprobó una formulación para algunas propiedades termodinámicas del agua [4], basándose en los últimos datos experimentales reportados y la recomendación internacional más recientes de valores de los parámetros críticos. Estas ecuaciones incluyen una ecuación de estado para el agua líquida llamada IAPS-84 cuya validez para el equilibrio líquido-vapor corresponde a $273.16 \leq T \leq 647.14$ estas formulaciones emplean una ecuación fundamental para la función de Helmholtz adimensional en términos de temperatura y densidad reducidos

$$\frac{f(\delta, \tau)}{RT} = \phi(\delta, \tau) = \phi^0(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau) \quad (1.61)$$

δ - densidad reducida

τ - inverso de la temperatura reducida

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

$$T_c = 647.14 \text{ K y}$$

$$\rho_c = 322 \text{ Kg/m}^3$$

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

$$\phi^0 = \ln \delta + n_1^0 + n_2^0 \tau + n_3^0 \ln \tau + \sum_{i=4}^8 n_i^0 \ln [1 - e^{-\gamma_i^0 \tau}] \quad (1.62)$$

$$\phi^r = \sum_{i=1}^9 (\delta^d \tau^t) + \sum_{i=10}^{54} (\delta^d \tau^t) e^{-\delta^{\gamma}} + (e^{-0.4\delta} - e^{-2\delta}) + \sum_{i=55}^{58} \alpha_i \delta^d \tau^t \quad (1.63)$$

Tabla 1.4 Parámetros y coeficientes de la ecuación de estado de 58 coeficientes IAPS-84

[4]

l	γ_i	d_i	t_i	a_i
1		1	0	0.821 637 747 8
2		1	2	- 0.254 389 437 9
3		2	0	- 0.883 086 864 8 x 10 ⁻¹
4		5	9	- 0.890 309 724 8 x 10 ⁻⁶
5		8	0	- 0.124 133 335 7 x 10 ⁻⁵
6		11	0	0.289 559 028 6 x 10 ⁻⁸
7		11	12	0.140 361 030 9 x 10 ⁻¹⁰
8		13	7	0.818 394 337 1 x 10 ⁻¹²
9		13	13	- 0.239 790 528 7 x 10 ⁻¹²
10	1	1	0	- 0.751 974 334 1

11	1	1	1	- 0.415 127 858 8
12	1	1	3	- 0.103 051 374 0 x 10 ¹
13	1	2	1	- 0.164 803 688 8 x 10 ¹
14	1	2	5	- 0.468 635 025 1
15	1	3	5	0.356 025 814 2
16	1	4	2	- 0.636 465 829 4
17	1	4	3	0.222 748 236 3
18	1	4	5	- 0.895 484 993 9 x 10 ⁻¹
19	1	5	6	0.155 768 678 8 x 10 ⁻²
20	1	6	4	0.134 771 908 8 x 10 ⁻²
21	1	7	1	- 0.130 135 338 5 x 10 ⁻²
22	1	8	8	0.998 736 867 3 x 10 ⁻⁶
23	1	9	0	0.226 362 947 6 x 10 ⁻³
24	1	11	1	0.289 330 495 0 x 10 ⁻⁵
25	2	1	0	0.199 543 716 9
26	2	1	9	- 0.270 776 766 2 x 10 ⁻¹
27	2	1	10	0.184 906 821 6 x 10 ⁻
28	2	1	11	- 0.440 239 435 7 x 10 ⁻²
29	2	2	0	- 0.854 687 673 7 x 10 ⁻¹
30	2	2	8	0.122 053 857 6
31	2	4	5	- 0.256 223 704 1
32	2	5	4	0.255 503 463 6
33	2	6	2	- 0.632 320 390 7 x 10 ⁻¹
34	2	6	12	0.335 139 757 5 x 10 ⁻⁴

35	2	7	3	$- 0.615\ 283\ 498\ 5 \times 10^{-1}$
36	2	7	10	$- 0.353\ 304\ 820\ 8 \times 10^{-3}$
37	2	8	3	$0.314\ 630\ 925\ 9 \times 10^{-1}$
38	2	10	2	$- 0.226\ 179\ 598\ 3 \times 10^{-2}$
39	2	10	8	$0.186\ 897\ 020\ 0 \times 10^{-3}$
40	2	11	0	$- 0.138\ 461\ 455\ 6 \times 10^{-2}$
41	2	11	1	$0.271\ 316\ 007\ 3 \times 10^{-2}$
42	2	11	3	$- 0.486\ 611\ 853\ 9 \times 10^{-2}$
43	2	11	4	$0.375\ 178\ 912\ 9 \times 10^{-2}$
44	2	11	6	$- 0.569\ 266\ 937\ 3 \times 10^{-3}$
45	3	2	13	$- 0.587\ 641\ 455\ 5$
46	3	2	14	$0.568\ 783\ 834\ 6$
47	3	2	15	$- 0.164\ 215\ 819\ 8$
48	3	3	14	$0.587\ 863\ 588\ 5$
49	3	3	16	$- 0.284\ 430\ 193\ 1$
50	3	4	13	$- 0.204\ 919\ 833\ 7$
51	3	4	26	$- 0.403\ 923\ 371\ 6 \times 10^{-2}$
52	3	5	15	$0.545\ 904\ 959\ 4 \times 10^{-1}$
53	3	5	23	$- 0.891\ 426\ 014\ 6 \times 10^{-2}$
54	3	5	25	$0.497\ 441\ 125\ 4 \times 10^{-2}$
55		1	50	$- 0.709\ 318\ 338\ 0 \times 10^{-2}$
56		2	40	$0.171\ 879\ 634\ 2 \times 10^{-1}$
57		3	32	$- 0.148\ 265\ 303\ 8 \times 10^{-1}$
58		4	26	$0.451\ 729\ 288\ 4 \times 10^{-2}$

Para el cálculo de las funciones termodinámicas del agua empleando la ecuación IAPS-84 de 58 coeficientes propuesta por Saul y Wagner, se requieren los datos presión-temperatura, los cuales pueden calcularse directamente con las Ecuaciones para las líneas de transición solido-liquido y después calcular la densidad, es necesario contar con un programa computacional especial para realizar estos cálculos esto nos ayuda a disminuir considerablemente el tiempo y esfuerzo del analista.

IAPWS-95

Posteriormente En 2002 la International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) [5] aprobó una nueva formulación para algunas propiedades termodinámica además incluye una ecuación para el agua líquida llamada IAPWS-95 en diferencia de la formulación anterior esta cuenta con 56 coeficientes.

FORMULACIÓN

La formulación que proviene de este artículo esta recomendada para el uso general y científico [22] esta formulación proporciona con mas precisión las propiedades termodinámicas sobre el rango y bajo las condiciones con las que la investigación fue preparada.

La formulación se basa en la función específica de Helmholtz f , esta expresada en dimensiones de $\phi = f/(RT)$ y esta separada en dos partes una parte de gas ideal ϕ^0 y una parte residual ϕ^r por lo tanto

$$\frac{f(\rho,T)}{RT} = \phi(\delta, \tau) = \phi^0(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau) \quad (1.61)$$

$$\text{Donde } \delta = \frac{\rho}{\rho_r} \text{ y } \tau = \frac{T_c}{T}$$

$$\rho_c = 322 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$T_c = 647.096 \text{ K}$$

$$R = 0.46151805 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Los valores numéricos de densidad crítica y temperatura crítica son los que están reportados y supervisados por la IAPWS [5].

La parte de gas ideal en dimensiones de la energía libre de Helmholtz se obtiene a partir de una ecuación de capacidad calorífica isobárica en el estado de gas ideal desarrollado por J. R. Cooper [26] se escribe:

$$\phi^0 = Ln\delta + n_1^0 + n_2^0\tau + n_3^0Ln\tau + \sum_{i=4}^8 n_i^0 Ln[1 - e^{-\gamma_i^0\tau}] \quad (1.62)$$

En la tabla 5 contiene los parámetros y coeficientes de la ecuación (162)

La forma de la parte residual en dimensiones de la energía libre de Helmholtz están descrita por

$$\phi^r = \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi \quad (1.63)$$

Donde

$$\Delta = \theta^2 + B_i[(\delta - 1)^2]^{\alpha_i}$$

$$\theta = (1 - \tau) + A_i[(\delta - 1)^2]^{\frac{1}{2\beta_i}}$$

$$\psi = e^{-C_i(\delta-1)^2 - D_i(\tau-1)^2}$$

Los coeficientes y los parámetros están enlistados en la *tabla 5*

Desde la 5ta conferencia internacional de las propiedades del vapor en Londres en 1956 [24] la energía interna específica y la entropía del líquido saturado en el punto triple han sido igualadas a cero de tal manera que la temperatura del punto triple $T_t = 273.16$ K

$$u'_t = 0, s'_t = 0 \quad (1.64)$$

A fin de satisfacer esta condición los coeficientes n°_1 y n°_2 en la ecuación de la parte ideal han sido ajustados, como consecuencia después de calcular para T_t la densidad del líquido saturado ρ'_t por la vía de condición equilibrio de fase, la *ecuación 1.73* para calcular los rendimientos de la entalpia específica en el líquido saturado en el punto triple.

$$h'_t = 0.611782 \text{ Jkg}^{-1} \quad (1.65)$$

En la región de agua líquida, pequeños cambios en la densidad a lo largo de la isoterma causa cambios grandes en la presión, por esta razón, debido a una acumulación de pequeños errores un particular código de computadora puede no volver a ceros en la *ecuación 1.64* para la densidad del líquido saturado en la temperatura del punto triple

con el fin de evitar este defecto, es aconsejable reajustar las constantes n_{O_1} y n_{O_2} en la *ecuación 1.62* mediante la imposición de la condición de la *ecuación 1.64* con la precisión deseada.

Relaciones de propiedades termodinámicas a las dimensiones de energía libre de Helmholtz

Todas las propiedades termodinámicas se pueden derivar de la *ecuación 1.61* mediante el uso adecuado de las combinaciones de la *ecuación 1.62* y de la *ecuación 1.63* de las dimensiones de la energía libre de Helmholtz y sus derivadas.

Las relaciones entre las propiedades termodinámicas de ϕ^0 y ϕ^r y sus derivaciones están resumidas en la tabla 2.1 del presente trabajo todos los derivados de la parte ideal y la parte residual de la parte de la energía libre de Helmholtz están explícitamente dadas en la tabla 1.7 y 1.8 respectivamente

Además de la región monofásica, la formulación también abarca la curva de saturación de líquido-vapor. Dada la saturación de la temperatura y resolver simultáneamente las tres ecuaciones de las condiciones de equilibrio de fases por iteración, *ecuación 1.63* rendimientos de propiedades de saturación termal p_σ , ρ' y ρ'' entonces todas las propiedades se pueden obtener de la *ecuación 1.61* de esta manera las propiedades calculadas en la curva de saturación son termodinámicamente coherentes con las propiedades de la región monofásica.

RANGO DE VALIDEZ

IAPWS ha probado la formulación y respalda la validez de la siguiente manera

(1) La formulación es valida en toda la región de fluido estable del agua de la curva de presión-fusión de 1273 K a presiones por arriba de 1000MPa; la temperatura mas baja en la curva de presión-fusión es 251.165 K (a 209.9 MPa) en toda esta región la *ecuación 1.71* representa los datos experimentales obtenidos en el momento en el que el articulo fue preparado con sus incertidumbres.

La ecuación tiene algunas características poco satisfactorias en las inmediaciones del punto crítico.

Estas características implican derivadas de segundo orden y orden superior de las dimensiones de la energía libre de Helmholtz y propiedades obtenidas de estas. Específicamente la compresibilidad isotérmica ($\beta = \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$) y la capacidad calorífica especifica isobárica c_p exhibiendo un comportamiento irregular en la región de T_c de 5 K

por encima de la T_c en densidades de $\pm 0.5\%$ de la ρ_c a demás dentro del rango de temperatura de 20 mK por debajo de T_c y por encima de T_c la capacidad calorífica isocórica muestra un máximo y la velocidad del sonido w muestra un mínimo en la no saturación de la temperatura T_σ de la correspondiente isocora (como debe ser) pero en la región monofásica por arriba de 2.5 mK por encima del T_σ

(2) En la región de fluido estable, la formulación puede también extrapolarse mas halla del limite determinado en relación con el punto 1

Pruebas demuestran que la *ecuación 1.71* se comporta razonablemente cuando se extrapola a presiones de hasta unos 100 GPa y temperaturas por encima de 5000 K. Esto es válido al menos para la densidad y entalpía de disociación del H_2O

En la región del gas las presiones por debajo de la presión del punto triple la *ecuación 1.71* se comporta razonablemente cuando se extrapola en la curva de sublimación presión [26] para temperaturas por debajo de 200 K.

Debido a las bajas densidades en esta región que bajan hasta 10^{-6} kg m^{-3} Hay que prestar atención a los problemas numéricos

(3) en la medida en que puede ser probado con datos experimentales, la formulación se comporta razonablemente cuando se extrapolan en regiones metaestables la *ecuación 1.71* representa a los datos experimentales actualmente disponibles de líquido subenfriado (región metaestable solido-liquido) y en la del liquido sobrecalentado (región metaestable liquido-gas) experimentalmente no se dispone de datos. En las regiones de presiones por debajo de 10 MPa, la ecuación origina valores razonables cercanos a la línea de saturación.

ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRES

Se han hecho estimaciones de la incertidumbre de la densidad, velocidad del sonido y capacidad calorífica isobárica cuando se calculo la formulación, estas estimaciones se provienen de comparaciones con los conjuntos de datos experimental es junto con el juicio de la IAPWS se puede considerar que no tienen significancia estadística pero se puede ver que las incertidumbres aumentan drásticamente cuando se aproximan al punto critico. No son posibles las estimaciones de la incertidumbre en las regiones de alta presión esto se debe a la falta de datos experimentales en esta región.

Tabla 1.5 valores numéricos de los coeficientes y parámetros de la parte de gas ideal en las dimensiones de la energía libre de Helmholtz [5].

i	n_i^0	γ_i^0	i	n_i^0	γ_i^0
1	-8.32044648201	-----	5	0.97315	3.53734222
2	6.6832105268	-----	6	1.27950	7.74073708
3	3.00632	-----	7	0.96956	9.24437796
4	0.012436	1.28728967	8	0.24873	27.5075105

Tabla 1.6 valores numéricos de los coeficientes y parámetros de la parte residual en función a la energía libre de Helmholtz (IAPWS-95) [5]

i	c_i	d_i	t_i	n_i
1	---	1	-0.5	$0.12533547935523 \times 10^{-1}$
2	---	1	0.875	$0.78957634722828 \times 10^{-1}$
3	---	1	1	$-0.87803203303561 \times 10^{-1}$
4	---	2	0.5	0.31802509345418
5	---	2	0.75	-0.26145533859358
6	---	3	0.375	$-0.78199751687981 \times 10^{-2}$
7	---	4	1	$0.88089493102134 \times 10^{-2}$
8	1	1	4	-0.66856572307965
9	1	1	6	0.204338710950965
10	1	1	12	$-0.66212605039687 \times 10^{-4}$
11	1	2	1	-0.19232721156002
12	1	2	5	-0.25709043003438
13	1	3	4	0.1607486886251
14	1	4	2	$-0.40092828925807 \times 10^{-1}$
15	1	4	13	$0.39343422603254 \times 10^{-6}$
16	1	5	9	$-0.75941377088144 \times 10^{-5}$
17	1	7	3	$0.56250979351888 \times 10^{-3}$
18	1	9	4	$-0.15608652257135 \times 10^{-4}$
19	1	10	11	$0.11537996422951 \times 10^{-8}$
20	1	11	4	$0.36582165144204 \times 10^{-6}$
21	1	13	13	$-0.13251180074668 \times 10^{-11}$
22	1	15	1	$-0.62639586912454 \times 10^{-9}$
23	2	1	7	-0.10795600908932
24	2	2	1	$0.17611491008752 \times 10^{-1}$
25	2	2	9	0.22132295167546

26	2	2	10	-0.40247669763528
27	2	3	10	0.58083399985759
28	2	4	3	$0.49969146990806 \times 10^{-2}$
29	2	4	7	$-0.31358700712549 \times 10^{-1}$
30	2	4	10	-0.74315929710341
31	2	5	10	0.47807329915480
32	2	6	6	$0.20527940895948 \times 10^{-1}$
33	2	6	10	-0.13636435110343
34	2	7	10	$0.141800634400617 \times 10^{-1}$
35	2	9	1	$0.83326504880713 \times 10^{-2}$
36	2	9	2	$-0.29052336009585 \times 10^{-1}$
37	2	9	3	$0.38615085574206 \times 10^{-1}$
38	2	9	4	$-0.20393486513704 \times 10^{-1}$
39	2	9	8	$-0.16554050063734 \times 10^{-2}$
40	2	10	6	$0.19955571979541 \times 10^{-2}$
41	2	10	9	$0.15870308324157 \times 10^{-3}$
42	2	12	8	$-0.16388568342530 \times 10^{-4}$
43	3	3	16	$0.43613615723811 \times 10^{-1}$
44	3	4	22	$0.34994005463765 \times 10^{-1}$
45	3	4	23	$-0.76788197844621 \times 10^{-1}$
46	3	5	23	$0.22446277332006 \times 10^{-1}$
47	4	14	10	$-0.62689710414685 \times 10^{-4}$
48	6	3	50	$-0.55711118565645 \times 10^{-9}$
49	6	6	44	-0.19905718354408
50	6	6	46	0.31777497330738
51	6	6	50	-0.11841182425981

i	c_i	d_i	t_i	n_i	α	B	γ_i	ϵ_i
52	---	3	0	$-0.31306260323435 \times 10^2$	20	150	1.21	1
53	---	3	1	$0.31546140237781 \times 10^2$	20	150	1.21	1
54	---	3	4	$-0.25213154341695 \times 10^4$	20	250	1.25	1
i	a_i	b_i	B_i	n_i	C_i	D_i	A_i	β_i
55	3.5	0.85	0.2	-0.14874640856724	28	700	0.32	0.3
56	3.5	0.95	0.2	0.31806110878444	32	800	0.32	0.3

Tabla 1.7 la parte del gas ideal en función de la energía libre de Helmholtz y sus derivadas [5]

ϕ^0	=	$\ln \delta$	+	n_1^0	+	$n_2^0 \tau$	+	$n_3^0 \ln \tau$	+	$\sum_{i=4}^8 n_i^0 \ln(1 - e^{-\gamma_i^0 \tau})$
ϕ_{δ}^0	=	$1/\delta$	+	0	+	0	+	0	+	0
$\phi_{\delta\delta}^0$	=	$1/\delta^2$	+	0	+	0	+	0	+	0
ϕ_{τ}^0	=	0	+	0	+	n_2^0	+	n_3^0 / τ	+	$\sum_{i=4}^8 n_i^0 \gamma_i^0 \left[(1 - e^{-\gamma_i^0 \tau})^{-1} - 1 \right]$
$\phi_{\tau\tau}^0$	=	0	+	0	+	0	-	n_3^0 / τ^2	-	$\sum_{i=4}^8 n_i^0 (\gamma_i^0)^2 e^{-\gamma_i^0 \tau} (1 - e^{-\gamma_i^0 \tau})^{-2}$
$\phi_{\delta\tau}^0$	=	0	+	0	+	0	+	0	+	0

$$^a \phi_{\delta}^0 = \left[\frac{\partial \phi^0}{\partial \delta} \right]_{\tau}, \quad \phi_{\delta\delta}^0 = \left[\frac{\partial^2 \phi^0}{\partial \delta^2} \right]_{\tau}, \quad \phi_{\tau}^0 = \left[\frac{\partial \phi^0}{\partial \tau} \right]_{\delta}, \quad \phi_{\tau\tau}^0 = \left[\frac{\partial^2 \phi^0}{\partial \tau^2} \right]_{\delta}, \quad \phi_{\delta\tau}^0 = \left[\frac{\partial^2 \phi^0}{\partial \delta \partial \tau} \right].$$

Tabla 1.8 parte residual en función de la energía libre de Helmholtz y sus derivadas [5]

$$\phi^r = \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi$$

$$\begin{aligned} \phi_{\delta}^r &= \sum_{i=1}^7 n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} \\ &+ \sum_{i=8}^{51} e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-1} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i})] \\ &+ \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \varepsilon_i) \right] \\ &+ \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \partial \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\delta\delta}^r &= \sum_{i=1}^7 n_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} \\ &+ \sum_{i=8}^{51} n_i e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-2} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i})(d_i - 1 - c_i \delta^{c_i}) - c_i^2 \delta^{c_i}] \\ &+ \sum_{i=52}^{54} n_i \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \\ &\cdot [-2\alpha_i \delta^{d_i} + 4\alpha_i^2 \delta^{d_i} (\delta - \varepsilon_i)^2 - 4d_i \alpha_i \delta^{d_i-1} (\delta - \varepsilon_i) \\ &+ d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2}] \\ &+ \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{b_i} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} \right) + 2 \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \left[\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right] + \frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \delta^2} \delta \psi \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_i^r &= \sum_{i=1}^7 n_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i-1} + \sum_{i=8}^{51} n_i t_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} e^{-\delta^{c_i}} \\ &\quad + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i) \right] \\ &\quad + \sum_{i=55}^{56} n_i \delta \left[\frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \psi + \Delta^{b_i} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{\tau\tau}^r &= \sum_{i=1}^7 n_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} + \sum_{i=8}^{51} n_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} e^{-\delta^{c_i}} \\ &\quad + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i) \right]^2 - \frac{t_i}{\tau^2} - 2\beta_i \right] \\ &\quad + \sum_{i=55}^{56} n_i \delta \left[\frac{\partial^2 \Delta^{b_i}}{\partial \tau^2} \psi + 2 \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \Delta^{b_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{\delta\tau}^r &= \sum_{i=11}^7 n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} (d_i - c_i \delta^{c_i}) e^{-\delta^{c_i}} \\ &\quad + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \varepsilon_i) \right] \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i) \right] \\ &\quad + \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{b_i} \left[\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta \partial \tau} \right] + \delta \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \left[\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right] + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \partial \psi \right]\end{aligned}$$

Donde

$$\Delta = \theta^2 + B_i [(\delta - 1)^2]^{\alpha_i} \quad \theta = (1 - \tau) + A_i [(\delta - 1)^2]^{\frac{1}{2\beta_i}} \quad \psi = e^{-c_i(\delta-1)^2 - D_i(\tau-1)^2}$$

Propiedades

Termodinámicas del agua líquida

2.1 SISTEMA TERMODINÁMICO

Un sistema es una porción de materia o del universo que es tomada arbitrariamente como objeto de estudio. Su clasificación se fundamenta en el grado de aislamiento, en el número de fases presentes y en el comportamiento que presenta.

Por el grado de aislamiento podemos decir que pueden darse tres clases de sistemas.

Sistema aislado, que es aquel que no intercambia ni materia ni energía con su entorno. Un ejemplo de este clase podría ser un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas lo suficientemente como para considerar que los intercambios de energía calorífica sean despreciables [1].

Sistema cerrado. Es el sistema que puede intercambiar energía pero no materia con el exterior ejemplo de estos sistemas más frecuentes, son los construidos en vidrio, plástico, metales, etcétera. Las paredes de estos sistemas no permiten obviamente el paso de materia (son paredes impermeables), pero permiten el intercambio de energía, por ejemplo en forma de calor.

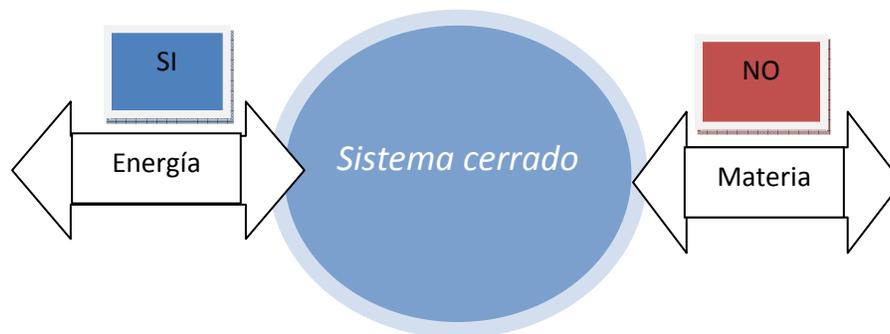


Figura 2.1 representación de un sistema cerrado se puede observar que existe intercambio de energía (color azul), pero no hay flujo de materia (color rojo).

Sistema abierto. Es el sistema que puede intercambiar energía y materia con el exterior; En esta clase se incluyen la mayoría de sistemas que pueden observarse en la vida cotidiana. Por ejemplo, un vehículo motorizado es un sistema abierto, ya que intercambia materia con el exterior cuando es cargado además, intercambia energía con el entorno.

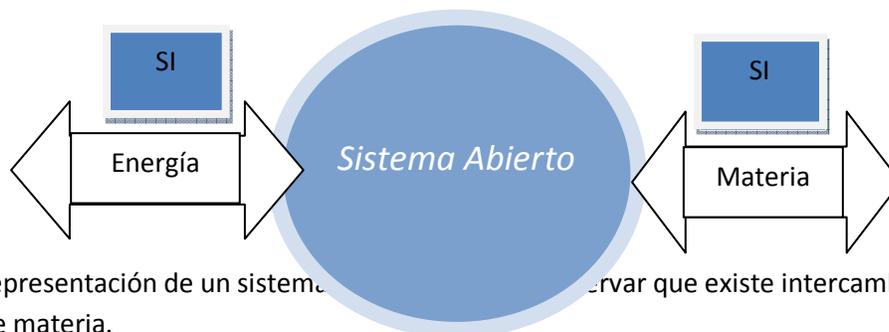


Figura 2.2 representación de un sistema abierto. Se observa que existe intercambio de energía y de materia.

Si la clasificación se fundamenta en la cantidad de fases presentes. Un sistema puede ser homogéneo, esto significa que es completamente uniforme en su interior y sus propiedades intensivas son uniformes en todo él, como un gas o una mezcla de gases, o un líquido o sólido puros, o una disolución sólida o líquida. Cuando un sistema no es completamente uniforme en su interior, se dice que es heterogéneo; consta entonces de dos o más fases. Un sistema formado por un líquido y su vapor, o por dos líquidos no miscibles, o por dos o más sólidos, que no forman una disolución sólida homogénea, son ejemplos de sistemas heterogéneos [1].

2.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA

Las propiedades termodinámicas son características que se pueden observar, medir o cuantificar en las sustancias o en los sistemas. La cantidad y tipo de propiedades que se puedan establecer para un sistema dependen del tipo de observación que se halla establecido para el análisis del sistema. Por ejemplo si el enfoque usado es el macroscópico se pueden establecer propiedades como temperatura (T), presión (P), energía interna (U), y entalpía (H) y otras, que de ningún modo serían establecidas utilizando el enfoque microscópico.

Las propiedades termodinámicas serán de carácter macroscópico, como la masa, el volumen, la presión, etc. Se clasifican en **extensivas**, e **intensivas**. Las propiedades extensivas dependen del tamaño del sistema, son aditivas (por ejemplo masa y volumen). Las propiedades intensivas se pueden definir en cada punto del sistema, no dependen de su tamaño, y no son aditivas (Por ejemplo presión y coeficiente de dilatación) [3].

Tabla 2.1 Propiedades del agua [27]

Densidad a 3.984 °C	0.999972 g/cm ³
---------------------	----------------------------

Masa molar	18.015268 g mol ⁻¹
Punto de fusión, 101.325 kPa	H ₂ O: 0.00°C, 273.15 K
pK _w	H ₂ O: 13.9991
Índice de refracción	1.33286 (25 ⁰ C)
Punto de ebullición a 1 atm	100 ⁰ C
Punto crítico (IAPWS-95)	647.096 K, 22.064 MPa, 322 Kg m ³ g
Constante crioscópica	0.51 K kg mol ⁻¹
Resistencia eléctrica	18.3 MΩ cm
Conductividad electrolítica (IAPWS)	0.0550 μS cm ⁻¹
Viscosidad dinámica	0.8909 centipoise (25 ⁰ C) [IAPWS]
Viscosidad cinemática	0.008935 stoke (25 ⁰ C)
Constante ebulloscópica	1.86 K kg mol ⁻¹
Densidad del hielo en el punto de fusión	0.9168 g/cm ³
Constante dieléctrica (líquido)	87.9 (0°C), 78.4 (25 ⁰ C), 55.6 (100°C) 104.3 (240 K, IAPWS)
Capacidad calorífica específica (C _p)	75.327 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25 ⁰ C)
Capacidad calorífica específica (C _v)	74.539 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25 ⁰ C)
Velocidad del sonido	1496.7 m s ⁻¹ (25 ⁰ C)
Conductividad térmica	H ₂ O: 0.610 W m ⁻¹ K ⁻¹ (25 ⁰ C) [IAPWS]
Tensión superficial	0.07198 N m ⁻¹ (25 ⁰ C) [IAPWS]
Energía de Gibbs (G)	-82.158 J mol ⁻¹ (25°C, 101.325 kPa)
Energía de Helmholtz (f)	-83.989 J mol ⁻¹ (25°C, 101.325 kPa)
Entalpía de Vaporización	45.054 kJ mol ⁻¹ (0 ⁰ C), 40.657 kJ mol ⁻¹ (100 ⁰ C)
Entalpía de Fusión	6.0095 kJ mol ⁻¹ (0 ⁰ C, 101.325 kPa) 6.354 kJ mol ⁻¹ (81.6 ⁰ C, 2150 MPa, hielo V)
Entalpía de Sublimación	51.06 kJ mol ⁻¹ (0 ⁰ C)
Entalpía (h)	1.8909 kJ mol ⁻¹
Entropía de vaporización	108.951 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (100 ⁰ C)
Entropía de fusión	22.00 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (0 ⁰ C)
Entropía Estándar	69.8 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25 ⁰ C)
Entropía (S)	6.6177 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25 ⁰ C)
Compresibilidad isotérmica (K _T)	0.4599 GPa ⁻¹

Coeficiente de expansión (α)	H ₂ O: 0.000000 °C ⁻¹ (3.984°C), 0.000253 °C ⁻¹
---------------------------------------	--

2.3 PROPIEDADES RESIDUALES

Se define como la diferencia del valor real de una propiedad extensiva del sistema y del que tendría si se comportara de manera ideal con la finalidad [11] de una mejor comprensión a continuación se presenta un ejemplo

Sea L el valor de una propiedad Termodinámica correspondiente a un compuesto puro (o a una mezcla) a una presión P y una temperatura T.

Si L° está definida como el valor de L a la misma temperatura (y a la misma composición en el caso de una mezcla) pero en condiciones de estado de gas ideal y a una presión de referencia P°, entonces la función residual está definida como L - L° o L° - L. En el estado de referencia a T, P°, el volumen molar V° estaría dado por

$$V^\circ = RT/P^\circ \quad (2.1)$$

Como se puede observar, las funciones residuales pueden ser expresadas en términos de las propiedades P, V, T de un fluido. Se utilizan dos formas generales, la primera que conviene mas si las propiedades P, V, T del fluido se caracterizan para una ecuación de estado definida para la presión. La segunda forma se aplica para ecuaciones en las cuales la temperatura y la presión son las variables independientes.

En el primer caso se desarrolla la función residual para la energía de Helmholtz, y a partir del resultado se pueden obtener las demás funciones residuales. A temperatura y composición constante, la variación en la energía de Helmholtz con volumen molar V es

$$dA = -PdV \quad (2.2)$$

Integrando a temperatura y composición constante desde el volumen de referencia V° al volumen del sistema V, se tiene

$$A-A^\circ = - \int_{V^\circ}^V PdV \quad (2.3)$$

Conviene evaluar la ecuación, ya que un límite de integración se refiere al estado real, mientras que el otro límite se refiere al estado del gas ideal.

La integral se separa en dos partes, debido a lo explicado anteriormente

$$A-A^\circ = - \int_{V^\circ}^V PdV - \int_{V^\circ}^V P^\circ dV \quad (2.4)$$

La primera integral requiere propiedades reales del gas, es decir,

$$P = f(V) \quad (2.5)$$

a temperatura constante, y la segunda está escrita para el gas ideal, por lo que se puede integrar inmediatamente.

Sin embargo, antes de hacerlo, para evitar dificultades producidas por el límite infinito, se suma y se resta $\int (RT/V) dV$ del lado derecho de la ecuación.

Entonces,

$$A - A^\circ = - \int (P - RT/V) dV - RT \ln (V/V^\circ) \quad (2.6)$$

La función residual para A depende de V° . Tomando en cuenta que $A - A^\circ$ no desaparece ni para el gas ideal a menos que V° sea igual a V.

Cabe mencionar la importancia de las propiedades residuales ya que todas las propiedades termodinámicas citadas en las tablas posteriores las aplican.

2.4 CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AGUA

Como ya se menciona una propiedad Termodinámica es una cantidad física (temperatura, presión, viscosidad) y esta específica una propiedad macroscópica, pero hay características que se pueden medir de manera directa (tal es el caso de la Temperatura, la Presión, Densidad entre otras) y hay otras que no es posible realizar la medida de manera directa esto implica determinar una relación que conecte varias propiedades termodinámicas de estado lo que llamamos ecuación de estado [28], estas pueden ser determinadas empíricamente, pero frecuentemente coinciden con resultados experimentales sólo dentro de un muy restringido rango de valores de las variables de estado.

En la IAPWS-95 [5] W. Wagner y A. Prúß muestran relaciones con las que podemos calcular las funciones termodinámicas del agua líquida como presión, capacidad calorífica, energía interna, entropía, entalpia, velocidad del sonido, coeficiente de Joule-Thomson, Segundo Coeficiente virial, tercer Coeficiente virial, como podemos observar en la tabla 2.2, es importante resaltar que en la formulación de IAPS-84 [4], y la IAPWS-95 [5] no se contaba con las formulas para calcular el coeficiente de expansividad térmica y el coeficiente de compresibilidad térmica basadas en la función de Helmholtz, una de las aportaciones del presente trabajo es precisamente presentar ambas formulas con su respectiva deducción.

En la siguiente tabla se indican las propiedades Termodinámicas del agua líquida así como su respectiva fórmula que la relaciona con la energía libre de Helmholtz así como sus derivadas correspondientes.

Tabla 2.2 relación de las propiedades termodinámicas de la parte de gas ideal y la parte residual en función de la energía libre de Helmholtz y sus derivadas (IAPWS-95) [5]

Propiedad	Relación
Presión $p = \rho^2(\partial f/\partial \rho)_T$	$\frac{p(\delta, \tau)}{\rho RT} = 1 + \delta\phi_\delta^r$
Energía interna $u = f - T(\partial f/\partial T)_\rho$	$\frac{u(\delta, \tau)}{RT} = \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r)$
Entropía $s = -(\partial f/\partial T)_\rho$	$\frac{s(\delta, \tau)}{R} = \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) - \phi_\tau^0 - \phi_\tau^r$
Entalpía $h = f - T(\partial f/\partial T)_\rho + \rho(\partial f/\partial \rho)_T$	$\frac{h(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) + \delta\phi_\delta^r$
Capacidad calorífica isocórica $c_v = (\partial u/\partial T)_\rho$	$\frac{c_v(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)$
Capacidad calorífica isobárica $c_p = (\partial h/\partial T)_p$	$\frac{c_p(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_\delta^r - \delta\phi_{\delta\delta}^r}$
Velocidad del sonido $w = (\partial p/\partial \rho)_s^{1/2}$	$\frac{w^2(\delta, \tau)}{RT} = 1 + 2\delta\phi_\delta^r + \frac{(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_\delta^r - \delta\phi_{\delta\delta}^r}$
Coefficiente Joule-Thomson $\mu = (\partial T/\partial p)_h$	$\mu R \rho = \frac{(-\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r + \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)}{(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2 - \tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)(1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r)}$
Coefficiente de aceleración isotérmica $\delta_T = (\partial h/\partial p)_T$	$\delta_T \rho = 1 - \frac{1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r}{1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r}$
Coefficiente isoentropico	

presión-temperatura $\beta_s = (\partial T / \partial p)_s$	$\beta_s \rho R = \frac{1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r}{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2 - \tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) (1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r)}$
Segundo Coeficiente virial $B(T) = \lim_{\rho \rightarrow 0} [\partial(p/(\rho RT)) / \partial \rho]_\tau$	$B(\tau) \rho_c = \lim_{\delta \rightarrow 0} \phi_\delta^r(\delta, \tau)$
Tercer coeficiente virial $C(T) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2} \partial^2(p/(\rho RT)) / \partial \rho^2 \right]_\tau$	$C(\tau) \rho_c^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \phi_{\delta\delta}^r(\delta, \tau)$
Condición de equilibrio de fase (criterio de Maxwell) $\frac{p\sigma}{RT\rho'} = 1 + \delta' \phi_\delta^r(\delta', \tau)$ $\frac{p\sigma}{RT\rho''} = 1 + \delta'' \phi_\delta^r(\delta'', \tau)$ $\frac{p\sigma}{RT} \left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'} \right) - \ln \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right)' = \phi^r(\delta', \tau) - \phi^r(\delta'', \tau)$	$\phi_\delta^r = \left[\frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} \right]_\tau$ $\phi_{\delta\delta}^r = \left[\frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta^2} \right]_\tau$ $\phi_\tau^r = \left[\frac{\partial \phi^r}{\partial \tau} \right]_\delta$ $\phi_{\tau\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau^2} \right]_\delta$ $\phi_{\delta\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta \partial \tau} \right]$ $\phi_\tau^0 = \left[\frac{\partial \phi^0}{\partial \tau} \right]_\delta$ $\phi_{\tau\tau}^0 = \left[\frac{\partial^2 \phi^0}{\partial \tau^2} \right]_\delta$

Superíndice: (') estado de líquido saturado, (') estado de vapor saturado, (0) propiedad del gas ideal, ® residual

Subíndice: © punto crítico, (s) saturación, (pT) punto triple

Tabla 2.3 relación de las propiedades termodinámicas de la parte de gas ideal y la parte residual en función de la energía libre de Helmholtz y sus derivadas (IAPS-84) [4]

Propiedad	Función
-----------	---------

<p>Presión</p> $P = - \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T$	$\frac{P(\delta, \tau)}{\rho RT} = 1 + \delta \phi_{\delta}^r$
<p>Derivadas de la presión</p> $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho}$	$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = RT(1 + 2\delta \phi_{\delta}^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r)$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} = R\rho(1 + \delta \phi_{\delta}^r + \delta \phi_{\tau\delta}^r)$
<p>Coefficiente de fugacidad</p> $\ln(\phi(T, P)) = \int_0^p \left[\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right] dP_T$	$\ln(\phi) = \phi^r + \delta \phi_{\delta}^r - \ln(1 + \delta \phi_{\delta}^r)$
<p>Entropía</p> $s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V$	$\frac{s(\delta, \tau)}{R} = \tau(\phi_{\tau}^0 + \phi_{\tau}^r) - (\phi^0 + \phi^r)$
<p>Energía interna</p> $u = f - T \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_V$	$\frac{u(\delta, \tau)}{RT_C} = \phi_{\tau}^0 + \phi_{\tau}^r$
<p>Capacidad calorífica isobárica</p> $C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$	$\frac{C_P(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta \phi_{\delta}^r - \delta \phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta \phi_{\delta}^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r}$
<p>Energía de Gibbs</p> $g = f - V \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T$	$\frac{g(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \delta \phi_{\delta}^r + \phi^0 + \phi^r$
<p>Velocidad del sonido</p> $\omega = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s}$	$\frac{\omega^2(\delta, \tau)}{RT} = -1 + 2\delta \phi_{\delta}^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta \phi_{\delta}^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)}$
<p>Coefficiente de Joule-Thomson</p> $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$	$\mu(\delta, \tau) R \rho = \frac{-(\delta \phi_{\delta}^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r + \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)}{(1 + \delta \phi_{\delta}^r - \delta \phi_{\delta\tau}^r)^2 - \tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)(1 + 2\delta \phi_{\delta}^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r)}$

En la tabla anterior se muestra las funciones termodinámicas del agua líquida y se relacionan con la energía libre de Helmholtz y sus respectivas derivadas en base a la formulación IAPS-84 [4]

Es importante aclarar que para calcular las propiedades termodinámicas del agua con la ecuación de estado descrita en la formulación de la IAPWS-95 [5] necesitamos el valor de densidad (ρ) para un par de valores Presión-Temperatura cualquiera ya desconocemos el valor de (ρ) por ende es necesario calcular en primer lugar la densidad en dicho punto de P-T para posteriormente calcular la propiedad de interés, estas formulas son extremadamente grandes y todas las derivadas se calculan de manera analítica por esta razón para el cálculo de las funciones termodinámicas y la simulación computacional del comportamiento de las ecuaciones de estado se usó un programa escrito en C++, donde se incluyó la ecuación de estado del agua elegida en este caso la descrita en la formulación IAPWS-95 y sus propiedades termodinámicas .

Una segunda opción para realizar el cálculo de las propiedades termodinámicas del agua, es comprar el software que ofrece la IAPWS en su dirección electrónica [9].

2.5 CALCULO DE LA DENSIDAD DEL AGUA

A una presión (P) y a una temperatura (T) podemos calcular la densidad de acuerdo con la ecuación de 56-coeficientes aplicando un método de iteraciones Matemáticas.

Si a una temperatura (T) la ecuación de W. Wagner y A. Průš es una ecuación de una variable independiente: densidad ρ podemos aplicar el método de iteraciones a partir de una aproximación inicial del valor de la densidad del agua medida a 22°C [29]

Si la temperatura (T) es constante la ecuación de estado es $F(\rho) = 0$ o su equivalente $P(\delta, \tau) - \rho RT(1 + \delta \phi_\delta^r) = 0$ se evalúa en primer lugar con la densidad supuesta y después evaluar su derivada $F'(\rho)$ respecto a ρ

Si la ρ_1 (densidad supuesta) = 0.99997220 g/cm³ [29]

Si partimos de la siguiente expresión

$$\rho_2 = \rho_1 - \frac{F(\rho_1)}{F'(\rho_1)} \quad (2.7)$$

La primera iteración estará dada de la siguiente manera

$$\rho_2 = \rho_1 - \frac{(P - \rho RT[1 + \delta \phi_\delta^r])}{\frac{\partial (P - \rho RT[1 + \delta \phi_\delta^r])}{\partial \rho}} = \rho_1 - \frac{(P - \rho RT[1 + \delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta}])}{\frac{\partial (P - \rho RT[1 + \delta \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta}])}{\partial \rho}} \quad (2.8)$$

Si sustituimos el valor de ϕ^r de 1.63 en la ecuación 2.2

$$\phi^r = \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta c_i} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi$$

Obtenemos que

$$\rho_2 = \rho_1 -$$

$$\frac{\left(P - \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta c_i} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi \right]}{\partial \delta} \right)}{\partial \left(P - \rho RT \left[1 + \delta \frac{\partial \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta c_i} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi \right]}{\partial \delta} \right)} \frac{1}{\partial \rho}$$

(2.9)

Las iteraciones continúan de la siguiente manera

$$= \rho_2 - \frac{F(\rho_2)}{F'(\rho_2)} \quad (2.10)$$

Donde ahora el valor calculado ρ_2 es el valor supuesto de esta manera continúan las iteraciones hasta que el valor de la densidad supuesta sea igual al valor de la densidad calculada es decir cuando el cociente de los valores de $F(\rho_n)$ y $F'(\rho_n)$ sea lo suficientemente pequeña como para despreciarlo.

Una vez que se obtiene el valor de la densidad del agua en el punto dado (P, T) del diagrama de fases, ya se puede calcular en ese punto la propiedad termodinámica que sea de interés, basta con elegir la fórmula de la propiedad de estudio y sustituir el valor de densidad obtenido a temperatura T y presión P .

A continuación se indican el análisis de algunas propiedades como coeficiente de expansividad térmica α_T y del coeficiente de compresibilidad isotérmica β_T , para posteriormente llegar a su deducción matemática en base a la formulación IAPWS-95, por considerarlas de interés en el estudio del equilibrio de fases.

2.6 COEFICIENTE DE EXPANSIVIDAD TÉRMICA

La expansión térmica es la tendencia de la materia para cambiar en volumen en respuesta de un cambio en la temperatura cuando una sustancia es calentada las partículas que la constituyen se mueven vigorosamente por ende las distancias entre estas partículas aumentan y esto hace que la sustancia se expanda, este efecto solo ocurre en rangos de temperatura para cada sustancia [30]; el producto del inverso del volumen de la sustancia por la diferencia de la expansión en función del cambio de temperatura es lo que se le conoce como el coeficiente de expansividad térmica.

Como ya mencionamos con anterioridad

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.11)$$

Partimos de la ecuación 2.11 para llegar a lo siguiente a la siguiente igualdad

$$= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T_c} \tau \frac{1 + \delta \phi_\delta^r - \tau \delta \phi_{\delta\tau}^r}{1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r} \quad (2.12)$$

La formulación de IAPWS-95 dice

$$\frac{f(\rho, T)}{R T} = \phi(\delta, \tau) = \phi^0(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau)$$

La ecuación 1.62

$$\phi^0 = Ln\delta + n_1^0 + n_2^0 \tau + n_3^0 Ln \tau + \sum_{i=4}^8 n_i^0 Ln [1 - e^{-\gamma_i^0 \tau}]$$

Y La ecuación 1.63

$$\phi^r = \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta c_i} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi$$

Así mismo:

$$\begin{aligned} \Delta &= \theta^2 + B_i [(\delta - 1)^2]^{\alpha_i} \\ \theta &= (1 - \tau) + A_i [(\delta - 1)^2]^{\frac{1}{2\beta_i}} \\ \psi &= e^{-C_i(\delta - 1)^2 - D_i(\tau - 1)^2} \end{aligned}$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \text{ - densidad reducida,}$$

$$\tau = \frac{T_c}{T} \text{ - inverso de la temperatura reducida}$$

ϕ - energía de Helmholtz adimensional

ϕ^0 - parte ideal y ϕ^r - parte residual:

En la primera relación citada en la tabla 2.2 donde dice que

$$P(\delta, \tau) = \rho RT [1 + \delta \phi_\delta^r]$$

$$\text{Si la ecuación } \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \rho \left(\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial T} \right)_P = \rho \left(-\frac{1}{\rho^2} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (2.13)$$

Si tenemos una ecuación general con tres variables involucradas $F(P, \rho, T) = 0$, por regla asignamos una variable dependiente y las otras dos serán variables dependientes por lo tanto podemos calcular las derivadas de estas funciones por el método de la **Derivación de funciones implícitas**.

Encontrar la siguiente relación

$$\alpha_T = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(-\frac{\frac{\partial F}{\partial T}}{\frac{\partial F}{\partial \rho}} \right) \quad (2.14)$$

En primer lugar consideramos a P como la variable dependiente de dos variables independientes: $F(P(T, \rho), T, \rho) = 0$ se derivan ambas partes de la ecuación con respecto a la primera variable independiente que en este caso es T, es decir $T = T(P, \rho)$: $P = \rho RT(1 + \delta\phi_\delta^r)$

$$F = P = \rho RT(1 + \delta\phi_\delta^r) = \rho RT \left(1 + \frac{\partial \phi_\delta^r}{\partial \delta} \right) \quad (2.15)$$

Obtenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \rho}{\partial T} RT(1 + \delta\phi_\delta^r) + \rho \frac{\partial RT}{\partial T} (1 + \delta\phi_\delta^r) + \\ + \rho RT \left[\frac{\partial 1}{\partial T} + \frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \rho}{\partial T} \phi_\delta^r + \frac{\rho}{\rho_c} \left[\phi_{\delta\delta}^r \frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \rho}{\partial T} + \phi_{\delta\tau}^r \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T_c}{T} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \rho R [1 + \delta\phi_\delta^r] + \rho RT \left[\frac{\rho}{\rho_c} \left(\phi_{\delta\tau}^r T_c \left(-\frac{1}{T^2} \right) \right) \right] \quad (2.17)$$

Ahora derivamos la función con respecto a la segunda variable independiente ρ es decir $\rho = \rho(P, T)$.

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{\partial \rho}{\partial \rho} RT(1 + \delta\phi_\delta^r) + \rho \frac{\partial RT}{\partial \rho} (1 + \delta\phi_\delta^r) + \quad (2.18)$$

$$+\rho RT \left[\frac{\partial 1}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \phi_{\delta}^r + \frac{\rho}{\rho_c} \left[\phi_{\delta\delta}^r \frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} + \phi_{\delta\tau}^r \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{T_c}{T} \right) \right] \right]$$

Reduciendo términos obtenemos

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = RT[1 + \delta\phi_{\delta}^r] + \rho RT \left(\frac{1}{\rho_c} \phi_{\delta}^r + \frac{\delta\phi_{\delta\delta}^r}{\rho_c} \right) \quad (2.19)$$

Sustituimos las ecuaciones 2.17 y 2.19 encontradas en la formula general 2.14 y obtenemos que

$$\alpha_T = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(-\frac{\partial F}{\partial T} \right)$$

$$\alpha_T = -\frac{1}{\rho} * \frac{\rho R[1 + \delta\phi_{\delta}^r] + \rho RT \left[\frac{\rho}{\rho_c} \left(\phi_{\delta\tau}^r T_c \left(-\frac{1}{T^2} \right) \right) \right]}{RT[1 + \delta\phi_{\delta}^r] + \rho RT \left(\frac{1}{\rho_c} \phi_{\delta}^r + \frac{\delta\phi_{\delta\delta}^r}{\rho_c} \right)} \quad (2.20)$$

Si tomamos a ρRT como factor común tenemos que

$$\alpha_T = -\frac{1}{\rho} * \frac{\rho RT \left[\frac{1}{T} + \frac{\delta\phi_{\delta}^r}{T} - \delta\phi_{\delta\tau}^r \frac{T_c}{T^2} \right]}{\rho RT \left[\frac{1}{\rho_c} + \frac{\delta\phi_{\delta}^r}{\rho} + \frac{1}{\rho_c} \phi_{\delta}^r + \frac{\delta\phi_{\delta\delta}^r}{\rho_c} \right]} \quad (2.21)$$

Reducción de términos semejantes llegamos finalmente a la ecuación deseada

$$\alpha_T = \frac{\tau}{T_c} * \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)}{(1 + 2\delta\phi_{\delta}^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r)} \quad (2.22)$$

Bien Si sustituimos los valores reportados en la tabla 1.8 encontramos que la ecuación 2.22

$$\phi_{\delta}^r = \sum_{i=1}^7 n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-1} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i})] + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \varepsilon_i) \right] + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \partial \psi$$

$$\phi_{\delta\tau}^r = \sum_{i=11}^7 n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} (d_i - c_i \delta^{c_i}) e^{-\delta^{c_i}}$$

$$+ \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \varepsilon_i) \right] \left[\frac{t_i}{\tau} - 2\beta_i(\tau - \gamma_i) \right]$$

$$+ \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{b_i} \left[\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta \partial \tau} \right] + \delta \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \tau} \left[\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right] + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \partial \psi \right]$$

$$\begin{aligned}
\phi_{\delta\delta}^r = & \sum_{l=11}^7 n_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-2} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i}) (d_i - 1 - c_i \delta^{c_i}) - i^2 \delta^{c_i}] \\
& + \sum_{i=52}^{54} n_i \tau^i e^{-\alpha_i (\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2} \\
& \cdot [-2\alpha_i \delta^{d_i} + 4\alpha_i^2 \delta^{d_i} (\delta - \varepsilon_i)^2 - 4d_i \alpha_i \delta^{d_i-1} (\delta - \varepsilon_i) + d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2}] \\
& + \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{bi} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} \right) + 2 \frac{\partial \Delta^{bi}}{\partial \delta} \left[\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right] + \frac{\partial^2 \Delta^{bi}}{\partial \delta^2} \delta \psi \right]
\end{aligned}$$

Donde

$$\Delta = \theta^2 + B_i [(\delta - 1)^2]^{\alpha_i}$$

$$\theta = (1 - \tau) + A_i [(-1)^2]^{\frac{1}{2\beta_i}}$$

$$\psi = e^{-C_i (\delta - 1)^2 - D_i (\tau - 1)^2}$$

Es muy complicada para resolver analíticamente ya que la magnitud de esta se incrementa considerablemente, por lo mismo se utilizó el programa antes mencionado para la resolución de la ecuación y la obtención de los resultados de α_T en el intervalo de temperatura de 250°K a 702°K.

2.7 COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA

La compresibilidad es una propiedad de la materia a la cual se debe que todos los cuerpos disminuyan su volumen al someterlos a una presión o compresión determinada manteniendo constantes otros parámetros. En Termodinámica se define la compresibilidad de un sistema hidrostático como el cambio relativo de volumen frente a la variación de la presión, en principio la magnitud de la compresibilidad depende de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la compresión, es por esto podemos distinguir entre la compresibilidad adiabática y compresibilidad isotérmica; la compresibilidad adiabática es una medida de la compresibilidad de un cuerpo o sistema termodinámico cuando se somete a una transformación cuasi estática de presión en condiciones de aislamiento término perfecto esto está dado por [29]

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (2.23)$$

En un proceso adiabático de variaciones de presión, el cuerpo experimentará algún cambio de temperatura.

Mientras que la compresibilidad isotérmica es una medida de compresibilidad de un cuerpo o un sistema Termodinámico cuando se somete a una transformación cuasi estática de presión mientras la temperatura se mantiene constante y uniforme esto viene dado por

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.24)$$

En un proceso de variación de presión a temperatura, el cuerpo habrá intercambiado una cierta cantidad de calor con el exterior por lo que su energía total, que puede obtenerse como suma del trabajo realizado sobre el cuerpo y del calor intercambiado por el mismo no permanece constante.

Es necesario demostrar la siguiente igualdad partiendo de la ecuación 2.23

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho RT(1+2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r)} \quad (2.25)$$

Si $\rho = \frac{1}{V}$ entonces $v = F(\rho)$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\rho \left(\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial P} \right)_T = -\rho \left(\frac{1}{\rho^2} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (2.26)$$

Encontrar:
$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = -\frac{\frac{\partial F}{\partial P}}{\frac{\partial F}{\partial \rho}} \quad (2.27)$$

Donde $F = P = \rho RT(1 + \delta\phi_\delta^r)$

Por lo tanto se tiene que derivar ambas partes de la ecuación como en el caso anterior primero con respecto a P es decir $P = P(\rho, T)$

$$\begin{aligned} F &= \rho RT(1 + \delta\phi_\delta^r) \\ F = P &= \rho RT(1 + \delta\phi_\delta^r) = \rho RT \left(1 + \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} \right) \\ \frac{\partial F}{\partial P} &= \frac{\partial P}{\partial P} = \frac{\partial \rho}{\partial P} RT[1 + \delta\phi_\delta^r] + \rho \frac{\partial RT}{\partial P} [1 + \delta\phi_\delta^r] + \\ \bullet \quad \rho RT &\left[\frac{\partial 1}{\partial P} + \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial P} \phi_\delta^r + \frac{\rho}{\rho c} \left(\phi_{\delta\delta}^r + \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial P} + \phi_{\delta\tau}^r \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{T_c}{T} \right] \right) \right] = \frac{\partial F}{\partial T} = -1 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ahora derivar la función $F(P, \rho, T) = 0$ con respecto a ρ , es decir $\rho = \rho(P, T)$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{\partial \rho}{\partial \rho} RT [1 + \delta \phi_{\delta}^r] + \rho \frac{\partial RT}{\partial \rho} [1 + \delta \phi_{\delta}^r] +$$

$$\bullet \rho RT \left[\frac{\partial 1}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \phi_{\delta}^r + \frac{\rho}{\rho c} \left(\phi_{\delta\delta}^r + \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} + \phi_{\delta\tau}^r \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{T_c}{T} \right] \right) \right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = RT[1 + \delta \phi_{\delta}^r] + \rho RT \left[\frac{1}{\rho c} \phi_{\delta}^r \frac{\delta \phi_{\delta\delta}^r}{\rho c} \right] \quad (2.29)$$

Ya que se derivó la ecuación con respecto a las dos variables independientes se sustituyen las ecuaciones 2.28 y 2.99 en la ecuación general 2.27 y obtenemos que:

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial F}{\partial P} \right]_{\frac{\partial F}{\partial \rho}}$$

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left[- \frac{(-1)}{RT[1 + \delta \phi_{\delta}^r] + \rho RT \left[\frac{1}{\rho c} \phi_{\delta}^r + \frac{\delta \phi_{\delta\delta}^r}{\rho c} \right]} \right] \quad (2.30)$$

Reducción de términos para finalmente obtener la siguiente expresión

$$\beta_T = \frac{1}{\rho RT(1 + 2\delta \phi_{\delta}^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r)} \quad (2.31)$$

Como en el caso anterior tenemos que sustituir los valores de las derivadas involucradas (tabla 1.8) para llegar a una ecuación mayor dificultad y muy difícil manipulación analítica es por lo anterior que se requiere de un programa especializado para resolver este tipo de ecuaciones.

$$\begin{aligned} \phi_{\delta}^r &= \sum_{i=1}^7 n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} \\ &+ \sum_{i=8}^{51} e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-1} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i})] \\ &+ \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2\alpha_i(\delta - \varepsilon_i) \right] \\ &+ \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \left(\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right) + \frac{\partial \Delta^{b_i}}{\partial \delta} \partial \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\phi_{\delta\delta}^r = & \sum_{l=11}^7 n_l d_l (d_l - 1) \delta^{d_l-2} \tau^{t_l} + \sum_{i=8}^{51} n_i e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-2} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i}) (d_i - 1 - c_i \delta^{c_i}) \\
& - c_i^2 \delta^{c_i}] \\
& + \sum_{i=52}^{54} n_i \tau^i e^{-\alpha_i (\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2} \\
& \cdot [-2\alpha_i \delta^{d_i} + 4\alpha_i^2 \delta^{d_i} (\delta - \varepsilon_i)^2 - 4d_i \alpha_i \delta^{d_i-1} (\delta - \varepsilon_i) + d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2}] \\
& + \sum_{i=55}^{56} n_i \left[\Delta^{bi} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \delta^2} \right) + 2 \frac{\partial \Delta^{bi}}{\partial \delta} \left[\psi + \delta \frac{\partial \psi}{\partial \delta} \right] + \frac{\partial^2 \Delta^{bi}}{\partial \delta^2} \delta \psi \right]
\end{aligned}$$

Capítulo **III**

Resultados y Análisis
General

Resultados

Tabla 3.1 Línea de transición hielo 1h-agua

P MPa	T °K	V cm ³ /g	α K ⁻¹ (x10 ⁻⁴)	β MPa ⁻¹ (x10 ⁻⁴)
000.612	273.16	1.00021	-0.690836	5.08941
10	272.41	0.995215	-0.436881	4.98527
15	272.025	0.992766	-0.307851	4.93311
20	271.633	0.990343	-0.177766	4.88093
25	271.235	0.987948	-0.0470457	4.82883
30	270.829	0.985578	0.0839534	4.77689
35	270.417	0.983234	0.214924	4.7252
40	269.997	0.980916	0.345608	4.67383
45	269.569	0.978623	0.475789	4.62284
50	269.134	0.976353	0.605294	4.57227
55	268.692	0.974108	0.733986	4.52218
60	268.241	0.971885	0.861763	4.47259
65	267.783	0.969686	0.988555	4.42355
70	267.317	0.967508	1.11432	4.37506
75	266.843	0.965352	1.23905	4.32717
80	266.36	0.963217	1.36275	4.27987
85	265.869	0.961102	1.48547	4.2332
90	265.37	0.959007	1.60728	4.18715
95	264.863	0.956932	1.72826	4.14175
100	264.347	0.954875	1.84853	4.09699

105	263.823	0.952836	1.96823	4.05288
110	263.291	0.950815	2.08754	4.00944
115	262.751	0.948811	2.20664	3.96666
120	262.202	0.946824	2.32578	3.92456
125	261.645	0.944852	2.44519	3.88314
130	261.081	0.942618	2.58375	3.83412
135	260.508	0.940711	2.70216	3.79514
140	259.928	0.938814	2.82211	3.75678
145	259.34	0.936928	2.94401	3.71905
150	258.745	0.935053	3.0683	3.68198
155	258.143	0.933186	3.19549	3.64559
160	257.534	0.931329	3.32615	3.60991
165	256.919	0.929481	3.46092	3.57497
170	256.298	0.927641	3.60051	3.54081
175	255.671	0.925807	3.74574	3.50747
180	255.038	0.923981	3.89752	3.47499
185	254.401	0.92216	4.05686	3.44344
190	253.759	0.920345	4.22493	3.41288
195	253.112	0.918534	4.40304	3.38336
200	252.462	0.916726	4.59266	3.35498

Tabla 3.2 Línea de transición hielo III-agua

<i>P</i> MPa	<i>T</i> °K	<i>V</i> cm³/g	α K⁻¹(x10⁻⁴)	β MPa⁻¹(x10⁻⁴)
209.9	251.165	0.913151	5.00883	3.30247
210	251.172	0.913124	5.00966	3.30155
215	251.496	0.911779	5.05183	3.25671

220	251.798	0.910446	5.09501	3.21387
225	252.079	0.909126	5.13882	3.17285
230	252.344	0.907819	5.18304	3.13348
235	252.593	0.906525	5.22748	3.09562
240	252.828	0.905244	5.27205	3.05916
245	253.051	0.903975	5.31665	3.024
250	253.263	0.90272	5.36124	2.99005
255	253.464	0.901477	5.4058	2.95724
260	253.657	0.900247	5.4503	2.92548
265	253.842	0.899029	5.49477	2.89473
270	254.019	0.897823	5.53919	2.86492
275	254.189	0.89663	5.58359	2.836
280	254.352	0.895259	5.6394	2.80417
285	254.51	0.894139	5.68079	2.77796
290	254.662	0.893022	5.72271	2.75232
295	254.809	0.891908	5.76518	2.72724
300	254.951	0.890797	5.80822	2.7027
305	255.088	0.88969	5.85183	2.67866
310	255.222	0.888585	5.89604	2.65513
315	255.351	0.887484	5.94088	2.63207
320	255.476	0.886386	5.98637	2.60948
325	255.598	0.885291	6.03254	2.58734
330	255.717	0.884199	6.07941	2.56563
335	255.833	0.88311	6.12702	2.54435
340	255.945	0.882024	6.17541	2.52349
345	256.055	0.880941	6.2246	2.50303

350	256.162	0.879862	6.27462	2.48296
-----	---------	----------	----------------	----------------

Tabla 3.3 Línea de transición hielo V-agua

<i>P</i> MPa	<i>T</i> °K	<i>V</i> cm³/g	α K⁻¹(x10⁻⁴)	β MPa⁻¹(x10⁻⁴)
350.1	256.164	0.87984	6.27558	2.48256
360	256.919	0.878264	6.22633	2.43996
370	257.666	0.876549	6.18976	2.39651
380	258.398	0.874864	6.15576	2.35499
390	259.116	0.873208	6.12407	2.31524
400	259.82	0.87158	6.09444	2.27715
410	260.511	0.869978	6.06664	2.24058
420	261.19	0.868402	6.0405	2.20545
430	261.856	0.866851	6.01584	2.17166
440	262.511	0.865323	5.99252	2.13912
450	263.155	0.863818	5.9704	2.10775
460	263.787	0.862335	5.94938	2.07749
470	264.41	0.860874	5.92935	2.04828
480	265.022	0.859433	5.91021	2.02004
490	265.624	0.858012	5.89189	1.99273
500	266.217	0.85661	5.87432	1.96631
510	266.801	0.855227	5.85742	1.94071
520	267.376	0.853861	5.84115	1.9159
530	267.943	0.852513	5.82545	1.89184
540	268.501	0.851182	5.81027	1.8685
550	269.051	0.849867	5.79558	1.84584
560	269.594	0.848568	5.78133	1.82382

570	270.129	0.847284	5.7675	1.80242
580	270.657	0.846015	5.75405	1.78161
590	271.177	0.844761	5.74096	1.76136
600	271.691	0.843521	5.72821	1.74165
610	272.198	0.842294	5.71576	1.72246
620	272.698	0.84108	5.7036	1.70376
630	273.192	0.840001	5.68683	1.68682

Tabla 3.4 Línea de transición hielo IV-agua

<i>P</i> MPa	<i>T</i> °K	<i>V</i> cm³/g	<i>α</i> K⁻¹(x10⁻⁴)	<i>β</i> MPa⁻¹(x10⁻⁴)
632.4	273.31	0.839718	5.68392	1.68255
640	273.971	0.838963	5.63482	1.66757
680	277.362	0.835034	5.41105	1.59414
720	280.609	0.831257	5.22993	1.52924
760	283.726	0.82761	5.07987	1.47118
800	286.724	0.824081	4.95271	1.4188
840	289.614	0.820662	4.84283	1.37119
880	292.404	0.817344	4.74621	1.32762
920	295.101	0.814119	4.65998	1.28754
960	297.712	0.810981	4.58203	1.25049
1000	300.243	0.807925	4.51078	1.2161
1040	302.699	0.804945	4.44506	1.18406
1080	305.086	0.802038	4.38397	1.15411
1120	307.407	0.799199	4.32682	1.12603
1160	309.667	0.796425	4.27305	1.09963
1200	311.87	0.793712	4.22223	1.07475

1240	314.017	0.791058	4.17402	1.05125
1280	316.113	0.78846	4.12815	1.02901
1320	318.16	0.785916	4.08437	1.00792
1360	320.161	0.783296	4.04222	0.987078
1400	322.117	0.780923	4.00222	0.968484
1440	324.032	0.778566	3.96378	0.950578
1480	325.907	0.776224	3.92677	0.933313
1520	327.744	0.773897	3.89105	0.916649
1560	329.544	0.771585	3.8565	0.900551
1600	331.31	0.769286	3.82305	0.884985
1640	333.043	0.76722	3.79152	0.871123
1680	334.743	0.765063	3.76056	0.857133
1720	336.413	0.762942	3.73061	0.843685
1760	338.054	0.760855	3.70163	0.83074
1800	339.667	0.758801	3.67356	0.818288
1840	341.252	0.756777	3.64635	0.80628
1880	342.812	0.754785	3.61997	0.794696
1920	344.346	0.752821	3.59438	0.783512
1960	345.856	0.750886	3.56954	0.772707
2000	347.343	0.748978	3.54542	0.76226
2040	348.807	0.747097	3.52198	0.752153
2080	350.249	0.745241	3.4992	0.742366
2120	351.671	0.74341	3.47705	0.732886
2160	353.072	0.741603	3.45551	0.723695
2200	354.453	0.739819	3.43454	0.71478

Tabla 3.5 Línea de transición hielo VII-agua

<i>P</i> MPa	<i>T</i> °K	<i>V</i> cm³/g	<i>α</i> K⁻¹(x10⁻⁴)	<i>B</i> MPa⁻¹(x10⁻⁴)
2216	355	0.739112	3.42631	0.711288
2200	353.722	0.739633	3.4396	0.714572
2600	384.469	0.727168	3.20207	0.643425
3000	412.482	0.715814	3.05507	0.588515
3400	437.541	0.705087	2.94152	0.543441
3800	459.683	0.6949	2.849	0.505785
4200	479.138	0.685164	2.77238	0.47387
4600	496.229	0.675833	2.70844	0.446551
5000	511.296	0.666863	2.65471	0.422929
5400	524.65	0.65827	2.60939	0.402432
5800	536.568	0.650003	2.5708	0.384482
6200	547.273	0.642044	2.53771	0.368675
6600	556.955	0.634373	2.50906	0.354683
7000	565.766	0.626951	2.48396	0.342207
7400	573.835	0.619825	2.46182	0.331116
7800	581.265	0.612907	2.44184	0.32112
8200	588.144	0.606212	2.42352	0.312104
8600	594.542	0.599716	2.40633	0.303915
9000	600.521	0.593406	2.38977	0.296429
9400	606.132	0.587282	2.3734	0.289548
9800	611.419	0.58132	2.35673	0.283158
10200	616.419	0.575515	2.33931	0.277164
10600	621.166	0.569868	2.32072	0.271486

11000	625.684	0.564364	2.30048	0.266027
11400	630	0.559	2.27814	0.260706
11800	634.135	0.553759	2.25321	0.255425
12200	638.109	0.548696	2.2256	0.250166
12600	641.939	0.543751	2.19466	0.244795
13000	645.641	0.53894	2.16021	0.239264
13400	649.229	0.534236	2.12183	0.23348
13800	652.717	0.529767	2.08065	0.227562
14200	656.116	0.525398	2.03554	0.221311
14600	659.439	0.521176	1.98715	0.214774
15000	662.697	0.517085	1.93564	0.207928
15400	665.903	0.513228	1.88298	0.20098
15800	669.066	0.50949	1.82821	0.193775
16200	672.201	0.505912	1.7726	0.186443
16600	675.319	0.50249	1.71677	0.179036
17000	678.435	0.499211	1.6612	0.171597
17400	681.566	0.496053	1.60615	0.164144
17800	684.733	0.493229	1.55619	0.157259
18200	687.963	0.490446	1.5064	0.150306
18600	691.291	0.487809	1.45913	0.143591
19000	694.768	0.485312	1.41461	0.137141
19400	698.48	0.482949	1.37296	0.130975
19800	702.577	0.480717	1.33434	0.125107

Gráficos

Presión VS Coeficiente de Compresibilidad Isotérmica (Hielo Ih- Agua)

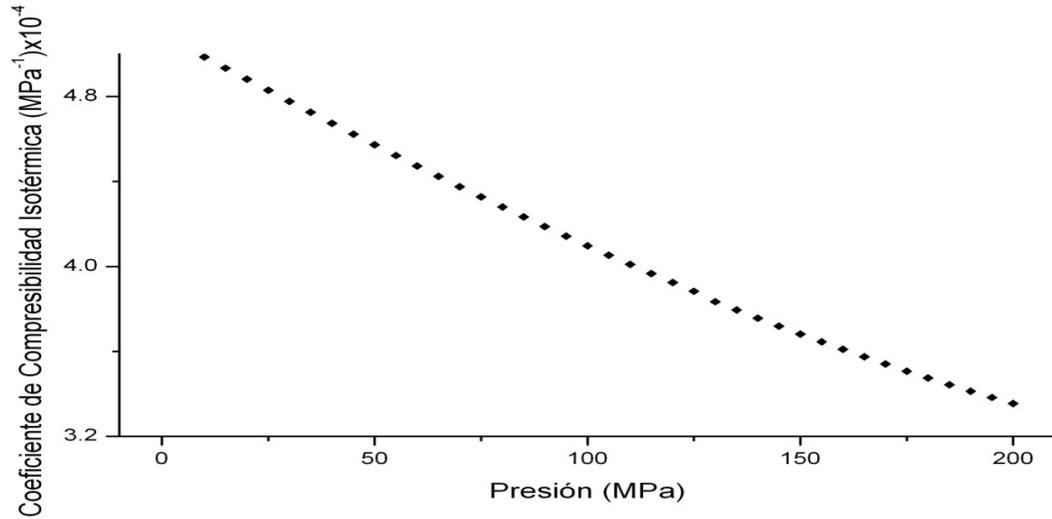


Figura 3.1 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión para el equilibrio Hielo I h –Agua (tabla 3.1)

Presión VS Coeficiente de Compresibilidad Isotérmica (Hielo III-Agua)

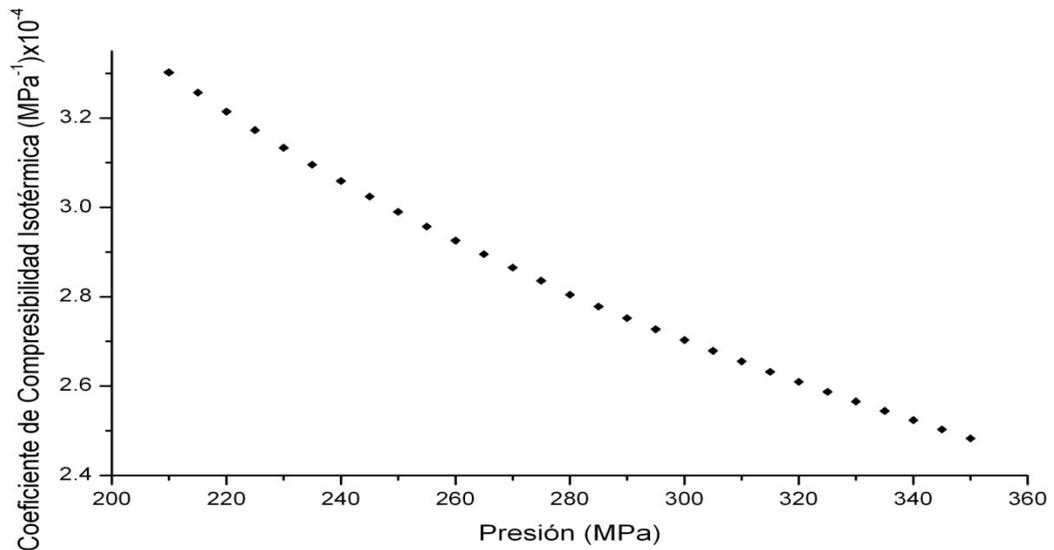


Figura 3.2 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión para el equilibrio Hielo III –Agua (tabla 3.2)

Presión VS Coeficiente de Compresibilidad Isotérmica (Hielo V- Agua)

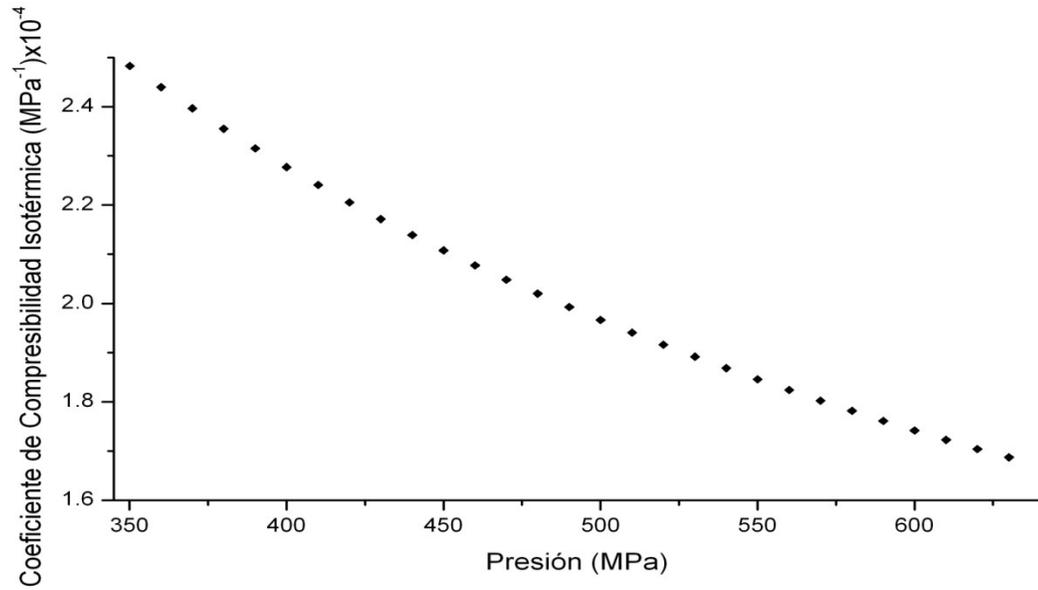


Figura 3.3 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión para el equilibrio Hielo V –Agua (tabla 3.3)

Presión VS Coeficiente de Compresibilidad Isotérmica (Hielo VI-Agua)

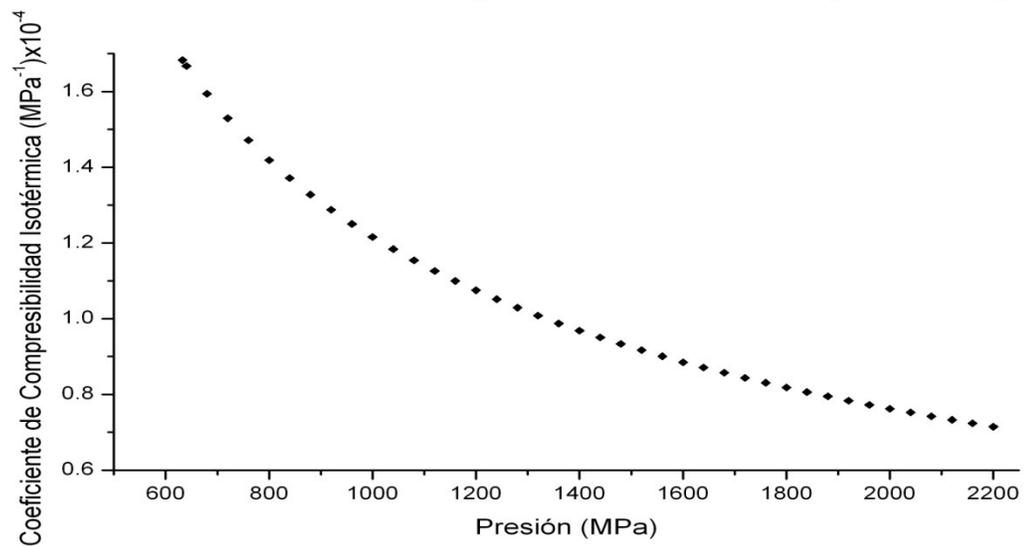


Figura 3.4 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión para el equilibrio Hielo VI –Agua (tabla 3.4)

Presión VS Coeficiente de Compresibilidad Isotérmica (Hielo VII-Agua)

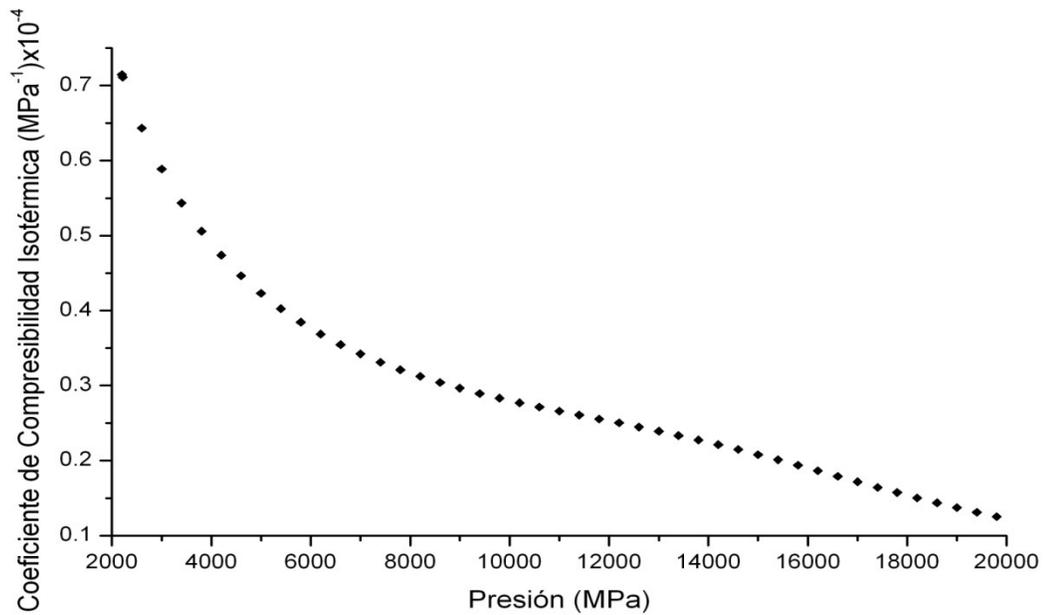


Figura 3.5 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión para el equilibrio Hielo VII –Agua (tabla 3.5)

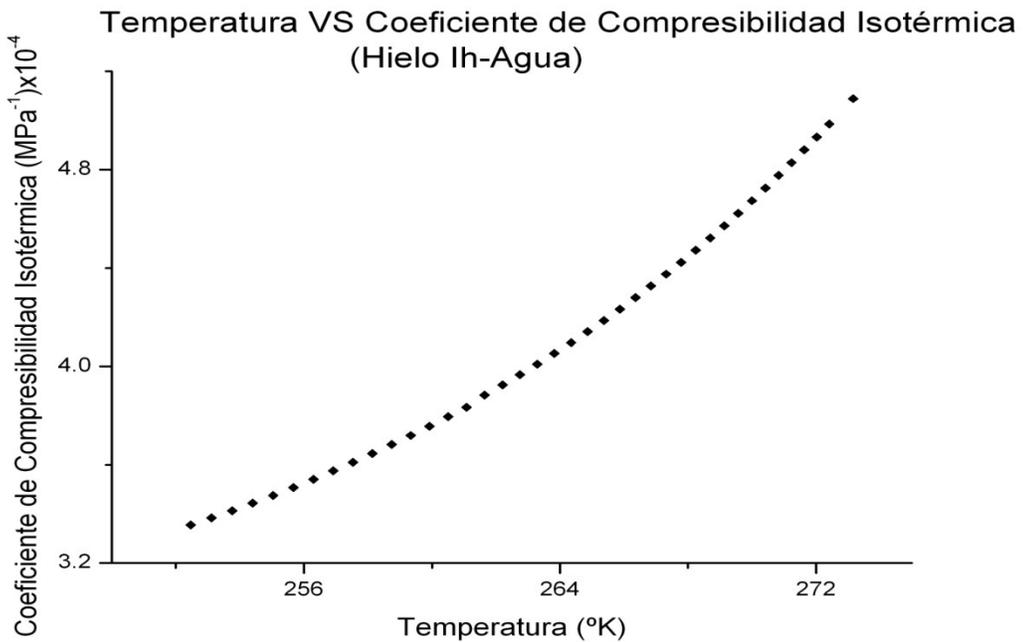


Figura 3.6 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo Ih –Agua (tabla 3.1)

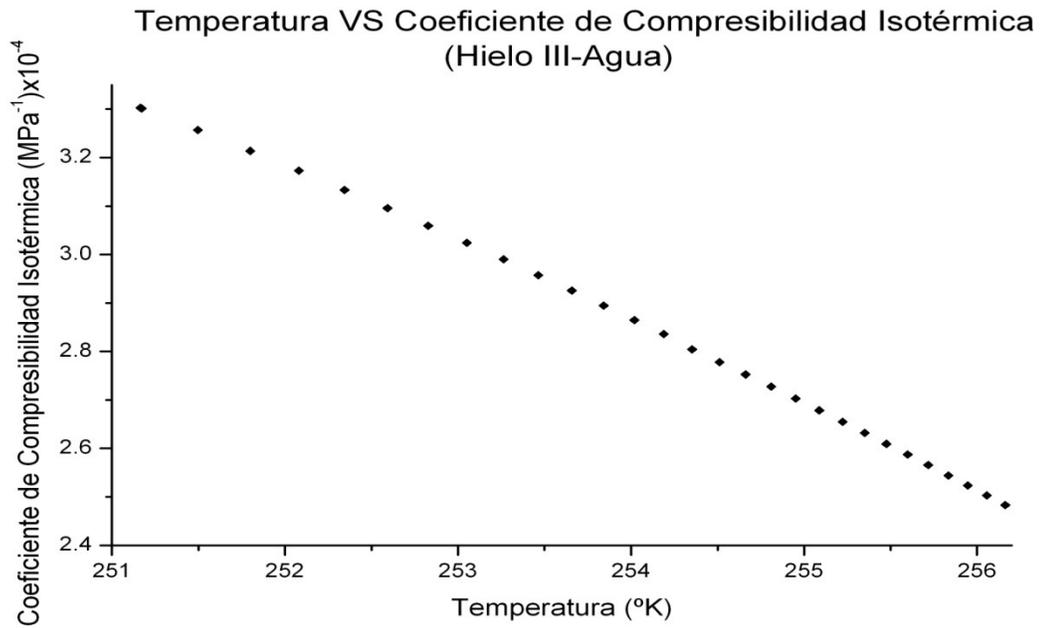


Figura 3.7 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo III –Agua (tabla 3.2)

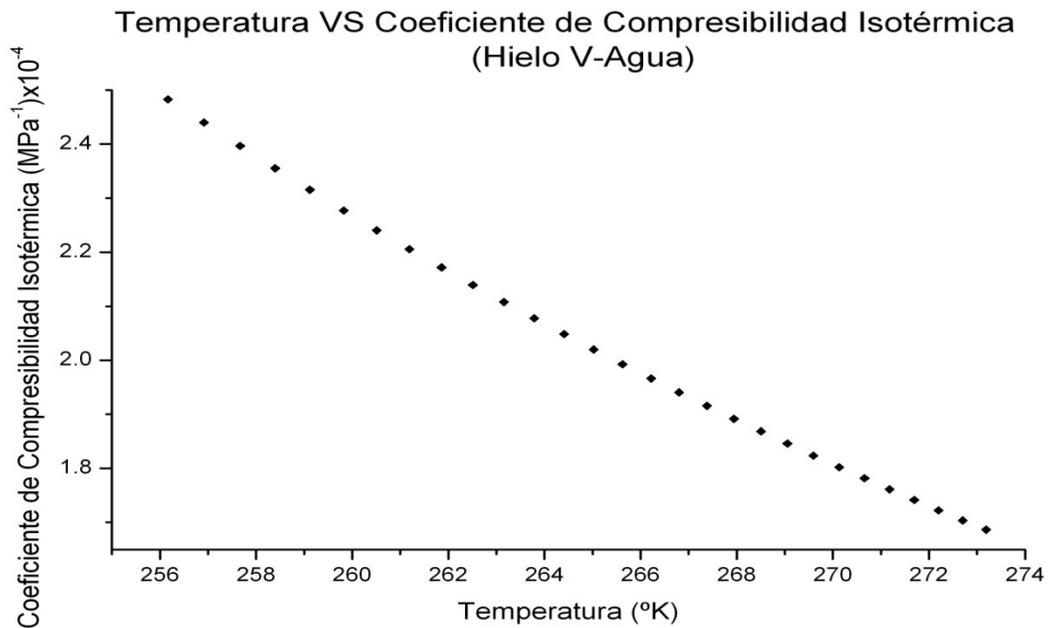


Figura 3.8 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo V –Agua (tabla 3.3)

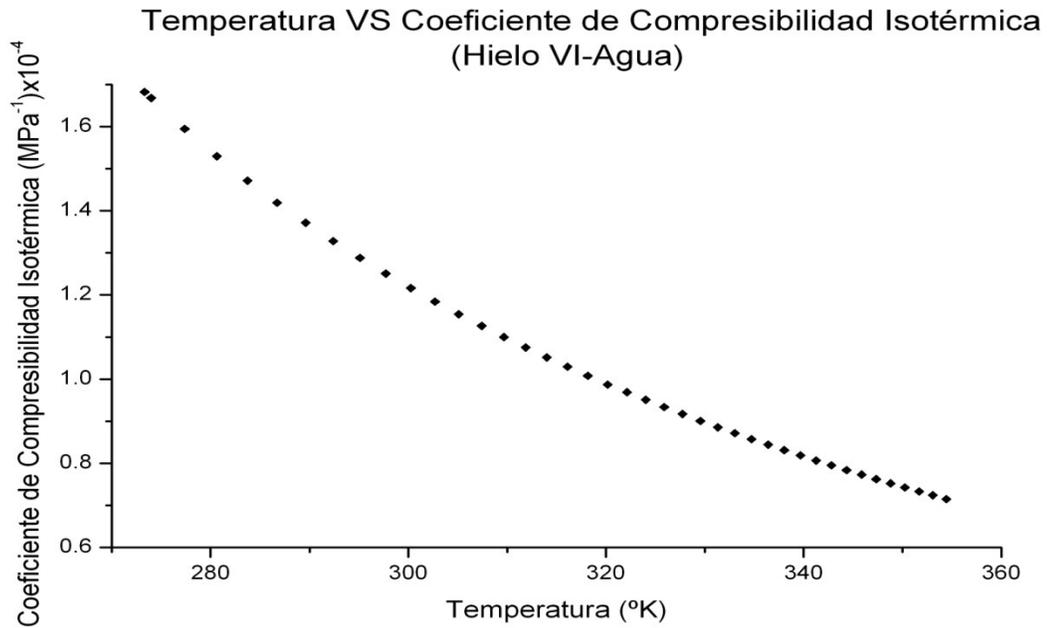


Figura 3.9 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo VI –Agua (tabla 3.4)

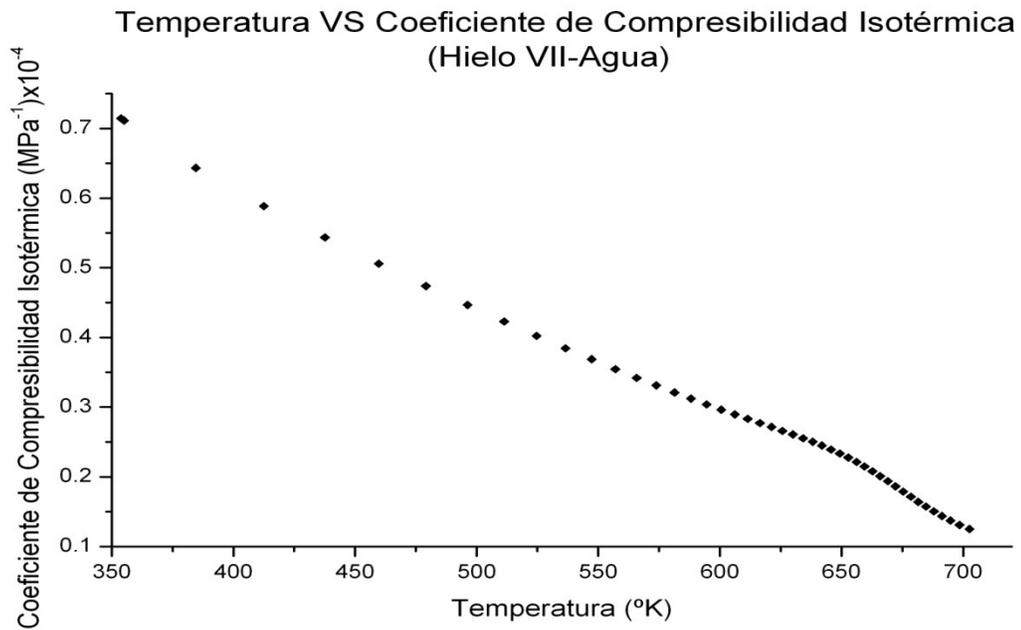


Figura 3.10 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo VII –Agua (tabla 3.5)

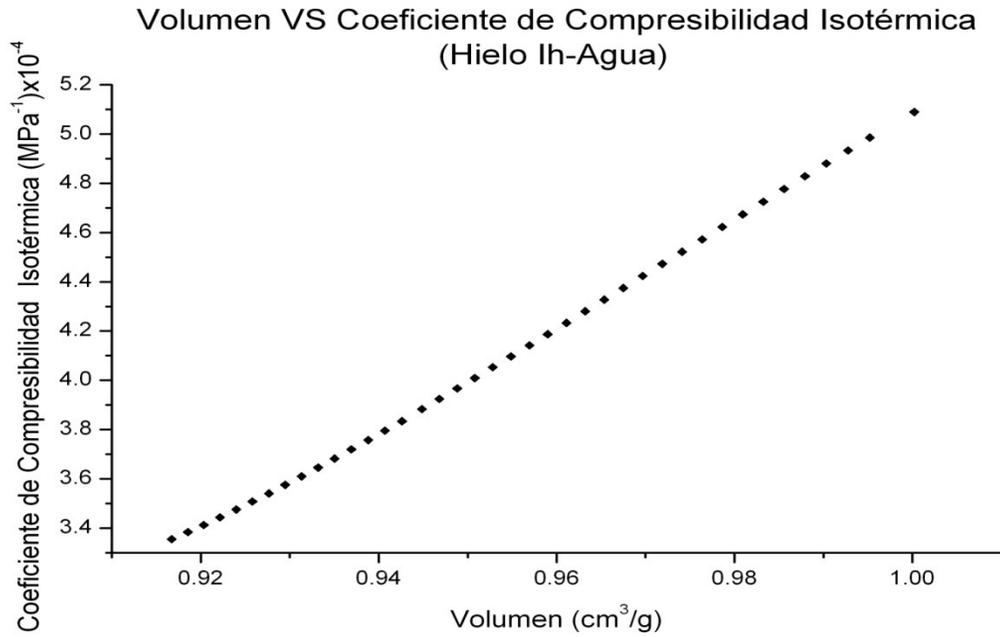


Figura 3.11 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función del volumen (v) para el equilibrio Hielo I h –Agua (tabla 3.1)

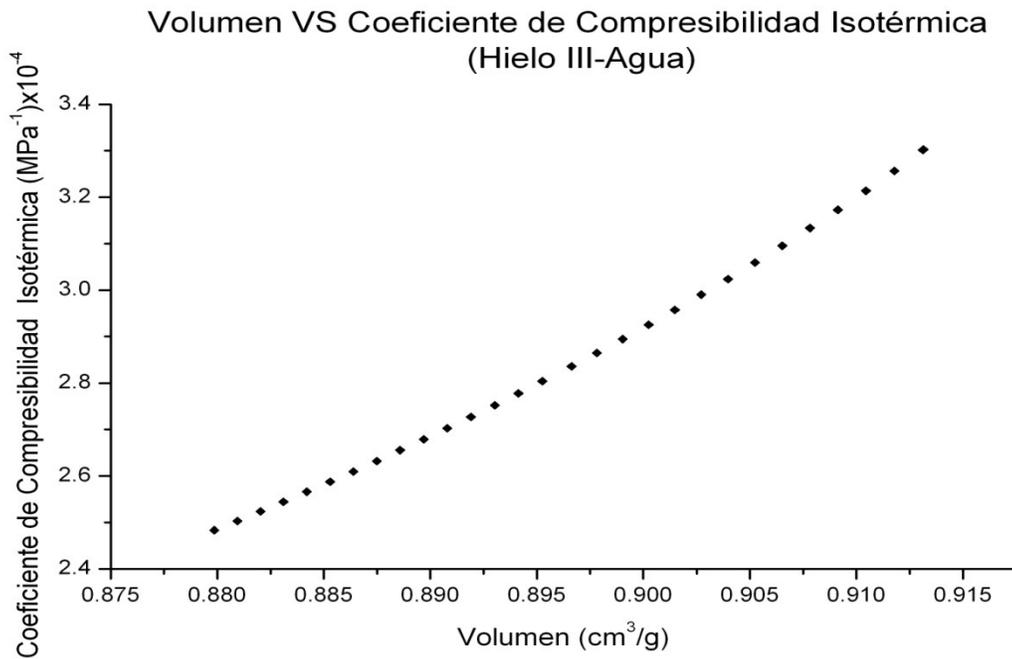


Figura 3.12 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función del volumen (v) para el equilibrio Hielo III –Agua (tabla 3.2)

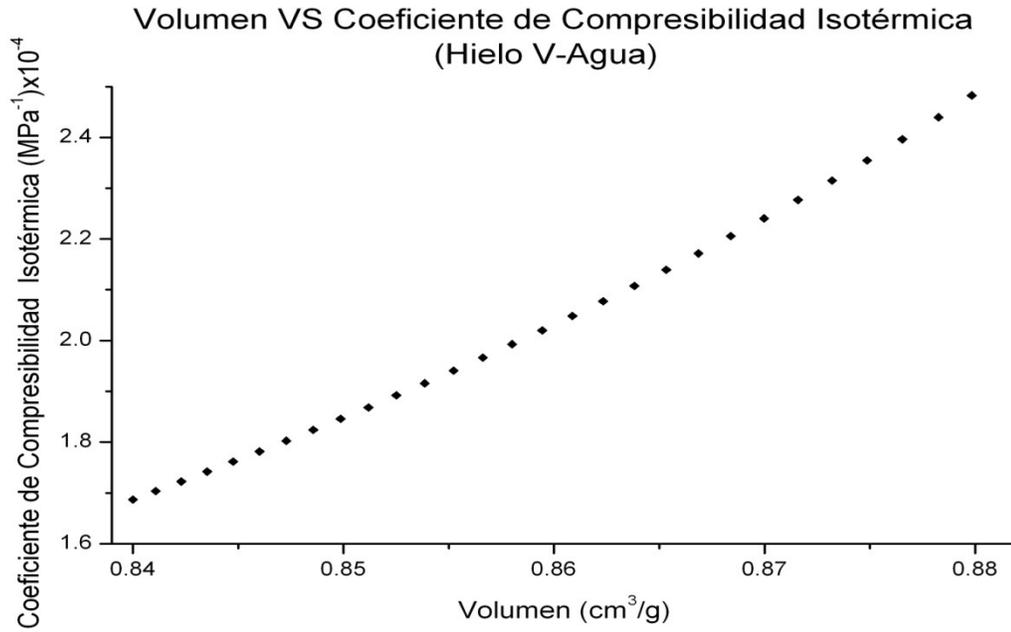


Figura 3.13 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función del volumen (v) para el equilibrio Hielo V –Agua (tabla 3.3)

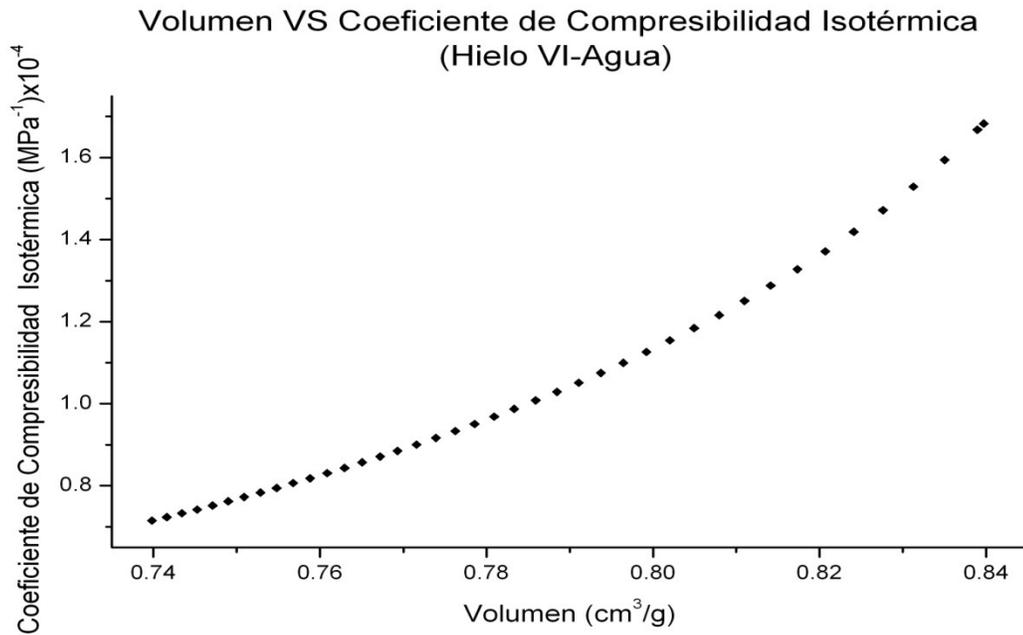


Figura 3.14 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función del volumen (v) para el equilibrio Hielo VI –Agua (tabla 3.4)

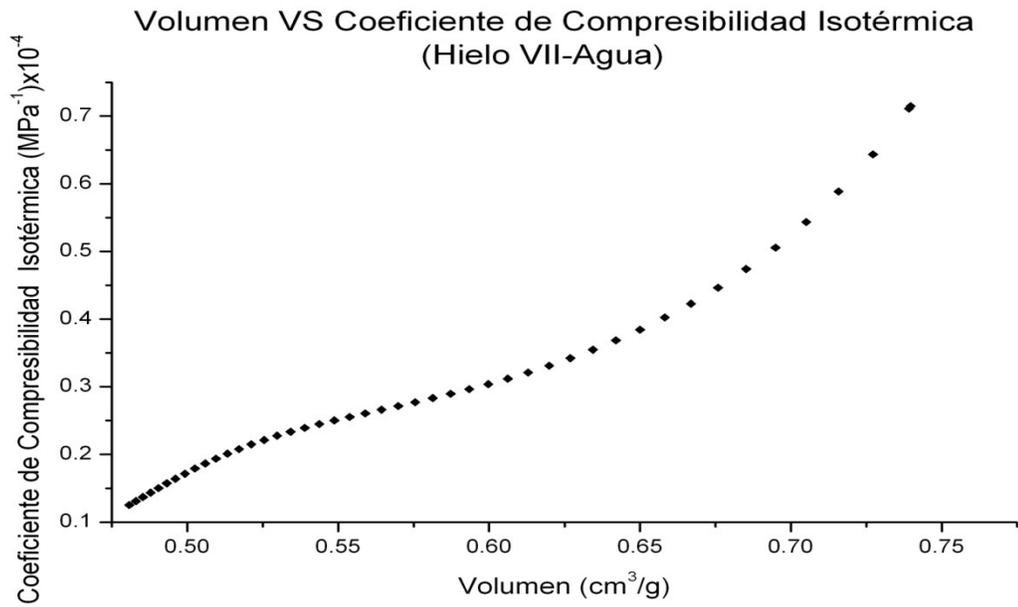


Figura 3.15 Cambio de coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) calculada mediante la formulación de IAPWS-95 en función del volumen (v) para el equilibrio Hielo VII-Agua (tabla 3.5)

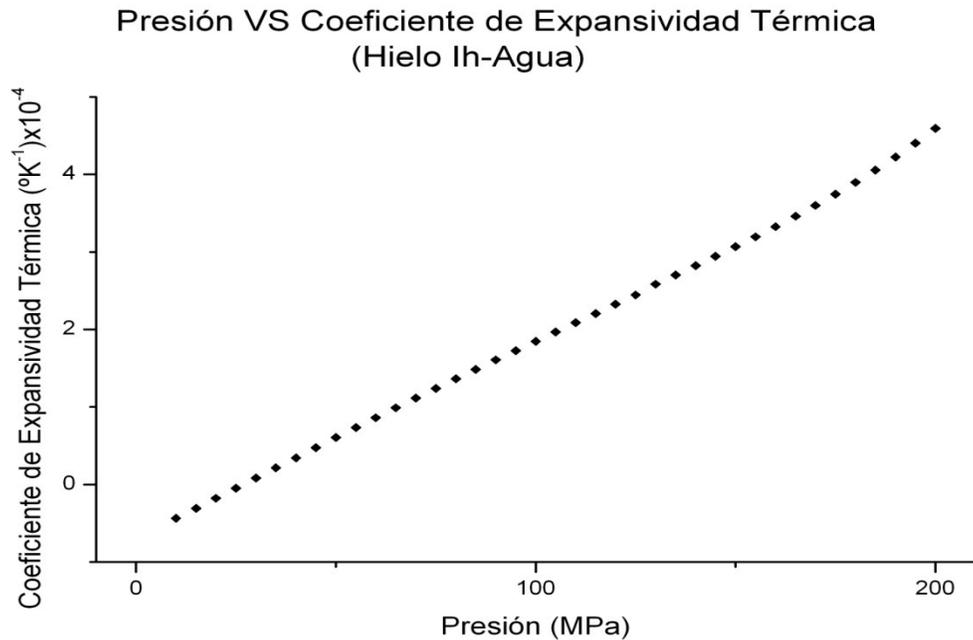


Figura 3.16 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión (P) para el equilibrio Hielo Ih-Agua (tabla 3.1)

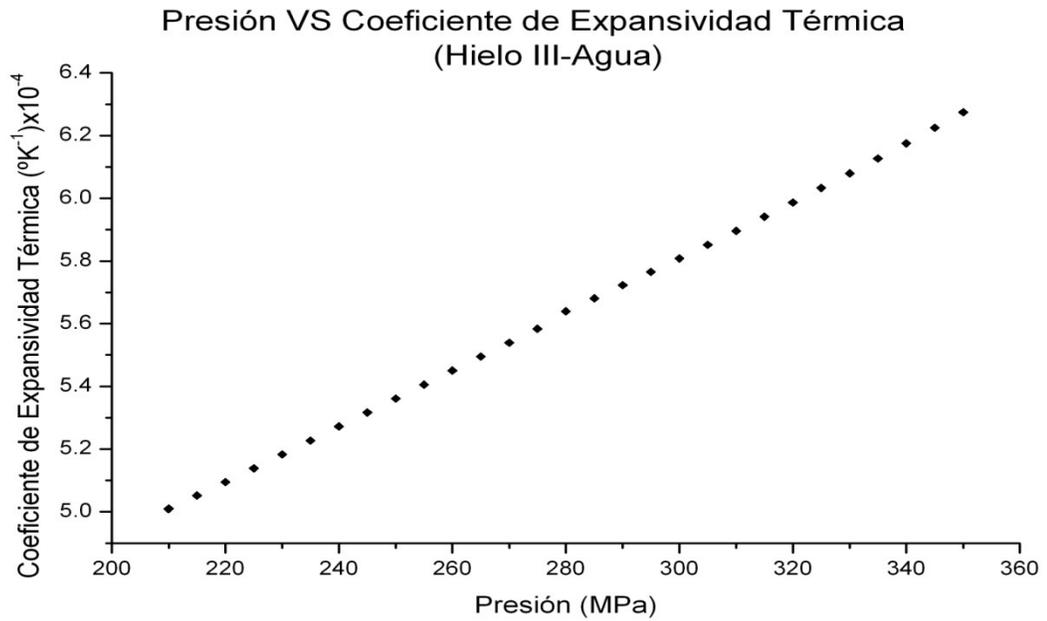


Figura 3.17 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión (P) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.2)

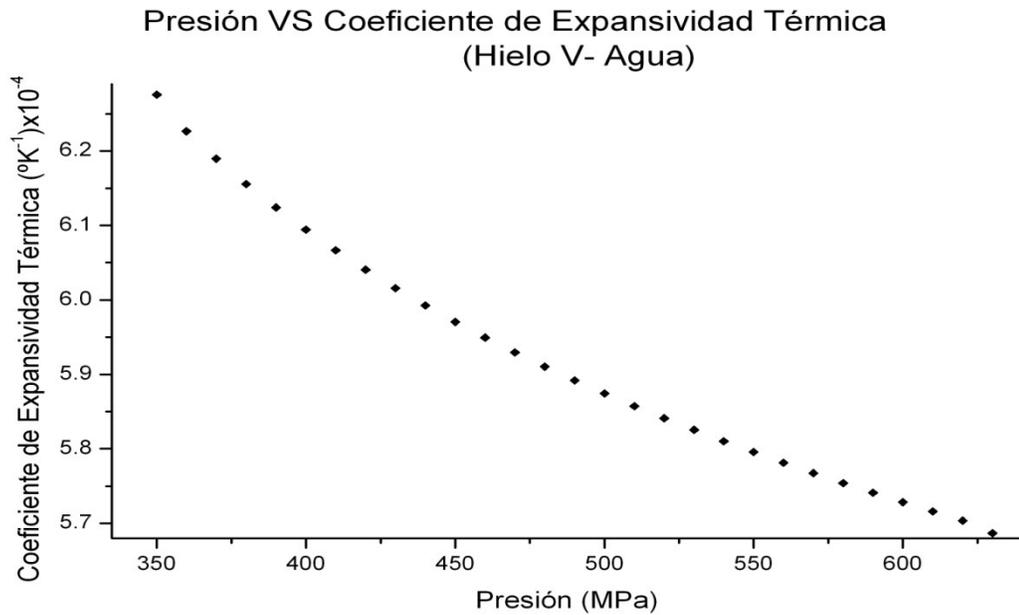


Figura 3.18 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión (P) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.3)

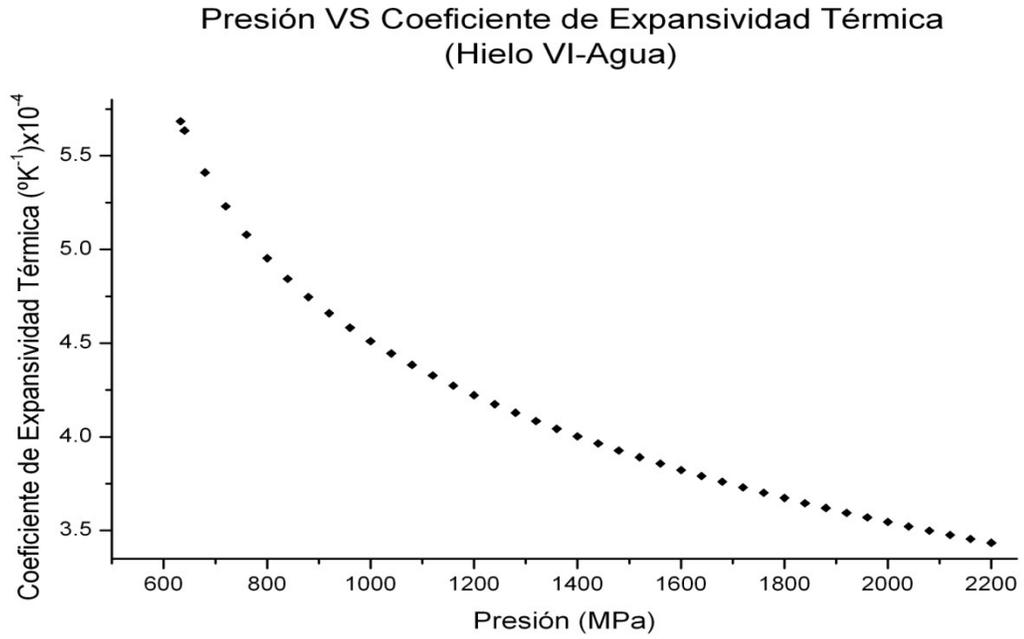


Figura 3.19 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión (P) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.4)

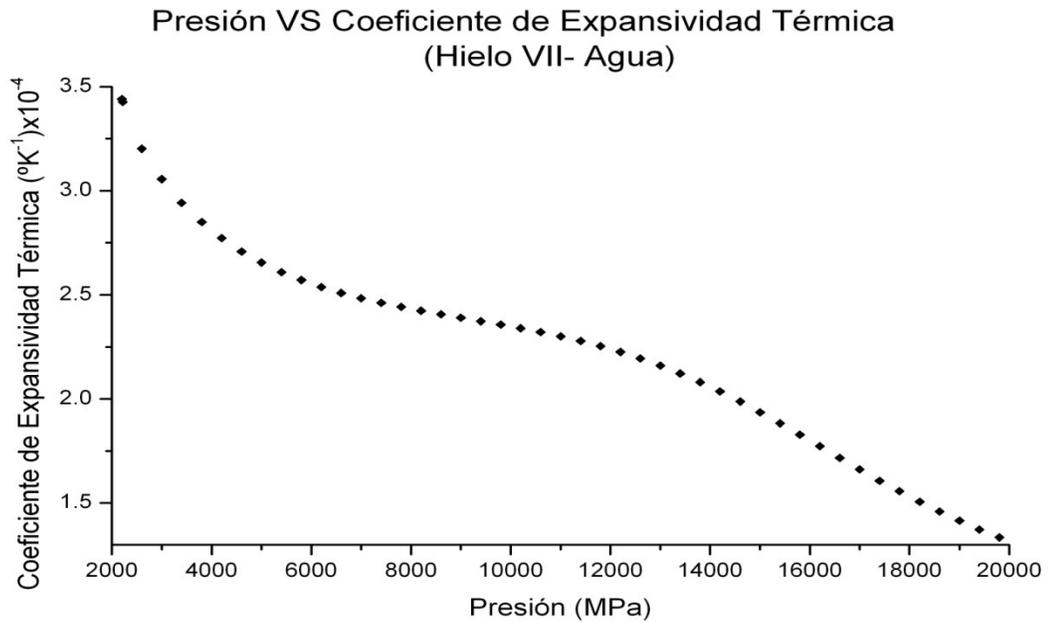


Figura 3.20 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la presión (P) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.5)

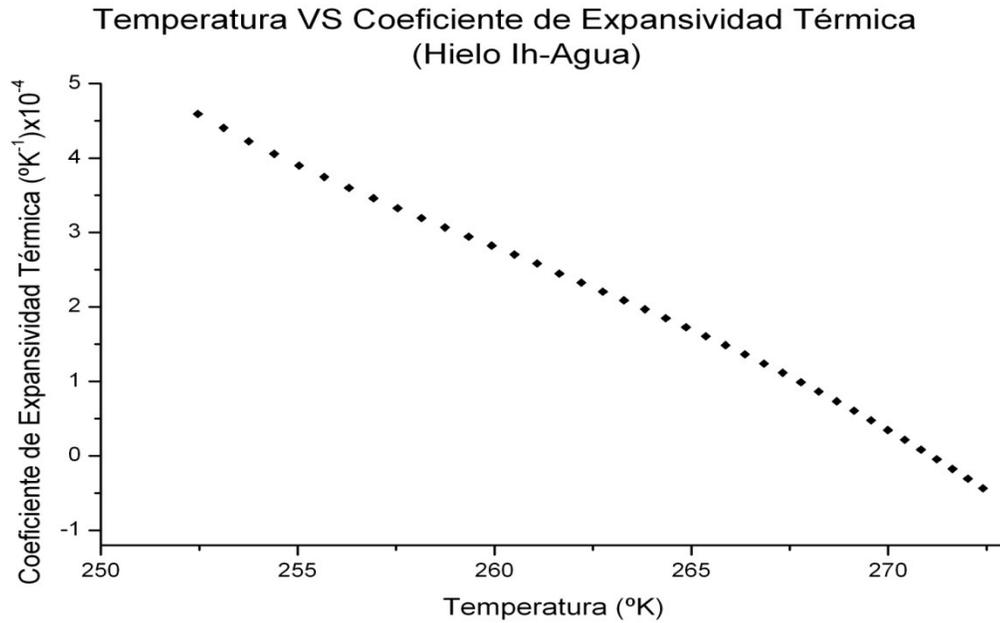


Figura 3.21 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo Ih-Agua (tabla 3.1)

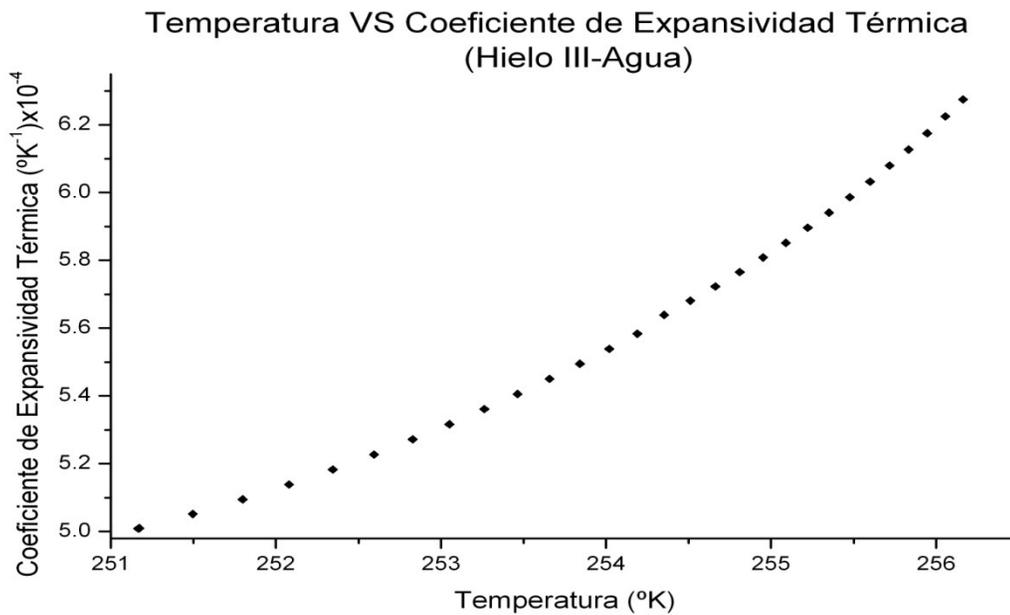


Figura 3.22 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.2)

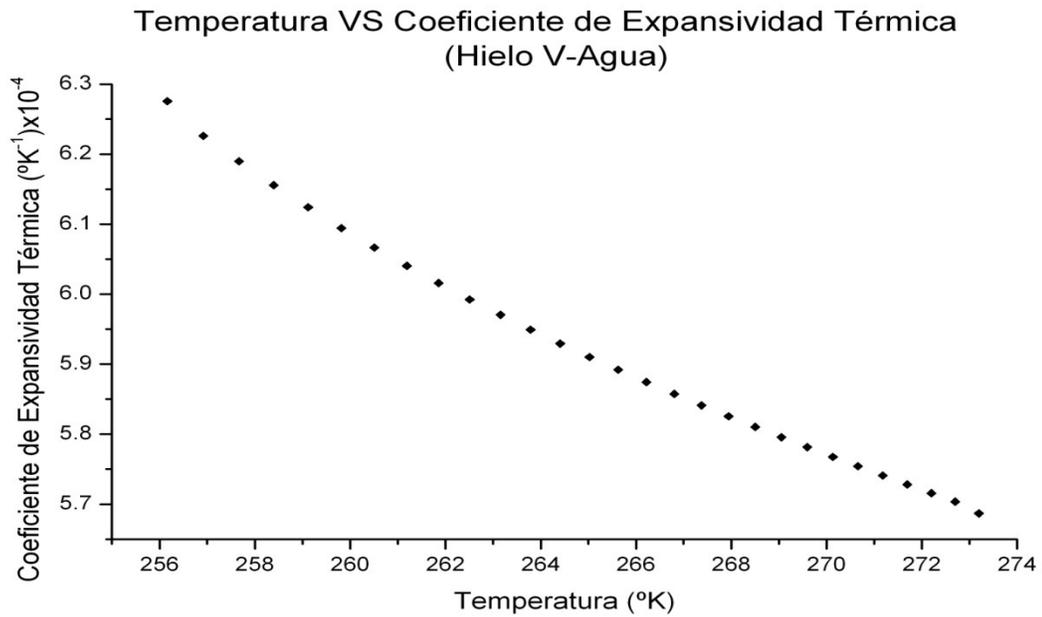


Figura 3.23 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo V-Agua (tabla 3.3)

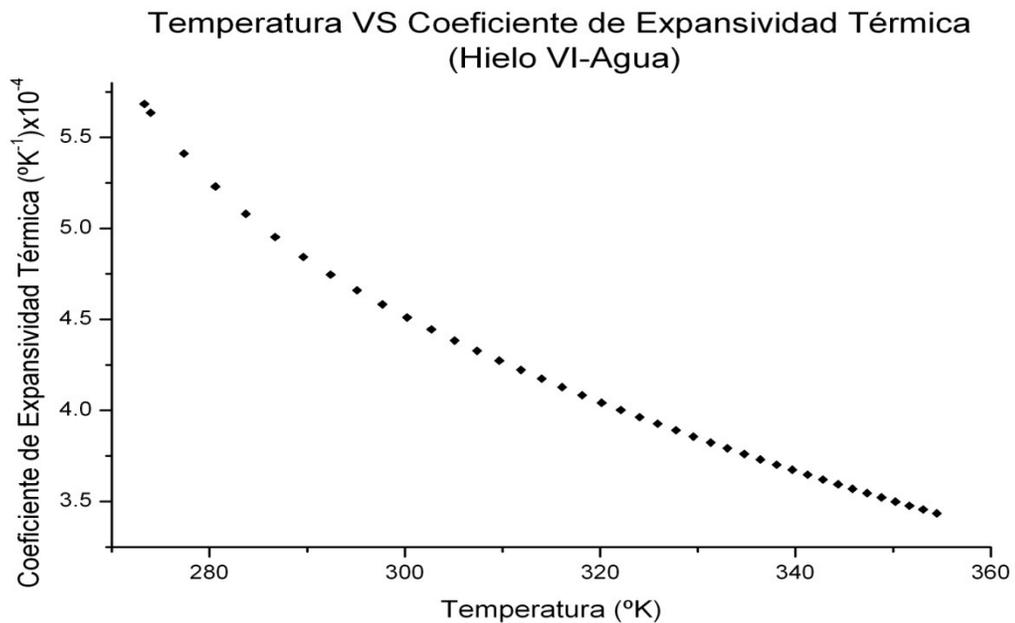


Figura 3.24 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo VI-Agua (tabla 3.4)

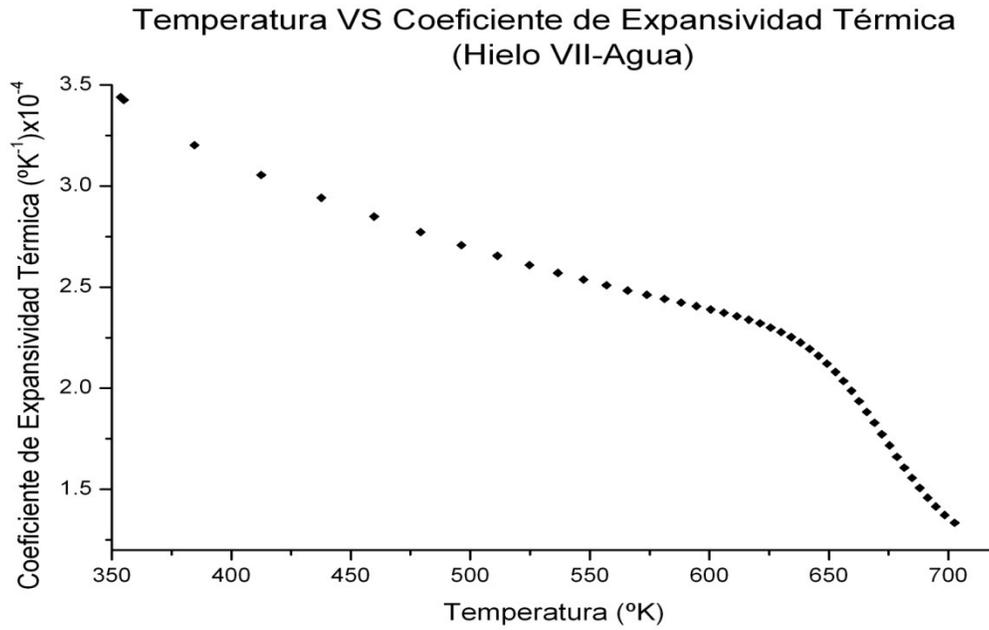


Figura 3.25 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de la Temperatura (T) para el equilibrio Hielo VII-Agua (tabla 3.5)

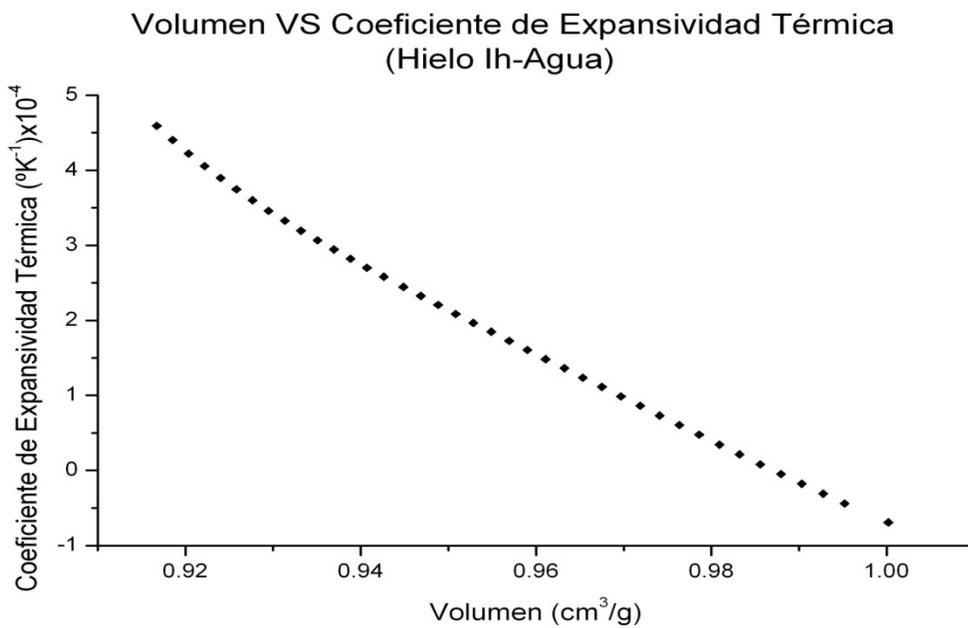


Figura 3.26 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de el Volumen (V) para el equilibrio Hielo Ih-Agua (tabla 3.1)

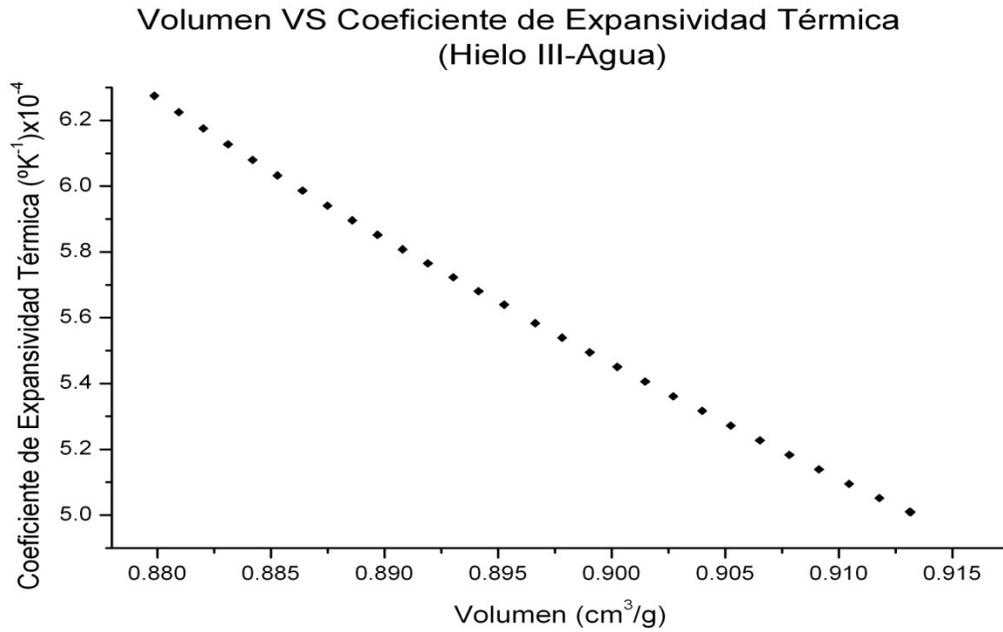


Figura 3.27 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de el Volumen (V) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.2)

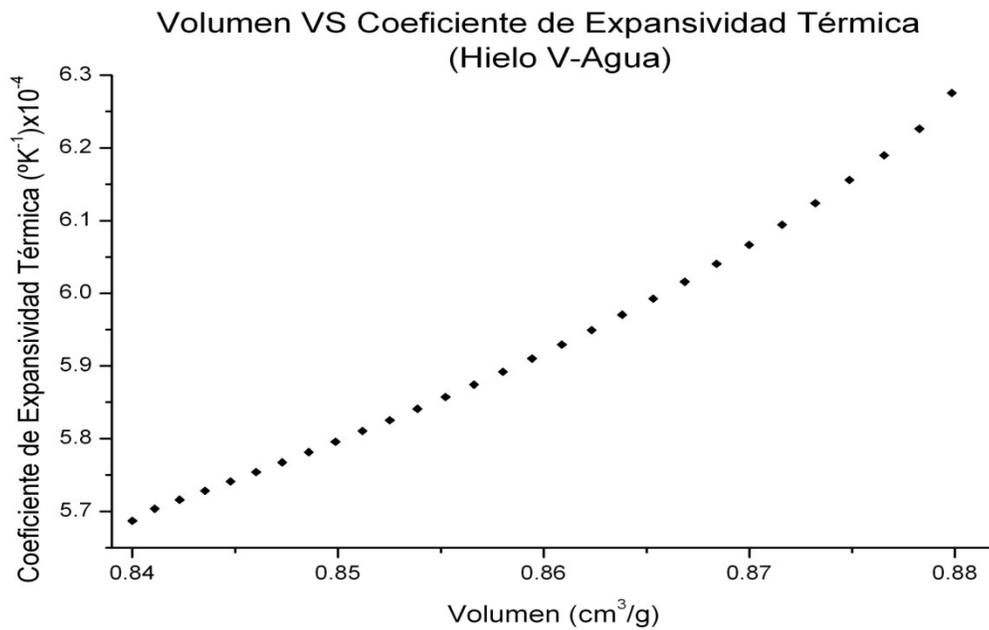


Figura 3.28 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de el Volumen (V) para el equilibrio Hielo III-Agua (tabla 3.3)

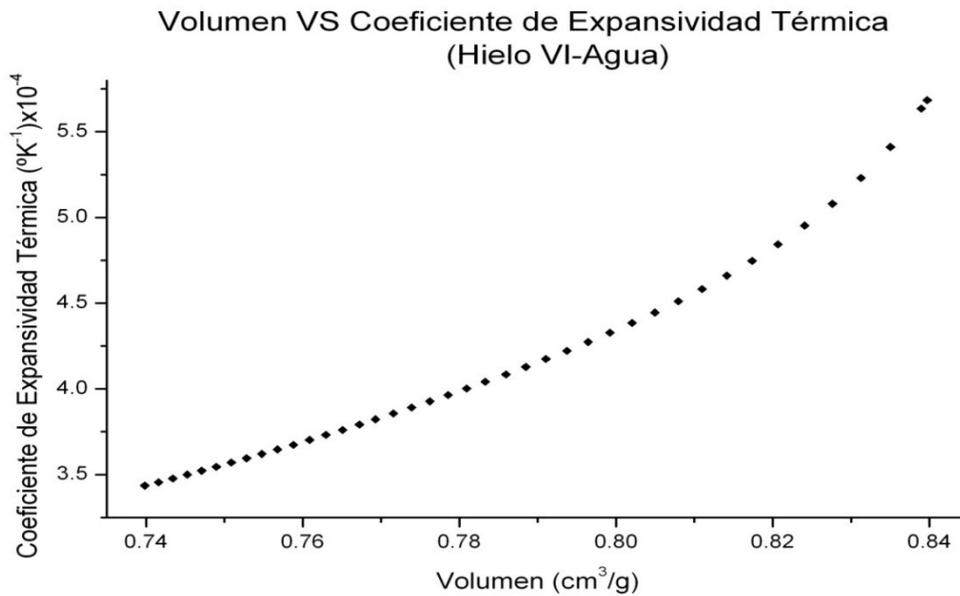


Figura 3.29 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de el Volumen (V) para el equilibrio Hielo VI-Agua (tabla 3.4)

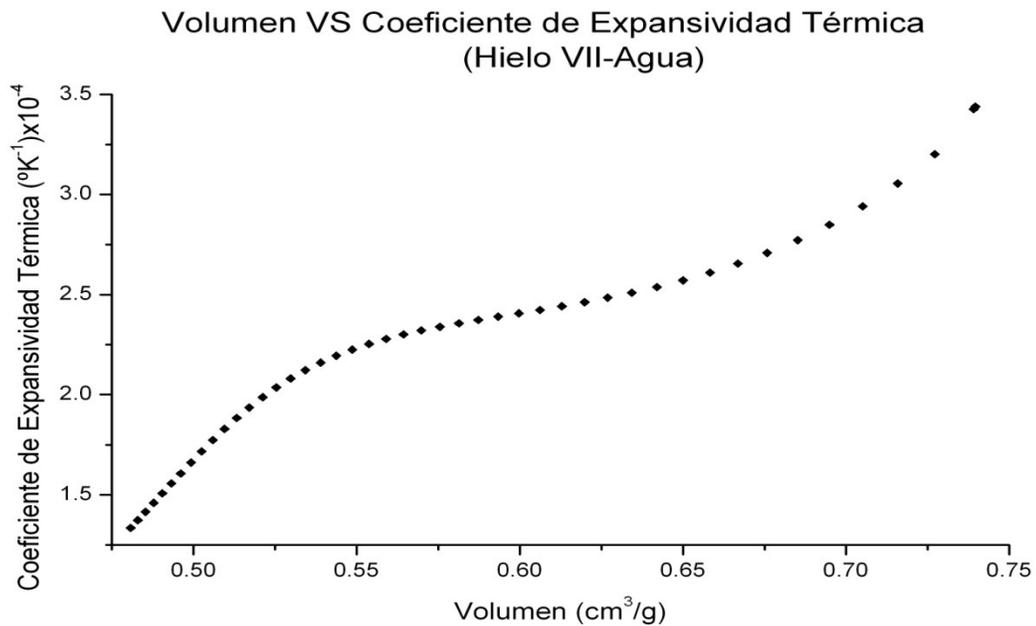


Figura 3.30 Cambio del coeficiente de expansividad térmica (α) calculado mediante la formulación de IAPWS-95 en función de el Volumen (V) para el equilibrio Hielo VII-Agua (tabla 3.5)

Análisis de resultados

A partir de la ecuación de estado del agua en función de Helmholtz, se calcularon las siguientes propiedades:

- Coeficiente de expansividad térmica
- Coeficiente de compresibilidad isotérmica

Como ya se ha mencionado para realizar los cálculos se utilizó un programa especial escrito en lenguaje C++, donde se incluyó la ecuación de 56 coeficientes que cubren por completo la región fluida desde la línea de fusión desde 273 K hasta presiones arriba de 25 000 MPa, y también representan los datos dentro de su exactitud experimental en las regiones “difíciles” bajo 0 °C, sobre la curva de saturación, en la región crítica y a presiones muy altas. Esta ecuación fue construida en el punto crítico con los parámetros internacionalmente recomendados por la International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) [5].

Es importante aclarar que previamente se realizaron los cálculos de densidad para las diferentes coordenadas de Presión- Temperatura estos cálculos se realizaron en base a iteraciones matemáticas conocido como el método de Newton-Raphson como se describe en el capítulo 2

Los resultados de los cálculos en las líneas de transición sólido-líquido del agua se presentan en las tablas anteriores. Una vez obtenidos los resultados para α_T y β_T se grafican en función de presión (P), volumen (V) y temperatura (T) respectivamente.

Los gráficos obtenidos muestran la tendencia del coeficiente de expansividad térmica o de dilatación y del coeficiente de compresibilidad respecto a las variables primarias P - V - T ; Por lo que es de gran ayuda para evaluar su comportamiento ya que la variación de alguna de las variables de estado de un sistema termodinámico influyen en el resto de las variables de estado y los coeficientes térmicos:

$$k = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{coeficiente piezotérmico}$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{coeficiente de compresibilidad}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T \quad \text{coeficiente de expansividad o dilatacion}$$

Los coeficientes térmicos de los sólidos disminuyen al bajar la temperatura lo que indica que se hacen mas rígidos es decir menos compresibles y dilatables a medida que la temperatura desciende (agua-Hielo) figura 3.6, 3.22. No obstante su variación con respecto a la temperatura y presión para sólidos y líquidos es muy reducida en intervalos considerados normalmente por ello en algunas ocasiones se considera constante.

Para el caso contrario cuando los coeficientes térmicos disminuyen al aumentar la temperatura, nos indican que se vuelven menos rígidos o mas compresibles figura 3.3-3.7, 3.10, 3.21, 3.23-3.25. Es por ello que en algunos casos es necesario conocer el valor de las variables P, V, T en las cuales los coeficientes cambian de signo.

Los coeficientes térmicos; coeficiente de expansividad o de dilatación, coeficiente de compresibilidad y el coeficiente piezotérmico son tres coeficientes dependientes de T que se miden experimentalmente y su conocimiento permite determinar la **Ecuación térmica de estado**, saber la variación de una coordenada termodinámica P, V, T en un proceso, calcular el trabajo en un proceso cuasiestático (ya que esta en función del cambio de volumen) etc.

Conclusiones

- ✓ Este trabajo se basa en el análisis de información bibliográfica y hemerográfica para brindar al alumno material de consulta actualizado en conceptos fundamentales de la Termodinámica del agua se realizó con el fin de generar el interés por el estudio de la Fisicoquímica y sus aplicaciones.
- ✓ Podemos decir que la ecuación de estado que mejor explica el comportamiento del agua es la ecuación publicada por Saul y Wagner de 56 coeficientes llamada IAPWS-95, en comparación con la ecuación antecesora llamada IAPWS-84. La IAPWS-95 tiene notorias mejoras como la disminución del número de coeficientes para cubrir de manera más precisa los rangos de temperatura y presión así como un aumento en el número de cifras significativas lo que nos brinda una mayor sensibilidad del método otra ventaja que nos brinda es que maneja un mayor número de fórmulas para calcular propiedades termodinámicas del agua en función de la energía libre de Helmholtz.
- ✓ Se propone una expresión matemática en base a la formulación IAPWS-95 para el cálculo del coeficiente de expansividad térmica (α) y el coeficiente de compresibilidad isotérmica (β), su detallada deducción y por ende su cálculo en el rango de temperatura de 250°K a 702°K.

- ✓ Se presentan los resultados del coeficiente de compresibilidad isotérmica (β) y el coeficiente de expansividad térmica (α) en las tablas del capítulo III de tal manera que sirvan como referencia a alumnos en futuros trabajos, ya que estos datos no están disponibles en la literatura.

- ✓ Es importante mencionar la contribución del granito de arena de este trabajo para el estudio termodinámico del agua, dada la importancia y complejidad de este líquido tan vital y utilizado en prácticamente todos los procesos y por lo anterior motivar a los estudiantes a continuar con las investigaciones.

Referencias

1. Yunus A. çengel, M. A. Bates (2006) Termodinámica 5ta edición, Mac Graw Hill interamericana, México.
2. Smith J. M., H. C. Vanness, MM Abatt (2007) Introducción a la termodinámica en ingeniería química 7 edición, Mac Graw Hill interamericana, México.
3. Levine I. (1985) Fisicoquímica, Mac Graw Hill interamericana, México.
4. A. Saul and W. Wagner (1987), International equations for the saturation properties of ordinary water substance, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 4.
5. W. Wagner, A. Pruß (2002), The IAPWS Formulation 95 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 387-535.
6. W. Wagner, A. Saul, and A. Pruß (1994), International equations for the pressure along the melting and along the sublimation curve of ordinary water substance, J. Phys. Chem. Ref. Data 23, 515
7. A. Saúl and W. Wagner (1989), A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressure up to 25 000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data 18, 1537.
8. V.E. Tchijov and O.V. Nagornov (1990), Thermodynamic properties of ice, water and a mixture of the two at high pressures, J. Appl. Mech. Techn. Phys. 31, 378.
9. <http://www.iapws.org/>
10. Abbott M. M, Vanness H. C. (1991) Termodinámica 2da edición, Mac Graw Hill interamericana, México.
11. H. D. Crockford, S. B. Knight (1979) fundamentos de la Fisicoquímica 2da edición compañía editorial continental, México.
12. K. Wark, D.E. Richards (2001) Termodinámica 6ta edición Mac Graw Hill interamericana, México.
13. Atkins. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México, 1985. Pag.168.
14. P.W. Bridgman (1964). Water in the liquid and five solid forms, under pressure. Collected Experimental Papers, Vol. I. Harvard University press. Cambridge, MA.
15. P.W. Atkins, Química General, Ediciones Omega (1992)
16. V. F. Petrenco and R.W. Whitworth (1999), Physics of ice, Oxford University Press, Oxford.
17. P. V. Hobs (1974), Ice Physics, Oxford University Press
18. N.H. Fletcher (1970), The chemical physics of ice, Cambridge University Press. Cambridge,

19. I. A. Stepanov, calculation of phase transitions in ice which do not obey the Clapeyron equation, Chemical Physics Research Trends, 252, Ed. S. V. Arnold (Nova Science Publ. Inc., Hauppauge, New York, 2007) pp 335-341.
20. V.V. Kechin (1995) Thermodynamically based melting curve equation, J. Phys. Condensed Matter 7, 531.
21. W. Wagner and A. Pruß, J. Phys. Chem. Ref. data 31, 387 (2002)
22. IAPWS release on the values of temperature, pressure, and density of ordinary and Heavy water substances at their respective critical points (September 1992), in physical chemistry of aqueous system : meeting the needs of industry, edited by H. White, Jr et al proceedings of the 12th International conference on properties of water and steam pp. A 101-A 102, begell house, New York, 1995
23. B. N. Taylor W. H. Parker and D. N. Langerberg, Rev Mod. Phys. 41, 375 (1969)
24. G. S. Kell, J. Phys. Chem. Ref. data 6, 1109 (1977)
25. J. R. Cooper, int J. Thermophys. 3, 35 (1982)
26. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
27. W. Benenson, J.W. Harris, H. Stocker, and H. Lutz et al. (2002) Handbook of Physics, Springer-Verlag, , 627.
28. G. S. Kell (1975), Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C, correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1986 temperature scale, J. Chem. And Engineering, data 20. 97-105.
29. Y. Fei, Ho-Kwang Mao and R.J. Hemley (1993), Thermal expansivity, bulk modulus and melting curve of ice H₂O-VII to 20 Gpa, J. Chem. Phys. 99, 5369.
30. G. Cruz León, S. Rodríguez Romo, V. Tchijov, Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II, J. Phys. Chem. Solids, 63, 843 (2002).
31. 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).
32. H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe, A. Saúl, and W. Wagner, New International Sketeton Tables for the thermodynamic properties of ordinary water substance, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 1439 (1988)
33. H. Sato, K. Watanabe, J.M.H. Levett Sengers, J.S. Gallagher, P.G. Hill, J. Straub, and W. Wagner, Sixteen thousand evaluated experimental thermodynamic property data water and steam. J. Phys. Chem. Ref. Data 20, 1023 (1991).
34. Tchijov V., Analysis of the equations-of-state of water in the metastable region at high pressures, J. Chem. Phys. 116, 8631-8632. 2002.

35. O. V. Nagornov, V. E. Chizhov, Thermodynamic properties of ice, water, and the mixture of the two at high pressures, *J. of Appl. Mech. Techn. Phys.*, No. 3, 378 (1990).
 36. V. E. Chizhov, On thermodynamic properties and thermal equations of state of high-pressure ice phases, *Appl. Mech. Techn. Phys.*, 34, 253 (1993).
 37. P.W. Atkins, *Fisicoquímica 3ª Edición*. Addison Wesley Iberoamericana E.U.A.(1991)
 38. V. E. Chizhov, On thermodynamic properties and thermal equations of state of high-pressure ice phases, *Appl. Mech. Techn. Phys.*, 34, 253 (1993).
 39. 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).
 40. 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)
 41. C.A. Jeffery and P.H. Austin, A new analytic equation of state for liquid water, *J. Chem. Phys. Ref. Data* 16, 4 (1987).
 42. V. Tchijov, Analysis of the equation-of-state of water in the metastable region at high pressures, *J. Chem. Phys.* 116, 8632 (2002).
 43. 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).
 44. G. Cruz León, S. Rodríguez Romo, V. Tchijov, Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II, *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 843 (2002).
 45. P.W. Bridgman. *Water in the liquid and five solid forms, under pressure. Collected Experimental Papers, Vol. I*. Harvard University press. Cambridge, MA (1964).
 46. 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).
- R. Spain, *Multiparameter Equations of State*, Springer-Verlag, New York, 2000