

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO DEL AGUA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**Q U Í M I C A**

**PRESENTA**

**MA. DE LA LUZ RENDÓN MENDOZA**

**ASESORA DE TESIS: DRA. GLORIA CRUZ LEÓN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la Dra. Gloria Cruz por toda la ayuda proporcionada para la realización de este trabajo.

Al Dr. Vladimir Tchijov †. Por el software de ecuaciones de estado

A los sinodales encargados de revisar esta tesis I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez, Dr. Rodolfo Gómez Balderas, Dra. Gloria Cruz León, M.C. Graciela Martínez Cruz y M.C. Leticia Zúñiga Gómez.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por los conocimientos que me brindo

## **DEDICATORIAS**

A la fuerza de mi alma, mi madre Emperatriz Mendoza Abarca

A la fortaleza de mi espíritu, mi padre Juan Rendón Villalba

A la luz de mi vida, mi esposo Ricardo

A la razón de mi existencia mi hija Carolina

# INDICE

LISTA DE SIMBOLOS	1
OBJETIVOS	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 1	
PROPIEDADES DE SÓLIDOS REGULARES DEL AGUA	5
1.1 HIELO Ih	12
1.2 HIELO II	14
1.3 HIELO III	16
1.4 HIELO V	19
CAPITULO 2	
TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO – SÓLIDO	22
CAPITULO 3	
ECUACIONES DE ESTADO	31
3.1 HIELO Ih	34
3.2 HIELO II	36
3.3 HIELO III Y V	39
CAPITULO 4	
CÁLCULOS Y RESULTADOS	42
ANÁLISIS DE RESULTADOS	55
CONCLUSIONES	56
BIBLIOGRAFIA	57

## LISTA DE SIMBOLOS

$T$	Temperatura
$P$	Presión
$V$	Volumen Específico
$\rho$	Densidad
$U$	Energía interna específica.
$G$	Energía libre de Gibbs específica
$A$	Energía libre de Helmholtz específica.
$H$	Entalpía específica
$S$	Entropía específica
$\alpha$	Coefficiente de expansión térmica
$\beta$	Compresibilidad isotérmica
$K_{T0}$	Modulo isotérmico
$K'_{T0}$	Derivada del modulo isotérmico con respecto a la presión a temperatura constante
$P_t$	Presión del punto triple Líq-gas-Ih
$T_t$	Temperatura del punto triple Líq-gas-Ih
$P_{i-j-k}$	Presión del punto triple entre las fases $i, j$ y $k$ .
$T_{i-j-k}$	Temperatura del punto triple entre las fases $i, j$ y $k$ .

## **OBJETIVO GENERAL:**

Describir los equilibrios de sólido-sólido del agua, mediante ecuaciones de estado reportadas en la literatura, para conocer el comportamiento termodinámico del sistema

## **OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Conocer las líneas de transición sólido-sólido en coordenadas presión-temperatura
- Conocer las diferentes ecuaciones de estado  $PVT$  de las fases sólidas del agua
- Calcular el  $\Delta H$  para transiciones sólido-sólido del agua

## INTRODUCCIÓN

El agua es una de las sustancias más complejas e interesantes del universo, juega un papel importante en nuestra relación con la naturaleza, ya que el agua es el lugar donde ocurren los procesos biológicos, es el solvente más común y existe en el planeta Tierra tanto en forma sólida, líquida y gaseosa. Además posee un gran número de bien establecidas fases sólidas, comúnmente conocidas como hielos. Si el agua líquida se enfría a presión atmosférica o vapor de agua es enfriado a temperaturas entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $0^{\circ}\text{C}$ , las moléculas de agua se acomodan en posiciones repetitivas formando un sólido cristalino de simetría hexagonal llamado hielo hexagonal, hielo Ih o simplemente hielo. Por otra parte, si el vapor de agua es depositado en una superficie cuya temperatura esta entre  $-130^{\circ}\text{C}$  y  $-80^{\circ}\text{C}$  también se produce un sólido cristalino pero de simetría cúbica, llamado hielo Ic. Variando la temperatura y presión es posible formar nuevos hielos llamados II, III, IV, V, etc. cada uno con su propio arreglo molecular. Aunque nuevos hielos continúan siendo identificados, siendo los más recientemente reportados, los hielos XIII, XIV y XV [1-3].

La mayoría de los hielos, son hielos de alta presión. Las condiciones termodinámicas para la existencia de estos hielos de alta presión existen en varios planetas y sus satélites, del sistema solar [4]. También existe evidencia de transiciones de fases múltiples en experimentos de ondas de choque en hielos. [5-7]. Las propiedades termodinámicas del agua como sustancia son de interés e importancia fundamental en un gran número de aplicaciones tecnológicas y geofísicas [8], tecnología de alimentos a alta presión [9,10], etc. Modelaciones matemáticas y simulaciones computacionales de procesos de equilibrio y de no equilibrio con hielos requieren ecuación de estado y funciones termodinámicas de hielos. En un diagrama de fases  $P$  vs  $T$  el rango comprendido entre  $0-4000\text{ MPa}$  y  $230-500\text{ K}$  es de especial interés ya que este intervalo esta compuesto por el dominio de estabilidad de siete fases, agua líquida, hielo Ih, II, III, V, VI y VII. Ecuaciones de estado y propiedades termodinámicas de los hielos Ih, III, V y VII en el intervalo  $0-1000\text{ MPa}$  y  $233-293\text{ K}$ , han sido investigados en las ref. 11 y 12. Las propiedades termodinámicas y la ecuación de estado  $PVT$  del hielo VII fueron estudiadas en la ref. 13. Actualmente el rango



de estudio de las propiedades del agua y de los diversos hielos se ha extendido al intervalo de presión 0-2100 *MPa* y al rango de temperatura 230-250 *K* [14].

Aunque un gran número de experimentos se han llevado a cabo para establecer las propiedades del agua en un amplio intervalo de temperatura y presión, ésta todavía es objeto de un gran número de investigaciones. Así hemos decidido utilizar la información disponible para calcular propiedades termodinámicas en diferentes transiciones de fases sólido-sólido que sufre el agua.

El presente trabajo exhibe la siguiente estructura. En el capítulo 1 se muestran las propiedades generales del agua como sustancia, además de ciertas propiedades de diversos hielos, posteriormente en el capítulo 2, se exponen las ecuaciones de las líneas de transición entre diversos sólidos regulares. En el capítulo 3 se indican de forma sumamente detallada las ecuaciones de estado *PVT* de los diversos hielos que se estudiaron. En el siguiente capítulo se muestran los fundamentos teóricos que permiten calcular variaciones de la entalpía en una transición de fase sólido-sólido. Posteriormente, en los capítulos 5 y 6 se exhiben los resultados obtenidos y un análisis de estos. Finalmente se exponen las conclusiones.

## CAPITULO 1

### PROPIEDADES DE SÓLIDOS REGULARES DEL AGUA

Ya que el agua es la sustancia mas común para el ser humano, pocas veces reparamos en las características peculiares que presenta, una de ellas, es el alto valor de su capacidad calorífica, ( $1\text{cal} / \text{gK}$ , *aprox*) que es uno de los más elevados entre un gran número de sustancias; cuando se suministra calor a los líquidos en los que no existen puentes de hidrógenos, la velocidad de las moléculas aumenta y por lo tanto la temperatura, en el caso del agua esta energía se usa principalmente para romper la gran cantidad de puentes de hidrógeno que forma el agua, de ahí que se requiere de mayor cantidad de calor para incrementar la temperatura.[36]

Otra propiedad interesante es el calor de vaporización, que es una medida directa de la cantidad de energía requerida para romper las fuerzas atractivas en el seno de un líquido, de tal manera que las moléculas, en forma individual puedan escapar de la fase líquida y pasar a la gaseosa, para el agua el calor de vaporización es muy superior al de muchos otros compuestos similares y que indica el alto grado de interacción de sus moléculas. Es preciso transferir más calor para calentar agua y vaporizarla que para hacer lo mismo con casi cualquier otra sustancia.[36]

Estos puentes de hidrógeno son el resultado de una atracción electrostática y se producen cuando dos átomos cargados se unen mediante uno de hidrógeno. Estos puentes de hidrógeno no son propiamente un enlace químico, sino solamente una fuerza electrostática entre átomos provenientes de compuestos polares. Estos son muy débiles ( $20\text{kJ} / \text{mol}$  *aprox.*), comparado con el enlace covalente ( $420\text{kJ} / \text{mol}$  *aprox.*); Sin embargo como todas las moléculas del agua tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno en un determinado momento, en conjunto representan una gran fuerza. Si el agua no tuviera la capacidad de formar puentes de hidrógeno, seria un gas a temperatura

ambiente. Se considera que en el hielo el 100% de las moléculas establecen puentes de hidrogeno y que en el vapor este porcentaje es cero. En agua líquida aproximadamente del 35 al 47% de las moléculas forman puentes de hidrógeno. [35].

En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades del agua en sus tres estados de agregación.

Propiedades del hielo	Propiedades del agua	Propiedades del vapor
$\rho_{0^{\circ}C,1atm} = 933.8Kg / m^3$	$\rho_{0^{\circ}C,1atm} = 999.843Kg / m^3$ $\rho_{4^{\circ}C,1atm} = 1000Kg / m^3$ $\rho_{100^{\circ}C,1atm} = 958.365Kg / m^3$	$\rho_{100^{\circ}C,1atm} = 0.59759Kg / m^3$
$Cp_{0^{\circ}C,1atm} = 2.0969kJ / KgK$	$Cp_{0^{\circ}C,1atm} = 4.2194kJ / KgK$	$Cp_{100^{\circ}C,1atm} = 2.0754kJ / KgK$
$S_{0^{\circ}C,1atm} = -3.32734kJ / KgK$	$S_{0^{\circ}C,1atm} = 0kJ / KgK$ $S_{100^{\circ}C,1atm} = 1.3069kJ / KgK$	$S_{100^{\circ}C,1atm} = 7.3545kJ / KgK$
$\Delta H_{ebu,1atm} = 2256.477kJ / Kg$ $\Delta H_{fus,1atm} = 2500.92kJ / Kg$		

TABLA 1. Propiedades termodinámicas del agua bajo diferentes condiciones.

En la tabla 1 observamos la alta capacidad calorífica del agua, y el alto valor del calor de fusión que son los más altos de todos los líquidos y sólidos excepto para el  $NH_3$ , así mismo el calor de vaporización del agua es el mas alto de todos los líquidos moleculares.

Esta alta interacción que presentan las moléculas de agua, le da una gran versatilidad para formar diferentes estructuras al variar la temperatura y la presión. En un diagrama de fases se muestra los estados físicos preferidos por la materia a diferentes temperaturas y presiones. El ejemplo más claro de esto es el agua líquida que puede llegar a ser sólida si su temperatura es disminuida por debajo de  $0^{\circ}C$ , o puede llegar a ser gas si su temperatura es incrementada por arriba de  $100^{\circ}C$ , manteniendo la presión a  $1 atm$ .

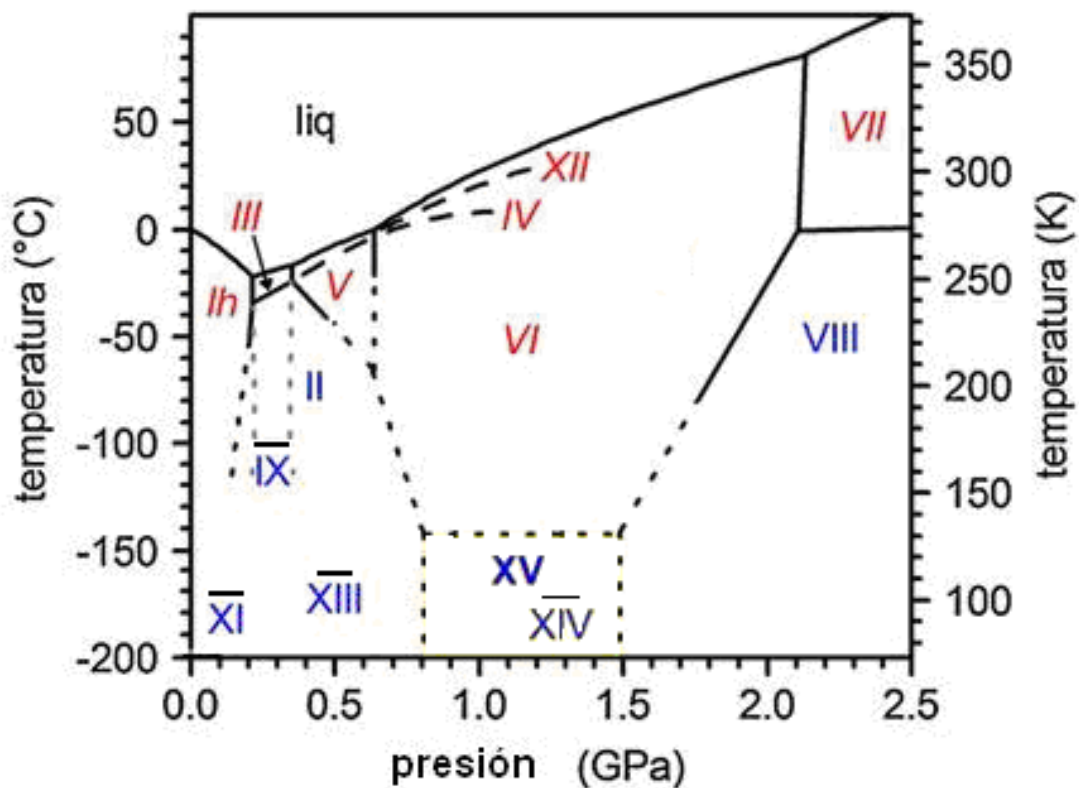
En la figura 1 se muestra el diagrama de fases del agua conocido a la fecha. En este diagrama cada línea da las condiciones donde dos fases coexisten, pero un cambio en la temperatura o la presión causa un cambio abrupto de una fase a otra. Donde tres líneas se juntan es un punto triple. Cuatro líneas no se pueden juntar en un solo punto de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs [17]. Un punto crítico es donde las propiedades de dos fases llegan a ser indistinguibles una de otra.

El diagrama de fases del agua es complejo debido a que el agua forma un gran número de fases sólidas (16 fases conocidas a la fecha), llamadas hielo Ih, Ic, II, III, y así hasta el hielo XV teniendo un cierto número de puntos triples y uno o posiblemente dos puntos críticos. En esta variedad de fases sólidas, algunas de ellas son metaestables. Para entender el concepto de metaestabilidad, diremos que una fase *X* es metaestable con respecto a una fase *Y* a una cierta temperatura y presión, si la energía libre de Gibbs de la fase *X* es mayor a la energía libre de Gibbs de la fase *Y* a esa misma temperatura y presión y si la velocidad de conversión de *X* a *Y* es lo suficientemente lenta para permitir que *X* exista por un periodo de tiempo considerable. [17]

Por ejemplo, se puede subenfriar agua a  $-40^{\circ}\text{C}$  o sobrecalentar agua a  $280^{\circ}\text{C}$  y en ambos casos seguir siendo líquida, siempre y cuando la presión sea de 1 *atm*. También es posible comprimir vapor de agua a  $0^{\circ}\text{C}$  y mantener el estado gaseoso. En los ejemplos antes mencionados, el agua subenfriada, el agua sobrecalentada y el vapor subenfriado, son fases metaestables

En el caso del hielo IV y XII, ambos metaestables son preparados al comprimir hielo Ih a 77K, para formar un sólido amorfo de alta densidad (HDA por sus siglas en inglés) y posteriormente calentar este sólido amorfo a 0.81 *GPa* hasta 195 *K*, si la velocidad de calentamiento es de  $0.4\text{ K min}^{-1}$ , se obtiene hielo IV y si la velocidad de calentamiento es de  $15\text{ K min}^{-1}$ , se obtienen hielo XII, si el ritmo de calentamiento está entre estos dos valores, lo que se obtiene es una mezcla de ambos hielos. [34]. En especial el hielo IV puede existir en el rango de estabilidad de los hielos III, V y VI.

En todas sus estructuras sólidas, las moléculas de agua están enlazadas a otras cuatro moléculas de agua a través de una red de puentes de hidrógenos en una forma tetrahedral como se ilustra en la figura 2.

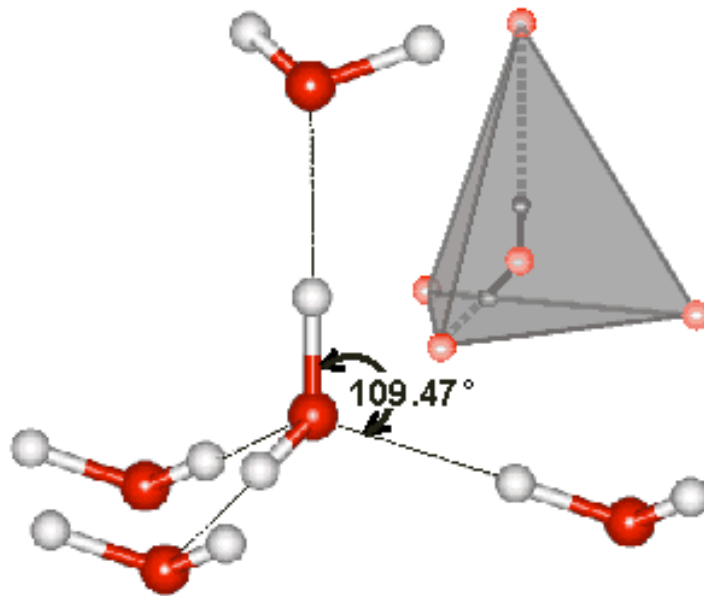


**FIGURA 1.** Diagrama de fases del agua. El hielo X no se muestra ya que este existe a presiones mayores de 100 GPa. El diagrama es sólo esquemático.

La dirección en que cada molécula se enlaza con cada uno de sus cuatro vecinos, puede variar de un arreglo completamente irregular, como en el hielo Ih, a un arreglo completamente regular, como en el hielo II. El primer caso es conocido como una estructura desordenada de protones y el segundo caso como estructura ordenada de protones. Independientemente de la estructura de protones todos los hielos deben cumplir con las reglas del hielo de Bernal-Flower [18] que dicen:

- a) Cada átomo de oxígeno está enlazado a dos átomos de hidrogeno para formar una molécula de agua.
- b) Cada molécula de agua está orientada de tal forma que sus dos átomos de hidrógeno señalen directamente a dos de los cuatro átomos de oxígeno que rodean a la molécula de agua.

- c) La orientación del resto de las moléculas de agua es tal que sólo un átomo de hidrógeno cae entre cada par de átomos de oxígeno.
- d) Todas las configuraciones que satisfagan las tres reglas anteriores son igualmente posibles.



**FIGURA 2.** Estructura tetrahedral de la red de puentes de hidrógeno entre una molécula de agua y sus cuatro vecinos. El ángulo de  $109.47^\circ$  corresponde a un perfecto arreglo tetrahedral.

A la fecha se han identificado experimentalmente siete hielos con estructura de protones ordenados y ocho hielos con estructura de protones desordenadas. La estructura faltante que no se muestra en la figura 1, corresponde al hielo X que es conocido como el hielo iónico, ya que los átomos de hidrógeno no están propiamente ligados a un solo átomo de oxígeno. Un resumen de estas propiedades se muestra en la tabla 2.

Si observamos con detalle la figura 1, notamos que cuando la temperatura tiende a cero, las fases existentes corresponden a fases de hielos ordenadas, lo cual está de acuerdo con la

tercera ley de la termodinámica, ya que para que la entropía tienda a cero cuando la temperatura tienda a cero se requiere de una estructura ordenada, por eso podemos decir que a las presiones que se pueden alcanzar hoy en día, el diagrama de fases del agua esta completo.

Estructura de Protones		Celda Unitaria	Moléculas por celda
Ordenados	Desordenados		
Hielo XI (estable)	Hielo Ih (estable)	Hexagonal	4
	Hielo Ic (metaestable)	Cúbica	4
Hielo II (estable)		Rombohedral	12
Hielo IX (metaestable)	Hielo III (estable)	Tetragonal	12
	Hielo IV (metaestable)	Rombohedral	16
Hielo XIII (¿?)	Hielo V (estable)	Monoclínica	28
Hielo XV (estable)	Hielo VI (estable)	Tetragonal	10
	Hielo VII (estable)	Cúbica	2
Hielo VIII (estable)		Tetragonal	8
Hielo XIV (¿?)	Hielo XII (metaestable)	Tetragonal	12

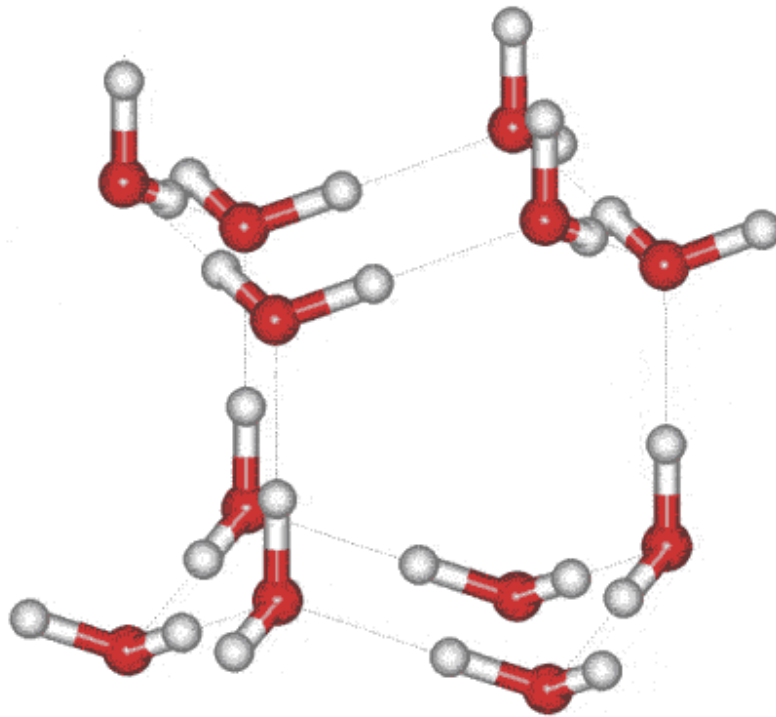
**TABLA 2.** Características estructurales de de los hielos.

A pesar de la considerable cantidad de trabajo reportado en la literatura referente a los diferentes sólidos, el completo conocimiento de la termodinámica del agua es aun una tarea por completar. Debido a que la información disponible de cada hielo es limitada, este trabajo se centrará en las siguientes transiciones sólido-sólido, Ih-II, Ih-III, II-III, II-V y III-V. Por lo que solo es necesario conocer las propiedades de los hielos Ih, II, III, y V.



## 1.1 HIELO Ih

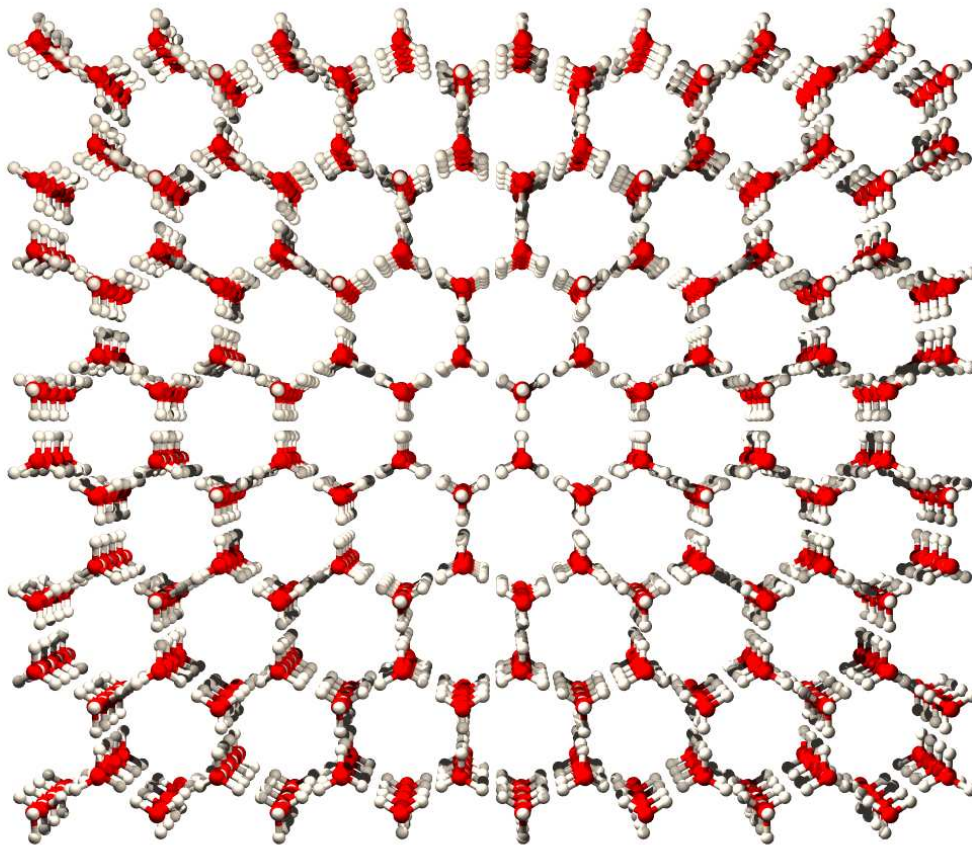
El hielo Ih o simplemente hielo es la forma más común del agua sólida, su rango de estabilidad va de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  y presiones de hasta 200MPa. El término Ih proviene de la estructura hexagonal que presenta. El porque de la palabra hexagonal proviene del arreglo en forma de hexágonos que presenta su estructura molecular, en la figura 3 se observa el arreglo molecular del hielo Ih.



**FIGURA 3.** Estructura molecular del hielo Ih. Las líneas punteadas representan puentes de hidrógeno.

Estrictamente hablando esta figura no es el hielo Ih, ya que este debe presentar una estructura de protones desordenada y en una figura con tan pocas moléculas de agua, no se puede hablar de un desorden de protones. En la figura 4 se muestra un arreglo con más moléculas de agua donde se puede apreciar el arreglo desordenado de los protones.

La estructura tridimensional tan ordenada del hielo evita que las moléculas se acerquen entre ellas dando como resultado una estructura hueca del hielo que al compararla con la del líquido explica el porque la densidad de este hielo es menor que la del agua. Cuando el hielo se funde algunas moléculas tienen suficiente energía cinética para liberarse de los puentes de hidrógeno. Estas moléculas al liberarse quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional dando como resultado más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en hielo, ya que la densidad del hielo es menor que la del agua, con más calentamiento más moléculas del hielo se liberan, de modo que la densidad del agua se incrementa justo por arriba de la temperatura de fusión.



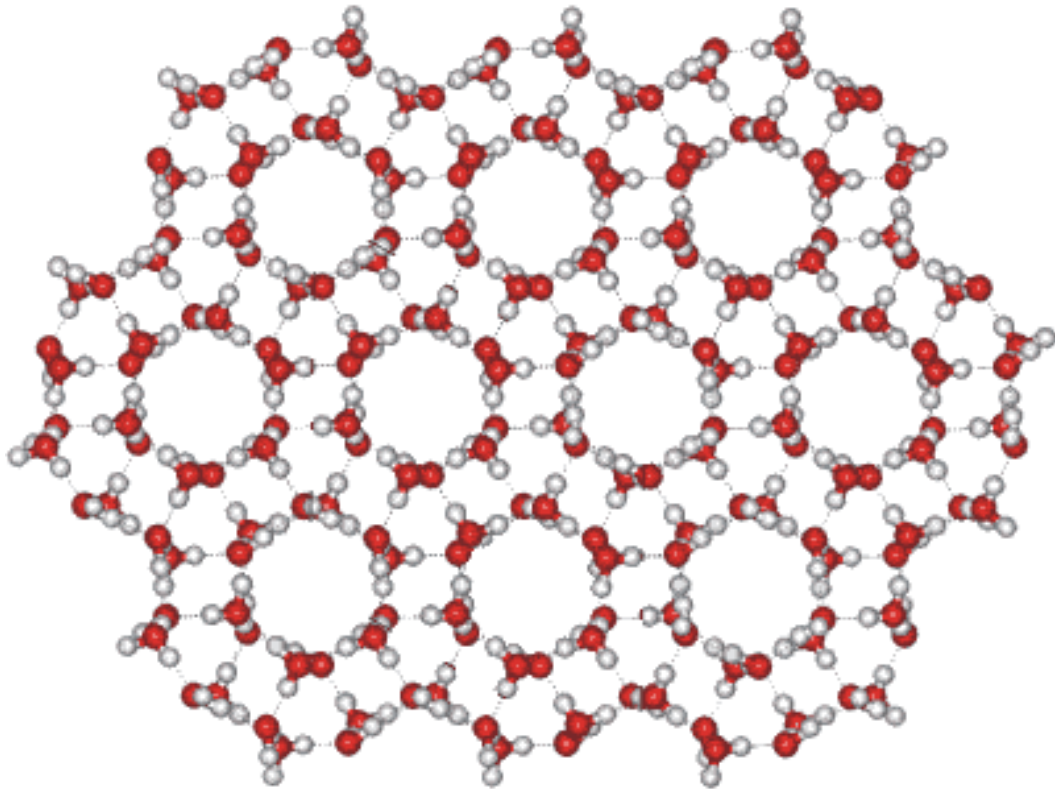
**FIGURA 4.** Estructura molecular del hielo Ih con arreglo desordenado de protones.

## 1.2 HIELO II

El hielo II es un hielo de alta presión, fue identificado por Bridgman a principios del siglo pasado al enfriar una muestra de agua a baja presión a  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y posteriormente incrementar la presión hasta 3000 atm. La estructura del hielo II fue determinada por Kamb en Ref 16.

Su celda unitaria es rombohedral consistiendo de 12 moléculas de agua, con una estructura de protones ordenada, y su densidad es de aproximadamente 1.17 g/ml. En este hielo el ángulo HOH de las moléculas de agua es de  $104.6^{\circ}$ , en comparación con el hielo I que es de  $109.5^{\circ}$ . La estructura del hielo II se muestra en la figura 5.

En un diagrama P vs T, el hielo II existe por arriba del hielo I a temperaturas menores de 240 K aproximadamente. A la derecha del hielo II existe el hielo III y por arriba de estos dos existe el hielo V. La versión desordenada del hielo II no ha sido identificada [15]

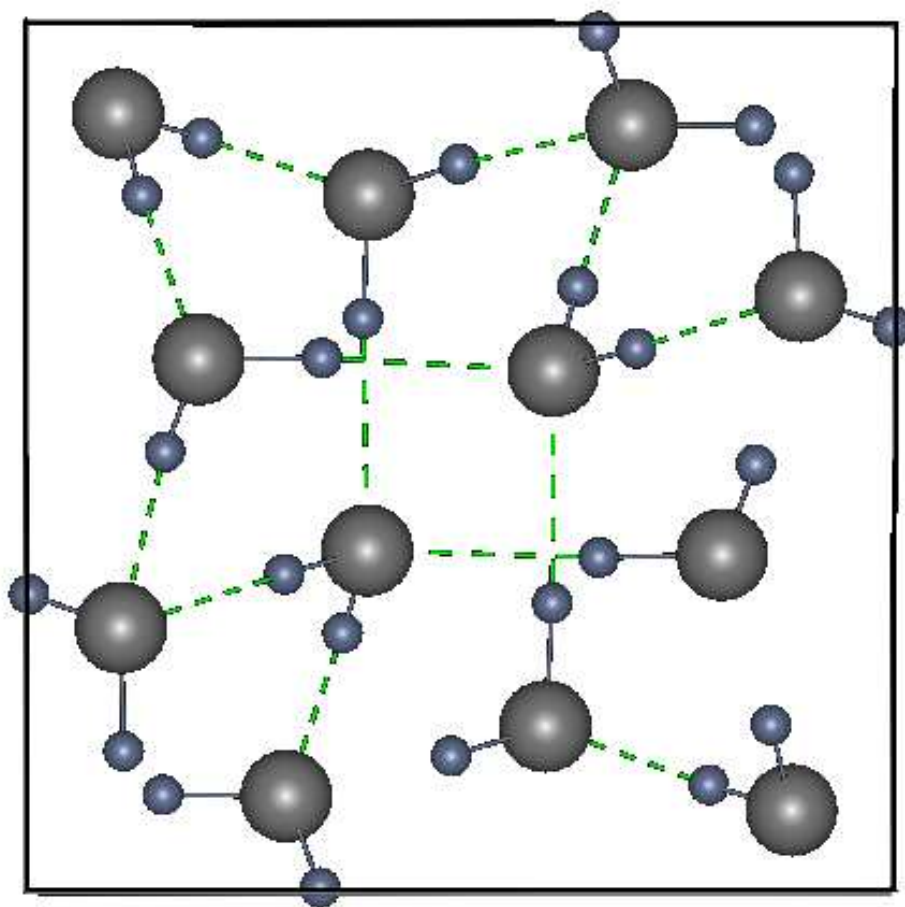


**FIGURA 5.** Estructura molecular del hielo II. Las líneas punteadas representan puentes de hidrógeno.

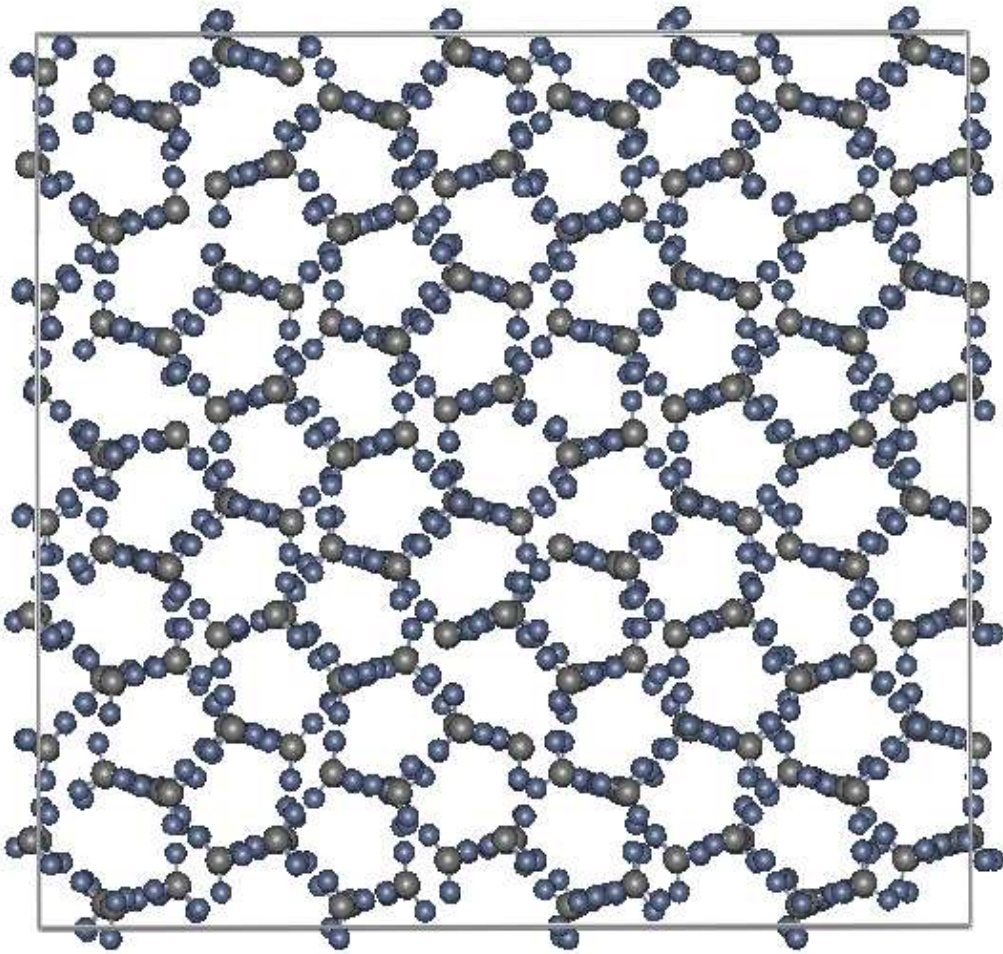
### 1.3 HIELO III

El hielo III es termodinámicamente estable entre 240 y 260 K y entre 2.2 y 3.4 kbar aproximadamente. Su estructura esta basada en una celda tetragonal con 12 moléculas y arreglo de protones desordenado y una densidad aproximada a 1.285 g/ml. De acuerdo a las reglas del hielo cada oxígeno presenta un conjunto de 6 ángulos con sus vecinos, la estructura del hielo III es tal que las moléculas de agua solo exhiben dos de los seis ángulos posibles [19]. La celda unitaria del hielo III con un arreglo de protones válido de acuerdo a las reglas del hielo, se muestra en la figura 6. Hasta los trabajos de C. Lobban, J. L. Finney y W. F. Khus [20], se pensaba que la orientación de las moléculas de agua era completamente aleatoria, sin embargo estos autores realizaron cuidadosas mediciones de la estructura del hielo III y demostraron que el hielo III es parcialmente desordenado. En la figura 7 se muestra la estructura de protones desordenada del hielo III.

En la referencia 20, el hielo III fue preparado al presurizar hielo Ih a 2.8 Kbar a 200K, Esto resulto en la transición Ih-II, El hielo II resultante fue entonces calentado manteniendo la presión a 2.8Kbar, entonces la transición II-III ocurrió entre 240 y 250 K. la versión ordenada del hielo III es el Hielo IX.



**FIGURA 6.** Celda unitaria del hielo III. Las líneas punteadas representan puentes de hidrogeno.



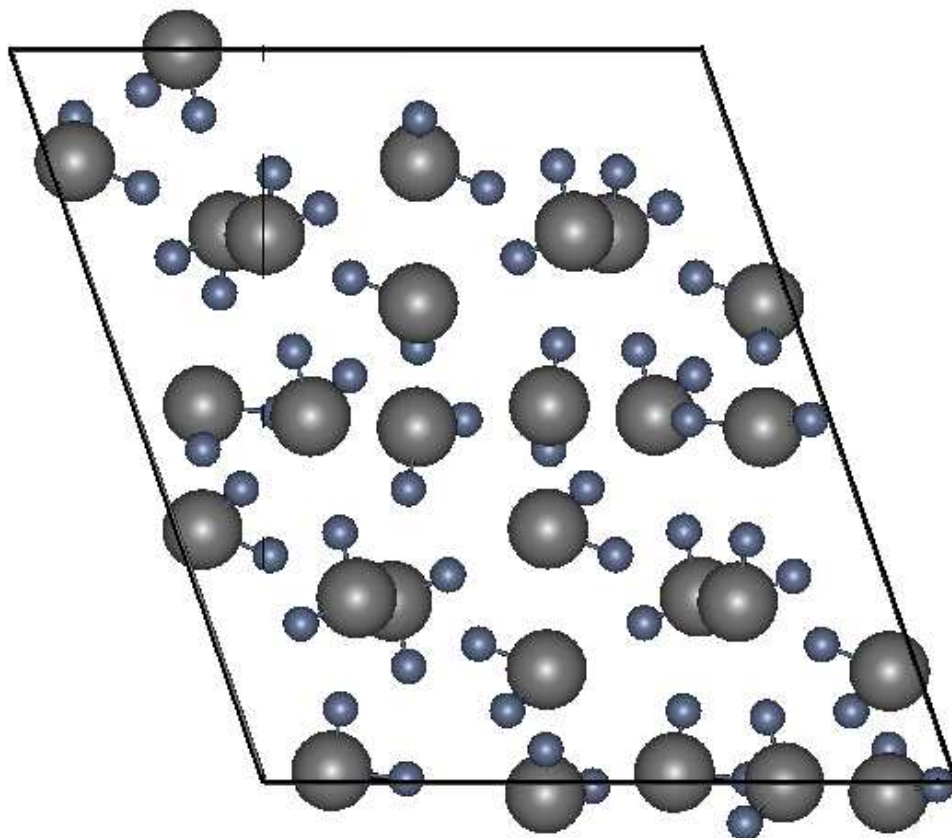
**FIGURA 7.** Estructura molecular del hielo III, con arreglo de protones desordenado.

## 1.4 HIELO V.

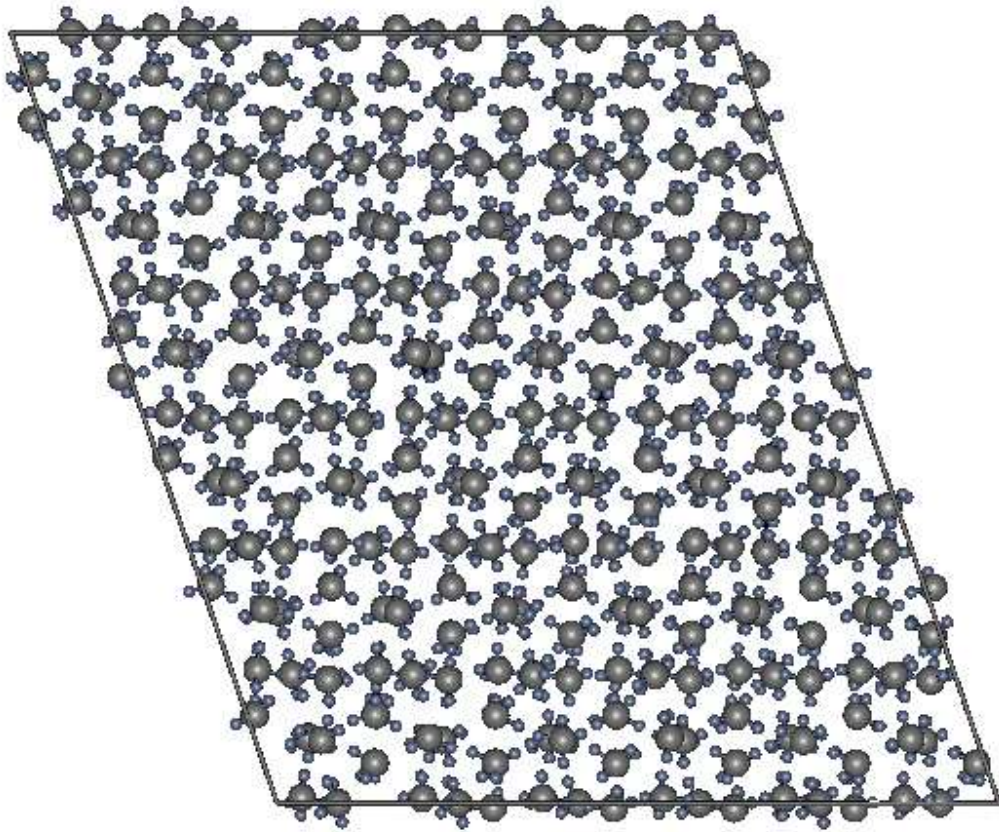
EL hielo V es estable entre 210 y 270 K y entre 3.4 y 6.3 kbar aproximadamente. La estructura molecular del hielo V consta de una celda unitaria monoclinica con 28 moléculas de agua con estructura de protones desordenada con una densidad de alrededor de 1.4 g/ml, como en el hielo III, las moléculas de agua en el hielo V sólo presenta cuatro de seis ángulos posibles y estos ángulos varían desde  $82^\circ$  hasta  $132^\circ$  [19]. La estructura molecular de la celda unitaria del hielo V se muestra en la figura 8. En el sentido estricto de la palabra la figura 8 no es la celda unitaria del hielo V, ya que las posiciones de los átomos de hidrógeno no se repiten periódicamente. Al igual que en el hielo III, Lobban, Khus y Finney demostraron que el Hielo V es solo parcialmente desordenado [20].

El hielo V se prepara al comprimir hielo Ih a 235 K hasta presiones de 4.5 kbar. Desde 1974 [21] se creía en la existencia de la versión ordenada del hielo V pero esta no fue identificada sino hasta 2006 y nombrada como hielo XIII. [2].





**FIGURA 8.** Celda unitaria del hielo V con un arreglo de protones valido de acuerdo a las reglas del hielo.



**FIGURA 9.** Estructura del hielo V con arreglo de protones desordenado.

## CAPITULO 2

### TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO

Cuando ocurre una transición de fase, la temperatura y presión permanecen constantes, esta suele ir acompañada por un cambio en la entalpía, a este cambio suele llamársele entalpía o calor de la transición. Existen entalpías de fusión que se refieren a la transición (sólido→líquido), de sublimación (sólido→vapor), de ebullición (líquido→vapor) y otras, sin embargo las transiciones sólido→sólido no tienen un nombre en especial. Las entalpías de transiciones de fases se calculan cuando dos fases a las que llamaremos  $\alpha$  y  $\beta$  están en equilibrio.

Las transiciones de fase suelen clasificarse como transiciones de primer orden o de segundo orden. Esto se explica de la siguiente manera. En toda transición de fase la energía libre de Gibbs del componente que sufre la transición de fase permanece constante, pero su derivada con respecto a una variable de estado (temperatura o presión por ejemplo) cambia a lo largo de la transición. Bajo este esquema las transiciones de fase se etiquetaron por el orden de la derivada más baja de la energía libre de Gibbs que presenta una discontinuidad.

Así, en una transición sólido-líquido  $G_{liq} = G_{sol}$ , pero  $\left(\frac{\partial G_{liq}}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial G_{sol}}{\partial P}\right)_T$ , ya que

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ , por lo que es claro ver que en la primera derivada (el volumen) exhibe una

discontinuidad. En una transición de segundo orden la energía libre de Gibbs y la primera derivada son continuas, pero una segunda derivada es discontinua. Una segunda derivada sería la compresibilidad isotérmica o la capacidad calorífica, por citar un ejemplo. Bajo este esquema no hay nada que impida transiciones de orden superior, aunque para nuestro conocimiento no han sido identificadas.

Como hemos mencionado aún no es posible estudiar a detalle todas las transiciones de fase sólido-sólido que presenta el agua. Por lo anterior nos enfocaremos en aquellas transiciones en las cuales se dispone de toda la información como son las transiciones Ih-II, Ih-III, II-III, II-V y III-V, por lo que creemos necesario presentar el diagrama de fases  $P$  vs  $T$  con todo detalle en la región donde ocurren estas transiciones. Para construir este diagrama se requiere de los siguientes puntos triples,

$$P_{Ih-II-III} = 213MPa \quad T_{Ih-II-III} = 238.45K \quad [22].$$

$$P_{Ih-III-Liq} = 207.5MPa \quad T_{Ih-III-Liq} = 251.15K \quad [29]$$

$$P_{II-III-V} = 344MPa \quad T_{II-III-V} = 248.85K \quad [22]$$

$$P_{III-V-Liq} = 346.3MPa \quad T_{III-V-Liq} = 256.15K \quad [29]$$

y las ecuaciones de las líneas de transición antes mencionadas que encontramos en la literatura son:

$$P_{Ih-II} = A_{Ih-II} + B_{Ih-II}(T - C_{Ih-II}) \quad (2.1)$$

$$P_{II-III} = P_{Ih-II-III} + A_{II-III} \left[ \left( \frac{T}{T_{Ih-II-III}} \right)^{19.676} - 1 \right] \quad (2.2)$$

$$P_{II-V} = A_{II-V} - B_{II-V}(T - C_{II-V}) \quad (2.3)$$

$$P_{Ih-III} = A_{I-III} - B_{I-III}(T - C_{I-III}) \quad (2.4)$$

$$P_{III-V} = A_{III-V} + B_{III-V}(T - C_{III-V}) \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) son de la ref. 22, fueron derivadas a partir de los datos de Bridgman [29] y muestran consistencia termodinámica con los puntos triples Ih-II-III y II-III-V. Las ecuaciones (2.1) y (2.3) se obtuvieron al ajustar los datos a la ecuación de una recta que pasara por los puntos triples correspondientes. La ecuación (2.2) tiene la forma de la ecuación de Simón que se uso inicialmente para estudiar las transiciones sólido-líquido del agua [37]. La ecuación (2.4) fue obtenida a partir del ajuste de ocho datos experimentales entre  $-22.8^{\circ}C$  y  $-37.1^{\circ}C$ , la ecuación resultante presenta una desviación estándar de  $\pm 5.6$  bar [23]. La ecuación (2.5) se obtuvo del ajuste de doce puntos

experimentales entre  $-17.7^{\circ}\text{C}$  y  $-37.1^{\circ}\text{C}$  con una desviación estándar de  $\pm 11.4$  bar, [23]. Los parámetros de las ecuaciones anteriores se encuentran en la tabla 3.

Transición	A (MPa)	B (MPa/K)	C (K)
Ih-II	176	0.918	198.15
II-III	99.517	-	-
II-V	412	7.01	239.15
I-III	202.94	0.301	273.15
III-V	357.5	0.298	273.15

**TABLA 3.** Parámetros de las ecuaciones de las líneas de transición sólido-sólido.

Para completar el diagrama se utilizaron las ecuaciones de las líneas de transición Ih-líquido, III-líquido y V-líquido de la ref 24.

La línea de transición para Ih-Líquido en el rango de temperatura de 273.16 K a 251.165 K es:

$$\frac{P_{Ih-Liq}}{P_n} = 1 - 626000(1 - \theta^{-3}) + 197135(1 - \theta^{-21.2}), \quad (2.6)$$

donde  $\theta = T/T_n$ ,  $P_n = 0.000611657 \text{ MPa}$  y  $T_n = 273.16 \text{ K}$ .

La línea de transición para III-Líquido en el rango de temperatura de 251.165 K a 256.164 K es:

$$\frac{P_{III-Liq}}{P_n} = 1 - 0.295252(1 - \theta^{60}), \quad (2.7)$$

donde  $\theta = T/T_n$ ,  $P_n = 209.9 \text{ MPa}$  y  $T_n = 251.165 \text{ K}$ .

y la línea de transición para V-Líquido en el rango de temperatura de 256.164 K a 273.165 K es:

$$\frac{P_{V-Liq}}{P_n} = 1 - 1.18721(1 - \theta^8), \quad (2.8)$$

donde  $\theta = T/T_n$ ,  $P_n = 350.1 \text{ MPa}$  y  $T_n = 256.164 \text{ K}$ .

Con esta información adicional construimos el diagrama de fases del agua que se muestra en la figura 10. Esto se hace simplemente dando valores de la temperatura que correspondan a la transición de interés. Es importante señalar que las ecuaciones (2.4) y (2.5) no reproducen fielmente los puntos triples Ih-III-Liq y III-V-Liq que se obtienen con las ecuaciones (2.6), (2.7) y (2.8). En las siguientes tablas se muestran los cálculos realizados con las diferentes ecuaciones de las líneas de transición, y enseguida se muestra el diagrama de fases del agua.

Transición I <sub>h</sub> -II		Transición II-III	
T	P	T	P
K	MPa	K	MPa
<b>238.450</b>	<b>212.900</b>	<b>238.450</b>	<b>212.900</b>
234.989	209.818	238.710	215.157
231.528	206.641	238.970	217.358
228.066	203.463	239.230	219.605
224.605	200.286	239.490	221.897
221.144	197.108	239.750	224.237
217.683	193.931	240.010	226.624
214.221	190.753	240.270	229.060
210.760	187.576	240.530	231.546
207.299	184.399	240.790	234.083
203.838	181.221	241.050	236.671
200.376	178.044	241.310	239.312
196.915	174.866	241.570	242.006
193.454	171.689	241.830	244.755
189.993	168.511	242.090	247.561
186.531	165.334	242.350	250.422
183.070	162.157	242.610	253.342
179.609	158.979	242.870	256.321
176.148	155.802	243.130	259.360
172.686	152.624	243.390	262.460
169.225	149.447	243.650	265.623
165.764	146.269	243.910	268.849
162.303	143.092	244.170	272.141
158.841	139.915	244.430	275.498
155.380	136.737	244.690	278.923
151.919	133.560	244.950	282.416
148.458	130.382	245.210	285.980
144.996	127.205	245.470	289.614
141.535	124.027	245.730	293.321
138.074	120.850	245.990	297.103
134.613	117.673	246.250	300.959
131.151	114.495	246.510	304.893
127.690	111.318	246.770	308.904
124.229	108.140	247.030	312.996
120.768	104.963	247.290	317.168
117.306	101.785	247.550	321.424
113.845	98.608	247.810	325.763
110.384	95.431	248.070	330.189
106.923	92.253	248.330	334.702
100.000	85.898	<b>248.850</b>	<b>343.997</b>

TABLA 4. Temperatura y presión de las diferentes transiciones de fase. Los puntos remarcados son los puntos triples correspondientes

Transición II-V		Transición Ih-III	
T	P	T	P
K	MPa	K	MPa
<b>248.850</b>	<b>344.300</b>	<b>238.450</b>	<b>212.900</b>
248.375	347.333	238.767	212.765
247.900	350.663	239.084	212.630
247.425	353.992	239.401	212.495
246.950	357.322	239.718	212.360
246.475	360.652	240.035	212.225
246.000	363.982	240.352	212.090
245.525	367.311	240.669	211.955
245.050	370.641	240.986	211.820
244.575	373.971	241.303	211.685
244.100	377.301	241.620	211.550
243.625	380.630	241.937	211.415
243.150	383.960	242.254	211.280
242.675	387.290	242.571	211.145
242.200	390.620	242.888	211.010
241.725	393.949	243.205	210.875
241.250	397.279	243.522	210.740
240.775	400.609	243.839	210.605
240.300	403.938	244.156	210.470
239.825	407.268	244.473	210.335
239.350	410.598	244.790	210.200
238.875	413.928	245.107	210.065
238.400	417.257	245.424	209.930
237.925	420.587	245.741	209.795
237.450	423.917	246.058	209.660
236.975	427.247	246.375	209.525
236.500	430.576	246.692	209.390
236.025	433.906	247.009	209.255
235.550	437.236	247.326	209.120
235.075	440.566	247.643	208.985
234.600	443.895	247.960	208.850
234.125	447.225	248.277	208.715
233.650	450.555	248.594	208.580
233.175	453.885	248.911	208.445
232.700	457.214	249.228	208.310
232.225	460.544	249.545	208.175
231.750	463.874	249.862	208.040
231.275	467.204	250.179	207.905
230.800	470.533	250.496	207.770
229.850	477.193	<b>251.130</b>	<b>207.500</b>

Continuación

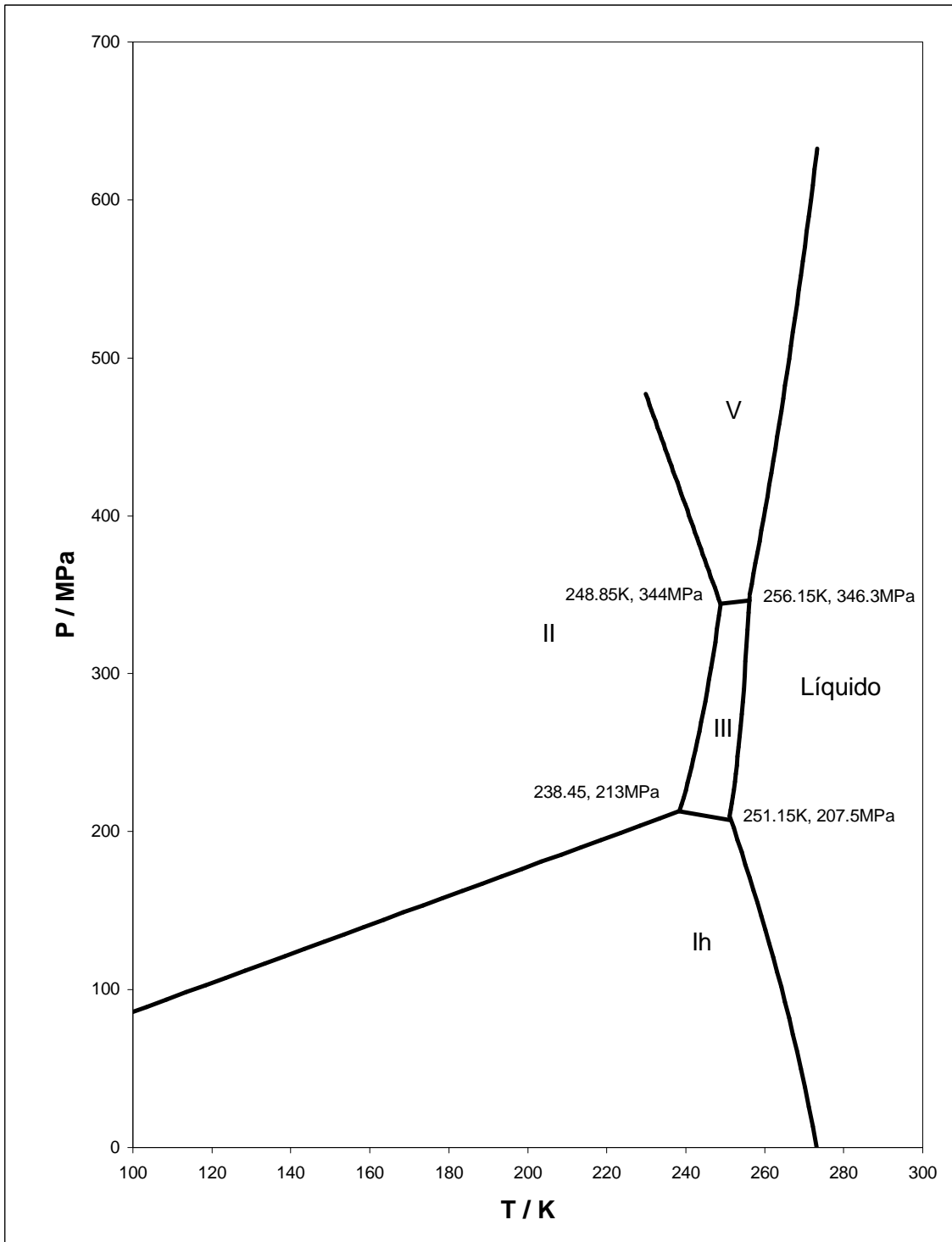


Transición III-V		Transición Ih-Liq	
T	P	T	P
K	MPa	K	MPa
<b>248.850</b>	<b>344.300</b>	<b>273.160</b>	<b>0.0006</b>
249.032	344.350	272.610	7.365
249.214	344.400	272.060	14.547
249.396	344.450	271.510	21.554
249.578	344.500	270.961	28.393
249.760	344.550	270.411	35.074
249.942	344.600	269.861	41.601
250.124	344.650	269.311	47.982
250.306	344.700	268.761	54.224
250.488	344.750	268.211	60.333
250.670	344.800	267.661	66.316
250.852	344.850	267.111	72.177
251.034	344.900	266.562	77.923
251.216	344.950	266.012	83.559
251.398	345.000	265.462	89.090
251.580	345.050	264.912	94.522
251.762	345.100	264.362	99.860
251.944	345.150	263.812	105.108
252.126	345.200	263.262	110.270
252.308	345.250	262.712	115.353
252.490	345.300	262.163	120.359
252.672	345.350	261.613	125.292
252.854	345.400	261.063	130.158
253.036	345.450	260.513	134.959
253.218	345.500	259.963	139.699
253.400	345.550	259.413	144.383
253.582	345.600	258.863	149.013
253.764	345.650	258.313	153.592
253.946	345.700	257.764	158.125
254.128	345.750	257.214	162.614
254.310	345.800	256.664	167.062
254.492	345.850	256.114	171.473
254.674	345.900	255.564	175.848
254.856	345.950	255.014	180.191
255.038	346.000	254.464	184.504
255.220	346.050	253.914	188.790
255.402	346.100	253.365	193.052
255.584	346.150	252.815	197.291
255.766	346.200	252.265	201.511
<b>256.130</b>	<b>346.300</b>	<b>251.165</b>	<b>209.898</b>

Continuación

Transición III-Liq		Transición V-Liq	
T	P	T	P
K	MPa	K	MPa
251.165	209.900	256.1640	350.100
251.289	211.765	256.5927	355.697
251.413	213.684	257.0213	361.359
251.537	215.661	257.4500	367.089
251.662	217.696	257.8786	372.885
251.786	219.791	258.3073	378.749
251.910	221.948	258.7359	384.682
252.034	224.168	259.1646	390.683
252.158	226.454	259.5932	396.755
252.282	228.808	260.0219	402.897
252.406	231.230	260.4505	409.111
252.530	233.724	260.8792	415.397
252.655	236.292	261.3078	421.755
252.779	238.934	261.7365	428.187
252.903	241.655	262.1651	434.693
253.027	244.455	262.5938	441.273
253.151	247.338	263.0224	447.930
253.275	250.305	263.4511	454.663
253.399	253.360	263.8797	461.472
253.523	256.504	264.3084	468.360
253.648	259.740	264.7370	475.327
253.772	263.071	265.1657	482.373
253.896	266.499	265.5943	489.499
254.020	270.028	266.0230	496.706
254.144	273.660	266.4516	503.994
254.268	277.398	266.8803	511.366
254.392	281.245	267.3089	518.820
254.516	285.205	267.7376	526.359
254.641	289.280	268.1662	533.983
254.765	293.474	268.5949	541.692
254.889	297.791	269.0235	549.488
255.013	302.233	269.4522	557.372
255.137	306.805	269.8808	565.344
255.261	311.510	270.3095	573.405
255.385	316.352	270.7381	581.556
255.509	321.334	271.1668	589.797
255.634	326.462	271.5954	598.131
255.758	331.738	272.0241	606.557
255.882	337.168	272.4527	615.076
<b>256.130</b>	<b>348.505</b>	273.3100	632.399

Continuación



**FIGURA 10.** Diagrama de fases del agua, que muestra la región de estabilidad del agua líquida y de los hielos Ih, II, III y V.

## CAPITULO 3

### ECUACIONES DE ESTADO

En termodinámica una ecuación de estado es una relación entre variables de estado, en nuestro caso temperatura, presión y volumen específico. Específicamente una ecuación de estado es una ecuación termodinámica que describe un estado termodinámico de equilibrio de la materia bajo un conjunto dado de condiciones físicas. Usualmente una ecuación de estado se representa por  $V = V(T, P)$ , de ahí que se le conozca como una ecuación de estado  $PVT$ . En termodinámica una ecuación de estado  $PVT$  se obtiene a partir de una relación fundamental en cualquiera de sus expresiones que pueden ser:

$$\begin{aligned}U &= U(S, V) \\H &= H(S, P) \\A &= A(T, V) \\G &= G(T, P)\end{aligned}\tag{3.1}$$

Que al derivarlas se encuentra

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV\tag{3.2}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP\tag{3.3}$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV\tag{3.4}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP\tag{3.5}$$

En las ecuaciones anteriores se tiene que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3.9)$$

Por lo que las ecuaciones (3.2)-(3.5) se transforman a:

$$dU = TdS - PdV \quad (3.10)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (3.11)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (3.12)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.13)$$

Para obtener una ecuación de estado  $PVT$  a partir de la forma explícita de la ecuación (3.1),

por ejemplo  $G = G(T, P)$ , simplemente encontraríamos la derivada  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$  y obtendríamos

directamente la ecuación de estado en la forma  $V = V(T, P)$ , Siguiendo con el ejemplo, si

obtenemos la derivada  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ , conseguiríamos la ecuación de estado en la forma

$S = S(T, P)$ . Procedimientos similares se aplican para cualquiera de las formas de la

ecuación (3.1), obteniendo en cada caso un par de ecuaciones de estado para cada forma de

la relación fundamental, pero cada par de ecuaciones de estado es equivalente a cualquier

otro par, es decir se puede obtener la misma información a partir de cada par de ecuaciones

de estado. En este sentido el conocimiento de dos ecuaciones de estado es condición

suficiente y necesaria para poder construir la relación fundamental en cualquiera de sus

formas, así mismo, el conocer una forma de la relación fundamental, es suficiente para conocer cualquiera de las otras tres formas de la relación fundamental. Debemos señalar que en la práctica se procede de forma inversa, es decir primero se encuentran las dos ecuaciones de estado y a partir de estas se deduce la relación fundamental.

En nuestro caso de estudio se requiere de las ecuaciones de estado *PVT* de los hielos I<sub>h</sub>, II, III y V. Tras una revisión bibliográfica presentamos las ecuaciones de estado que utilizaremos en nuestra investigación

### 3.1 HIELO Ih

La ecuación utilizada para hielo Ih se obtuvo a partir de la relación fundamental reportada en la ref. 25, que de acuerdo a The International Association for the Propierties of Water and Steam, IAPWS por sus siglas, en su reunión en Witney, UK del 3 al 8 de septiembre de 2006, es la mas precisa representación de las propiedades termodinámicas de la fase sólida hielo Ih en el completo rango de existencia del hielo Ih, además esta relación fundamental esta de acuerdo con la formulación IAPWS-95 para las propiedades termodinámicas del agua líquida y el vapor. Esta ecuación de estado es:

$$V = \left[ \sum_{k=1}^4 g_{0k} \frac{k}{P_t} (\pi - \pi_0)^{k-1} + T_t \operatorname{Re} \left\{ \sum_{k=1}^2 r_{2k} \frac{k}{P_t} (\pi - \pi_0)^{k-1} \left[ (t_2 - \tau) \ln(t_2 - \tau) + (t_2 + \tau) \ln(t_2 + \tau) + 2t_2 \ln(t_2) - \frac{\tau^2}{t_2} \right] \right\} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

donde  $V$  es el volumen especifico en  $m^3 / Kg$  y

$$P_t = 611.657 Pa, \quad T_t = 273.16 K,$$

$$P_0 = 101325 Pa$$

$$\pi = \frac{P}{P_t}, \quad \pi_0 = \frac{P}{P_0}$$

$$\tau = \frac{T}{T_t}$$

En esta ecuación de estado la palabra Re se refiere a la parte real del número imaginario. Esta notación de números complejos no tiene significado físico alguno, pero es muy útil por ser compacta, en especial en códigos de programación. Esta ecuación de estado presenta una desviación estándar no mayor a 0.2%, sin embargo inicialmente se desconocía la

precisión de esta ecuación en la frontera con el hielo II, posteriormente Tchijov et al [26], extendió el dominio esta ecuación de estado hasta mas allá de la frontera con el hielo II.

<b>Coefficiente</b>	<b>Parte Real</b>	<b>Parte imaginaria</b>
$g_{01}$	0.655022213658955	
$g_{02}$	$-1.89369929326131 \times 10^{-8}$	
$g_{03}$	$3.39746123271053 \times 10^{-15}$	
$g_{04}$	$-5.56464869058991 \times 10^{-22}$	
$t_2$	0.337315741065416	0.335449415919309
$r_{21}$	$-5.57107698030123 \times 10^{-5}$	$4.64578634580806 \times 10^{-5}$
$r_{22}$	$2.34801409215913 \times 10^{-11}$	$-2.85651142904972 \times 10^{-11}$

TABLA 5. Parámetros de la ecuación de estado del hielo Ih



## 3.2 HIELO II.

La ecuación de estado que se utilizó en este trabajo fue la reportada en la referencia 22. y fue obtenida al escribir  $V = V(T, P)$  como

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP. \quad (3.15)$$

Esta ecuación puede ser escrita como

$$\frac{dV}{V} = \alpha(T, P) dT - \beta(T, P) dP, \quad (3.16)$$

donde  $\alpha(T, P)$  es el factor de expansión térmica y  $\beta(T, P) dP$  es la compresibilidad isotérmica, cuyas definiciones son:

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.17)$$

$$\beta(T, P) = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.18)$$

Si integramos la ecuación (3.16) a presión constante desde  $T_0$  hasta  $T$  obtenemos

$$V(T, P) = V(T_0, P) \exp \left[ \int_{T_0}^T \alpha dT \right] \quad (3.19)$$

Aquí  $V(T_0, P)$  es el volumen en función de la presión a  $T_0$ . Siguiendo el método propuesto por Fei, et al [30], escribimos  $\alpha(T, P)$  como:

$$\alpha(T, P) = \alpha_0(T) \left( 1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P \right)^{-n} \quad (3.20)$$

Donde  $\alpha_0(T)$  es el coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura a presión cero,  $n$  es parámetro ajustable,  $K_{T_0}$  es el modulo isotérmico y  $K'_{T_0}$  es la derivada de este con respecto a la presión, cuyas definiciones son:

$$K_{T_0} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.21)$$

$$K'_{T_0} = \left( \frac{\partial K_{T_0}}{\partial P} \right)_T \quad (3.22)$$

En la ref. 31 encontramos el volumen en función de la presión a  $T_0 = -35.5^\circ\text{C}$  de la forma

$$V(T_0, P) = (C_0 + C_1 P)^{-1}. \quad (3.23)$$

$\alpha_0(T)$  puede ser calculada a partir de la densidad en función de la temperatura a presión de 1 bar reportada en la ref. 32.

$$\rho = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 \quad (3.24)$$

Utilizando la ecuación (3.24), podemos escribir la ecuación (3.19) como:

$$V(T, P) = V(T_0, P) \exp \left[ \left( \ln \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \right) \left( 1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P \right)^{-n} \right] \quad (3.25)$$

Si sustituimos las ecuaciones (3.23) y (3.24) en la ecuación (3.25) obtenemos finalmente

$$V = (C_0 + C_1 P)^{-1} \exp \left[ \left( \ln \frac{\rho(T_0)}{A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3} \right) \left( 1.0 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P \right)^{-n} \right] \quad (3.26)$$

Los valores de los parámetros de la ecuación de estado están en la tabla 6. La deducción rigurosa de esta ecuación de estado puede ser vista en todo detalle en la misma ref 22. Cabe mencionar que esta ecuación de estado fue utilizada exitosamente para estudiar el equilibrio isoentrópico para las transiciones Ih-II, II-III y II-V [22], por lo tanto creemos que es adecuada para calcular las variaciones entalpía en dichas transiciones de fase.

$A_0$	$1.29209 \text{ g / mL}$	$C_1$	$0.0818 \text{ Kg / m}^3 \text{ MPa}$
$A_1$	$-6.13383 \times 10^{-4} \text{ g / mL K}$	$K_{T_0}$	$14390 \text{ MPa}$
$A_2$	$1.43211 \times 10^{-6} \text{ g / mL K}^2$	$K'_{T_0}$	6
$\rho(T_0)$	$1.1889 \text{ g / mL}$	$n$	1
$C_0$	$1169.8 \text{ Kg / m}^3$		

**TABLA 6.** Parámetros de la ecuación de estado del hielo II.

### 3.3 HIELOS III y V

Las ecuaciones de estado para los hielos III y V se encuentran reportadas en la ref. 27 y fueron desarrolladas a partir de cálculos de Dinámica Molecular [28] y fueron ajustadas para reproducir el volumen a lo largo de las líneas de fusión hielo III-Líquido y hielo V-Líquido y el error que presentan es menor al 0.5% y 0.9% respectivamente. Ya que se obtuvieron por el mismo método, ambas ecuaciones de estado presentan la misma forma funcional. Estas fueron encontradas por un método similar al de la ecuación de estado del hielo II [28], así que escribimos la ecuación (3.20) a una presión  $P_1$  como:

$$\alpha(T, P_1) = \alpha_0(T) \left( 1 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P_1 \right)^{-n} \quad (3.27)$$

Ahora dividimos la ecuación (3.20) entre la ecuación (3.27) obtenemos

$$\alpha(T, P) = \alpha(T, P_1) \frac{\left( 1 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P \right)^{-n}}{\left( 1 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P_1 \right)^{-n}} \quad (3.28)$$

Si utilizamos la definición del coeficiente de expansión térmica para  $P = P_1$  escribimos

$$\alpha(T, P_1) = \frac{1}{V_1(T)} \frac{dV_1(T)}{dT} \quad (3.29)$$

Ahora sustituimos (3.29) en (3.30) para obtener

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V_1(T)} \frac{dV_1(T)}{dT} \frac{\left(1 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P\right)^{-n}}{\left(1 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P_1\right)^{-n}} \quad (3.30)$$

Si ahora sustituimos(3.30) en (3.19) y resolvemos la integral conseguimos

$$V = V(T_0, P) \exp \left[ \ln \frac{V(T, P_1)}{V(T_0, P_1)} \times \frac{\left(1.0 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P\right)^{-n}}{\left(1.0 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P_0\right)^{-n}} \right] \quad (3.31)$$

En la misma ref. 28 se encuentra lo siguiente

$$V(T_0, P) = (A_0 + A_1 P + A_2 P^2)^{-1} \quad (3.32)$$

y

$$V(T, P_1) = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \quad (3.33)$$

Las ecuaciones (3.32) y (3.33) son validas para ambos hielos, sin embargo se observo que se obtenían mejores resultados para el hielo III si se escribía la ecuación (3.32) como:

$$V(T_0, P) = (A_0 + A_1 P + A_2 P^2)^{-1} + \Delta V \quad (3.34)$$

Finalmente sustituimos las ecuaciones (3.33) y (3.34) en (3.31) y obtenemos la forma final de la ecuación de estado para los hielos III y V.

$$V = \left( \frac{1}{A_0 + A_1 P + A_2 P^2} + \Delta V \right) \exp \left[ \ln \frac{B_0 + B_1 T + B_2 T^2}{V(T_0, P_1)} \times \frac{\left(1.0 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P\right)^{-n}}{\left(1.0 + \frac{K'_{T0}}{K_{T0}} P_0\right)^{-n}} \right] \quad (3.35)$$

Los valores de los parámetros de las ecuaciones de estado para ambos hielos se muestran en la tabla 7.

Estas ecuaciones de estado fueron utilizadas para estudiar exitosamente el equilibrio isoentrópico III-líquido y V-líquido [27]. En este trabajo es la primera vez, para nuestro conocimiento que se utilizaran para estudiar el equilibrio sólido-sólido.

	<b>Hielo III</b>	<b>Hielo V</b>
$A_0$	$1132.1 \text{Kg/m}^3$	$1197.4 \text{Kg/m}^3$
$A_1$	$1.2057 \times 10^{-7} \text{Kg/m}^3 \text{Pa}$	$1.963 \times 10^{-7} \text{Kg/m}^3 \text{Pa}$
$A_2$	0	$1.098 \times 10^{-16} \text{Kg/m}^3 \text{Pa}^2$
$B_0$	$4.642 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{Kg}$	$9.109 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{Kg}$
$B_1$	$2.885 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{Kg K}$	$-1.275 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{Kg K}$
$B_2$	$-5.348 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{Kg K}^2$	$3.061 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{Kg K}^2$
$V(T_0, P_1)$	$8.478 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{Kg}$	$7.808 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{Kg}$
$K_{T0}$	8.5 GPa	13.3 GPa
$K'_{T0}$	5.7	5.2
$n$	1	7.86
$P_0$	0.25 GPa	0.5 GPa
$\Delta V$	$5.8 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{Kg}$	0

**TABLA 7.** Parámetros de las ecuaciones de estado de los hielos III y V.

## CAPITULO 4

### CÁLCULOS Y RESULTADOS

Para calcular las variaciones de entalpía en una transición de fase, partimos del hecho de que dos fases están en equilibrio, para que esto ocurra se debe cumplir que energía libre de Gibbs sea la misma para ambas fases, esto es:

$$G_{\alpha} = G_{\beta}, \quad (4.1)$$

que puede ser escrita como:

$$dG_{\alpha} = dG_{\beta} \quad (4.2)$$

Si ahora utilizamos la siguiente ecuación clásica de la termodinámica  $dG = -SdT + VdP$ , escribimos la ecuación (4.2) como:

$$-S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP, \quad (4.3)$$

que al reordenarla queda

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\alpha} - S_{\beta}}{V_{\alpha} - V_{\beta}} = \frac{\Delta S}{V_{\alpha} - V_{\beta}}. \quad (4.4)$$

Ya que  $\Delta S = \Delta H/T$ , la ecuación (4.4) se escribe como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{T(V_{\alpha} - V_{\beta})} \quad (4.5)$$

En la ecuación anterior el subíndice  $\beta \rightarrow \alpha$  indica que la transición ocurre de la fase  $\beta$  a la fase  $\alpha$ . La ecuación (4.5) es conocida como la ecuación de Clapeyron y es la ecuación que utilizaremos para hacer los cálculos del  $\Delta H$  para las transiciones sólido-sólido. Al despejar  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$  de la ecuación (4.5) obtenemos

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{dP}{dT} T (V_{\alpha} - V_{\beta}) \quad (4.6)$$

Primeramente necesitamos evaluar el término  $dP/dT$  que aparece en la ecuación anterior. Este término se obtiene al derivar las ecuaciones de las líneas de transición, ecuaciones (2.1) a (2.5). Para la transición Ih-II se obtiene

$$\frac{dP}{dT} = B_{Ih-II} \quad (4.7)$$

Para la transición II-III se obtiene

$$\frac{dP}{dT} = 19.676 \frac{A_{II-III}}{T_{Ih-II-II I}^{19.676}} T^{18.676} \quad (4.8)$$

Para la transición II-V se obtiene

$$\frac{dP}{dT} = -B_{II-V} \quad (4.9)$$

Para la transición Ih-III se obtiene

$$\frac{dP}{dT} = -B_{Ih-III} \quad (4.10)$$



Para la transición III-V se obtiene

$$\frac{dP}{dT} = B_{III-V} \quad (4.11)$$

Lo que hacemos ahora es evaluar la presión en la línea de transición. Para la transición Ih-II, se hicieron cálculos desde el punto triple Ih-II-III es decir desde  $T_{Ih-II-III} = 238.45K$  y hasta  $T = 68.45K$ , este último dato se eligió arbitrariamente. Para la transición II-III los cálculos se hicieron desde el punto triple Ih-II-III hasta el punto triple II-III-V, esto es desde  $T_{Ih-II-III} = 238.45K$ , hasta  $T_{II-III-V} = 248.85K$ . Para la transición II-V los cálculos se hicieron desde el punto triple II-III-V, es decir  $T_{II-III-V} = 248.85K$  y hasta  $T = 209.85K$ , una vez más este dato es arbitrario. Para la transición Ih-III los cálculos se hicieron desde el punto triple Ih-II-III hasta el punto triple Ih-III-Liq, esto es desde  $T_{Ih-II-III} = 238.45K$ , hasta  $T_{Ih-III-Liq} = 251.15K$ . Finalmente para la transición III-V los cálculos se hicieron desde el punto triple II-III-V hasta el punto triple III-V-Liq, esto es desde  $T_{II-III-V} = 248.85K$ , hasta  $T_{III-V-Liq} = 256.15K$ .

Posteriormente se calculan los volúmenes de ambas fases sobre la línea de transición con las diferentes ecuaciones de estado. Los resultados se presentaran en las tablas 8 a 12. Los resultados, las dos primeras columnas corresponden a la temperatura y la presión de la transición de fase, ecuaciones (2.1) – (2.5), la tercera columna corresponde al valor de  $dP/dT$ , las siguientes dos columnas son los volúmenes de ambos hielos sobre la línea de transición. Por ultimo se muestra el valor del  $\Delta H$  para la transición. En complemento a esto se muestra un grafico  $\Delta H$  vs  $T$ .

$T$ (K)	$P$ (Pa)	$dP / dT$ (Pa / K)	$V_{II}$ ( $m^3/Kg$ )	$V_{Ih}$ ( $m^3/Kg$ )	$\Delta H$ (J / Kg)
238.45	212900000	918000	0.000843	0.0010612	-47866.46
233.45	208405400	918000	0.000841	0.0010611	-47077.85
228.45	203815400	918000	0.000840	0.0010610	-46278.59
223.45	199225400	918000	0.000839	0.0010610	-45468.26
218.45	194635400	918000	0.000838	0.0010609	-44647.37
213.45	190045400	918000	0.000837	0.0010609	-43816.44
208.45	185455400	918000	0.000836	0.0010608	-42975.90
203.45	180865400	918000	0.000835	0.0010608	-42126.19
198.45	176275400	918000	0.000834	0.0010608	-41267.69
193.45	171685400	918000	0.000833	0.0010608	-40400.76
188.45	167095400	918000	0.000832	0.0010608	-39525.72
183.45	162505400	918000	0.000831	0.0010608	-38642.85
178.45	157915400	918000	0.000830	0.0010608	-37752.41
173.45	153325400	918000	0.000829	0.0010609	-36854.60
168.45	148735400	918000	0.000828	0.0010609	-35949.59
163.45	144145400	918000	0.000827	0.0010610	-35037.53
158.45	139555400	918000	0.000826	0.0010611	-34118.49
153.45	134965400	918000	0.000826	0.0010612	-33192.54
148.45	130375400	918000	0.000825	0.0010613	-32259.69
143.45	125785400	918000	0.000824	0.0010614	-31319.89
138.45	121195400	918000	0.000823	0.0010615	-30373.08
133.45	116605400	918000	0.000822	0.0010617	-29419.14
128.45	112015400	918000	0.000821	0.0010619	-28457.89
123.45	107425400	918000	0.000820	0.0010621	-27489.13
118.45	102835400	918000	0.000818	0.0010623	-26512.60
113.45	98245400	918000	0.000817	0.0010625	-25528.01
108.45	93655400	918000	0.000816	0.0010628	-24535.01
103.45	89065400	918000	0.000815	0.0010631	-23533.24
98.45	84475400	918000	0.000814	0.0010634	-22522.28
93.45	79885400	918000	0.000813	0.0010637	-21501.70
88.45	75295400	918000	0.000812	0.0010640	-20471.02
83.45	70705400	918000	0.000811	0.0010643	-19429.76
78.45	66115400	918000	0.000810	0.0010647	-18377.40
73.45	61525400	918000	0.000808	0.0010651	-17313.44
68.45	56935400	918000	0.000807	0.0010655	-16237.34
63.45	52345400	918000	0.000806	0.0010659	-15148.56
58.45	47755400	918000	0.000804	0.0010663	-14046.57
53.45	43165400	918000	0.000803	0.0010667	-12930.82
48.45	38575400	918000	0.000802	0.0010671	-11800.78
43.45	33985400	918000	0.000800	0.0010675	-10655.90

TABLA 8. Parámetros de la transición hielo Ih – hielo II

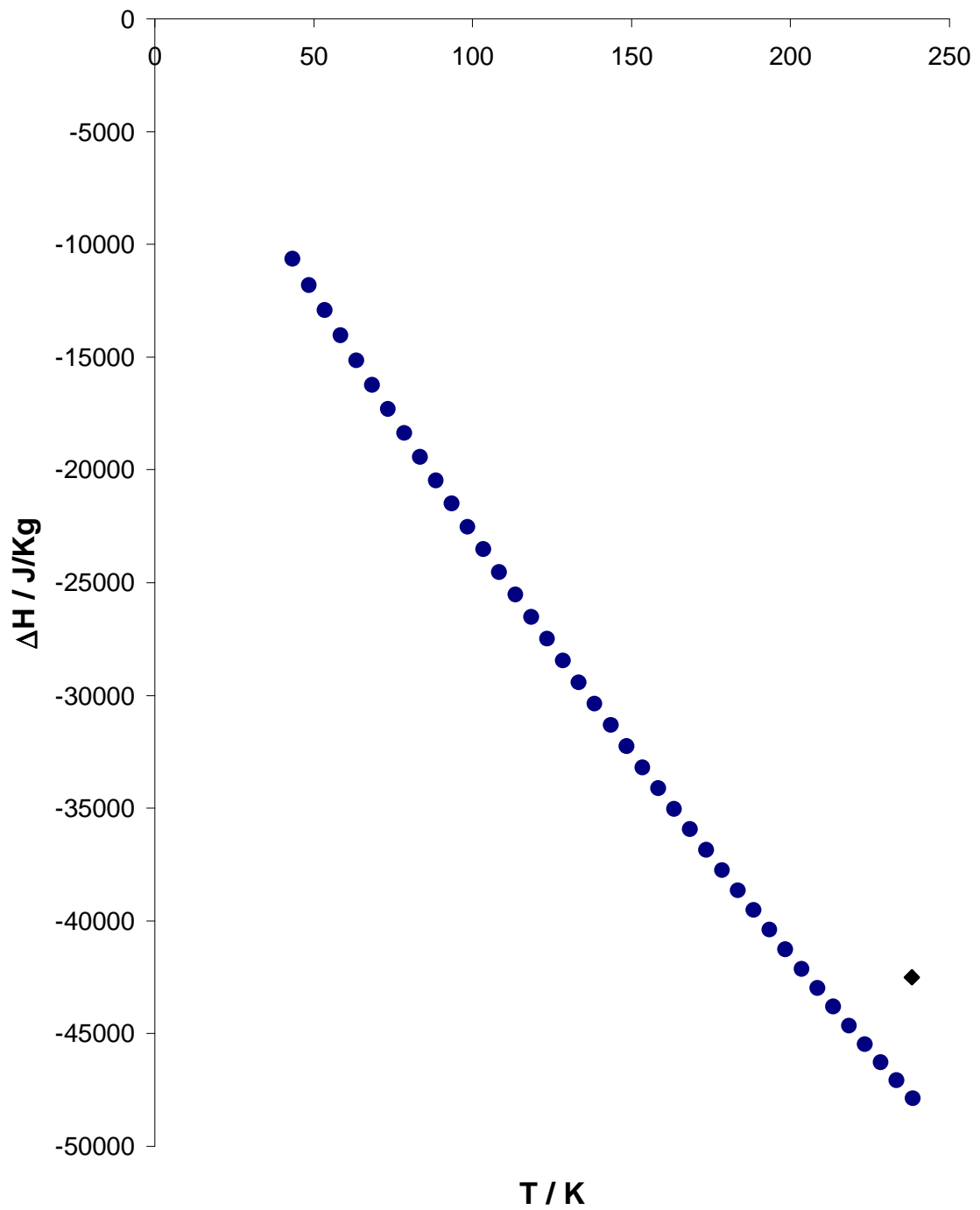


FIGURA 8.  $\Delta H$  para las transiciones Ih-II. Los círculos corresponden a los cálculos realizados en este trabajo y el rombo a un dato reportado en la ref. 33.

$T$ (K)	$P$ (Pa)	$dP / dT$ (Pa / K)	$V_{II}$ ( $m^3/Kg$ )	$V_{III}$ ( $m^3/Kg$ )	$\Delta H$ (J / Kg)
238.450	213000000	8211770	0.0008695	0.000843	52873.45
238.710	215156939	8380614	0.0008693	0.000842	53741.01
238.970	217358204	8552741	0.0008691	0.000842	54617.44
239.230	219604654	8728210	0.0008689	0.000842	55502.60
239.490	221897168	8907082	0.0008687	0.000842	56396.38
239.750	224236638	9089421	0.0008685	0.000842	57298.60
240.010	226623973	9275288	0.0008683	0.000842	58209.11
240.270	229060099	9464748	0.0008681	0.000842	59127.72
240.530	231545959	9657867	0.0008679	0.000842	60054.25
240.790	234082512	9854712	0.0008676	0.000842	60988.48
241.050	236670737	10055349	0.0008674	0.000842	61930.19
241.310	239311629	10259849	0.0008672	0.000842	62879.12
241.570	242006199	10468280	0.0008669	0.000842	63835.04
241.830	244755481	10680715	0.0008667	0.000842	64797.64
242.090	247560525	10897226	0.0008664	0.000841	65766.64
242.350	250422398	11117886	0.0008662	0.000841	66741.73
242.610	253342191	11342770	0.0008659	0.000841	67722.55
242.870	256321011	11571955	0.0008656	0.000841	68708.76
243.130	259359987	11805518	0.0008654	0.000841	69699.97
243.390	262460267	12043538	0.0008651	0.000841	70695.78
243.650	265623020	12286095	0.0008648	0.000841	71695.75
243.910	268849437	12533271	0.0008645	0.000841	72699.44
244.170	272140728	12785147	0.0008642	0.000841	73706.37
244.430	275498128	13041810	0.0008639	0.000840	74716.02
244.690	278922892	13303344	0.0008636	0.000840	75727.87
244.950	282416297	13569837	0.0008633	0.000840	76741.35
245.210	285979644	13841377	0.0008630	0.000840	77755.86
245.470	289614258	14118054	0.0008627	0.000840	78770.79
245.730	293321485	14399959	0.0008624	0.000840	79785.46
245.990	297102698	14687187	0.0008620	0.000840	80799.20
246.250	300959292	14979832	0.0008617	0.000840	81811.27
246.510	304892688	15277989	0.0008613	0.000839	82820.90
246.770	308904333	15581757	0.0008610	0.000839	83827.31
247.030	312995697	15891235	0.0008606	0.000839	84829.64
247.290	317168279	16206525	0.0008603	0.000839	85827.01
247.550	321423602	16527729	0.0008599	0.000839	86818.51
247.810	325763219	16854952	0.0008595	0.000838	87803.16
248.070	330188708	17188300	0.0008591	0.000838	88779.95
248.330	334701675	17527881	0.0008587	0.000838	89747.82
248.850	343996613	18226184	0.0008579	0.000838	91652.34

TABLA 9. Parámetros de la transición hielo II – hielo III

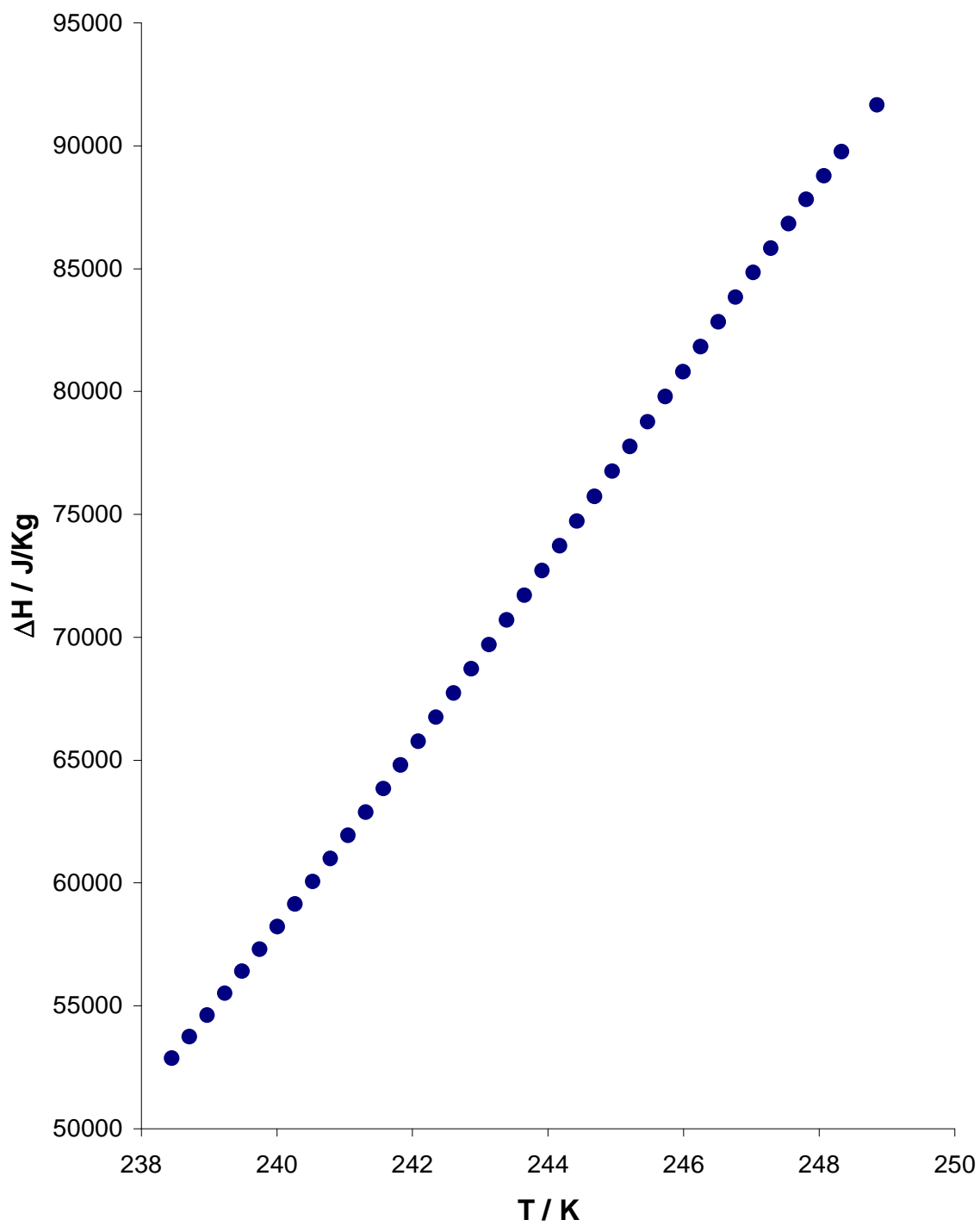


FIGURA 9.  $\Delta H$  para las transiciones II-III.

$T$ (K)	$P$ (Pa)	$dP / dT$ (Pa / K)	$V_{II}$ ( $m^3/Kg$ )	$V_{Ih}$ ( $m^3/Kg$ )	$\Delta H$ (J / Kg)
248.85	344003000	-7010000	0.0007988	0.0008377	67902.26
247.85	351013000	-7010000	0.0007982	0.0008370	67391.13
246.85	358023000	-7010000	0.0007977	0.0008363	66874.09
245.85	365033000	-7010000	0.0007972	0.0008357	66351.22
244.85	372043000	-7010000	0.0007967	0.0008350	65822.61
243.85	379053000	-7010000	0.0007962	0.0008344	65288.35
242.85	386063000	-7010000	0.0007957	0.0008337	64748.51
241.85	393073000	-7010000	0.0007952	0.0008330	64203.18
240.85	400083000	-7010000	0.0007947	0.0008324	63652.44
239.85	407093000	-7010000	0.0007942	0.0008317	63096.37
238.85	414103000	-7010000	0.0007937	0.0008311	62535.07
237.85	421113000	-7010000	0.0007933	0.0008304	61968.61
236.85	428123000	-7010000	0.0007928	0.0008298	61397.08
235.85	435133000	-7010000	0.0007924	0.0008292	60820.56
234.85	442143000	-7010000	0.0007919	0.0008285	60239.13
233.85	449153000	-7010000	0.0007915	0.0008279	59652.89
232.85	456163000	-7010000	0.0007911	0.0008273	59061.92
231.85	463173000	-7010000	0.0007907	0.0008266	58466.29
230.85	470183000	-7010000	0.0007902	0.0008260	57866.10
229.85	477193000	-7010000	0.0007898	0.0008254	57261.43
228.85	484203000	-7010000	0.0007894	0.0008248	56652.37
227.85	491213000	-7010000	0.0007891	0.0008241	56039.00
226.85	498223000	-7010000	0.0007887	0.0008235	55421.41
225.85	505233000	-7010000	0.0007883	0.0008229	54799.68
224.85	512243000	-7010000	0.0007879	0.0008223	54173.89
223.85	519253000	-7010000	0.0007876	0.0008217	53544.14
222.85	526263000	-7010000	0.0007872	0.0008211	52910.51
221.85	533273000	-7010000	0.0007869	0.0008205	52273.09
220.85	540283000	-7010000	0.0007865	0.0008199	51631.96
219.85	547293000	-7010000	0.0007862	0.0008193	50987.20
218.85	554303000	-7010000	0.0007859	0.0008187	50338.91
217.85	561313000	-7010000	0.0007856	0.0008181	49687.17
216.85	568323000	-7010000	0.0007852	0.0008175	49032.07
215.85	575333000	-7010000	0.0007849	0.0008169	48373.69
214.85	582343000	-7010000	0.0007846	0.0008163	47712.12
213.85	589353000	-7010000	0.0007843	0.0008157	47047.45
212.85	596363000	-7010000	0.0007841	0.0008151	46379.76
211.85	603373000	-7010000	0.0007838	0.0008146	45709.15
210.85	610383000	-7010000	0.0007835	0.0008140	45035.70
209.85	617393000	-7010000	0.0007832	0.0008134	44359.49

TABLA 10. Parámetros de la transición hielo II – hielo V

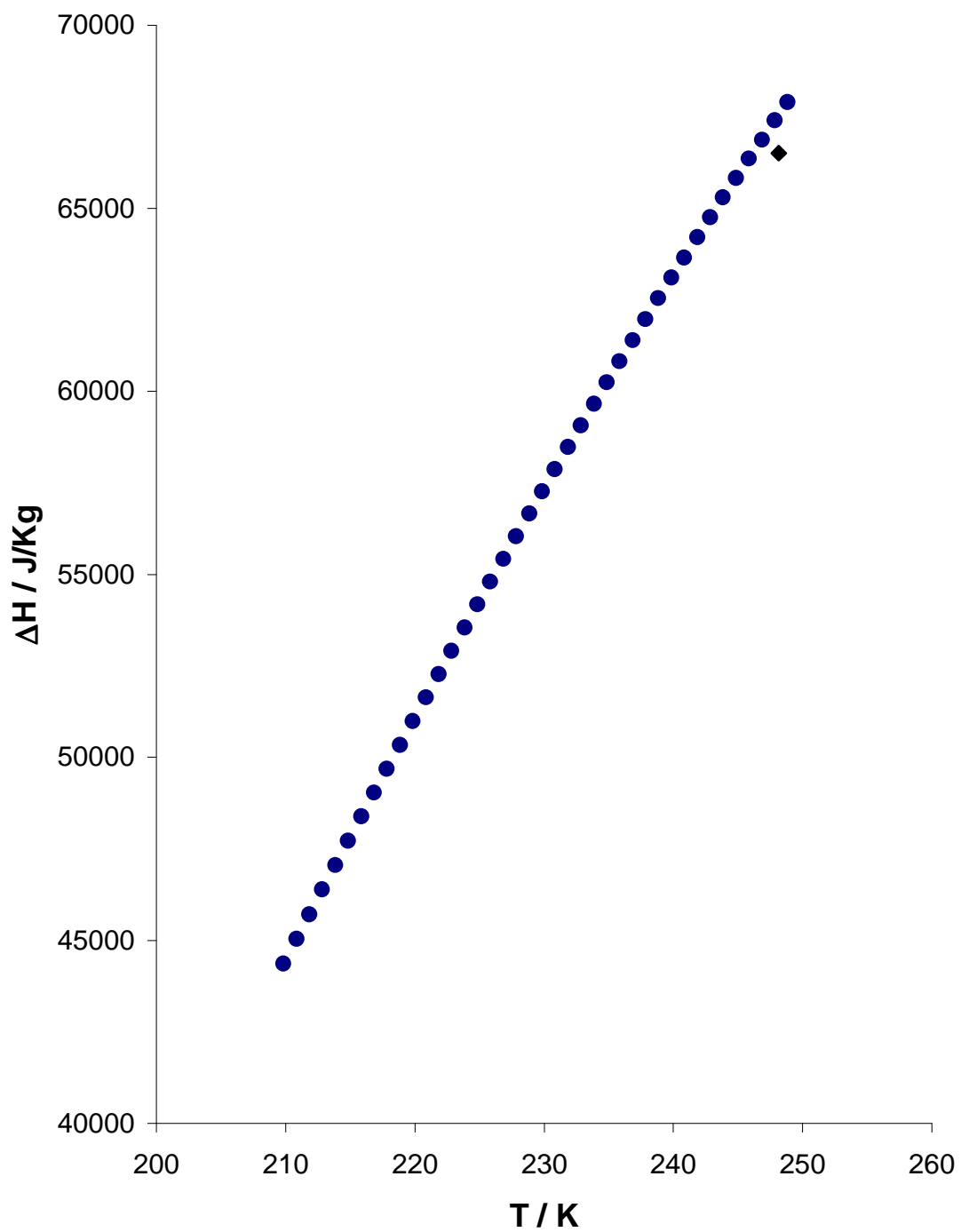


FIGURA 10.  $\Delta H$  para las transiciones II-V. Los círculos corresponden a los cálculos realizados en este trabajo y el rombo a un dato reportado en la ref. 33.

$T$ (K)	$P$ (Pa)	$dP / dT$ (Pa / K)	$V_{II}$ ( $m^3/Kg$ )	$V_{Ih}$ ( $m^3/Kg$ )	$\Delta H$ (J / Kg)
251.15	209562000	-301000	0.000870	0.0010630	14603.57
250.83	209657568	-301000	0.000851	0.0010630	15975.10
250.52	209753135	-301000	0.000851	0.0010629	15956.16
250.20	209848703	-301000	0.000851	0.0010629	15937.29
249.88	209944270	-301000	0.000851	0.0010628	15918.51
249.56	210039838	-301000	0.000851	0.0010628	15899.81
249.25	210135405	-301000	0.000851	0.0010627	15881.19
248.93	210230973	-301000	0.000851	0.0010627	15862.65
248.61	210326540	-301000	0.000851	0.0010626	15844.20
248.29	210422108	-301000	0.000851	0.0010626	15825.83
247.98	210517675	-301000	0.000851	0.0010625	15807.53
247.66	210613243	-301000	0.000851	0.0010625	15789.32
247.34	210708810	-301000	0.000851	0.0010624	15771.18
247.02	210804378	-301000	0.000851	0.0010624	15753.13
246.71	210899945	-301000	0.000850	0.0010623	15735.16
246.39	210995513	-301000	0.000850	0.0010623	15717.26
246.07	211091080	-301000	0.000850	0.0010623	15699.44
245.75	211186648	-301000	0.000850	0.0010622	15681.70
245.44	211282215	-301000	0.000850	0.0010622	15664.04
245.12	211377783	-301000	0.000850	0.0010621	15646.46
244.80	211473350	-301000	0.000850	0.0010621	15628.95
244.48	211568918	-301000	0.000850	0.0010620	15611.52
244.17	211664485	-301000	0.000850	0.0010620	15594.17
243.85	211760053	-301000	0.000850	0.0010619	15576.90
243.53	211855620	-301000	0.000850	0.0010619	15559.70
243.21	211951188	-301000	0.000850	0.0010618	15542.57
242.90	212046755	-301000	0.000849	0.0010618	15525.52
242.58	212142323	-301000	0.000849	0.0010617	15508.55
242.26	212237890	-301000	0.000849	0.0010617	15491.65
241.94	212333458	-301000	0.000849	0.0010616	15474.83
241.63	212429025	-301000	0.000849	0.0010616	15458.07
241.31	212524593	-301000	0.000849	0.0010616	15441.40
240.99	212620160	-301000	0.000849	0.0010615	15424.79
240.67	212715728	-301000	0.000849	0.0010615	15408.26
240.36	212811295	-301000	0.000849	0.0010614	15391.81
240.04	212906863	-301000	0.000849	0.0010614	15375.42
239.72	213002430	-301000	0.000848	0.0010613	15359.11
239.40	213097998	-301000	0.000848	0.0010613	15342.87
239.09	213193565	-301000	0.000848	0.0010612	15326.70
238.45	213384700	-301000	0.000848	0.0010611	15294.57

TABLA 11. parámetros de la transición hielo Ih – hielo III



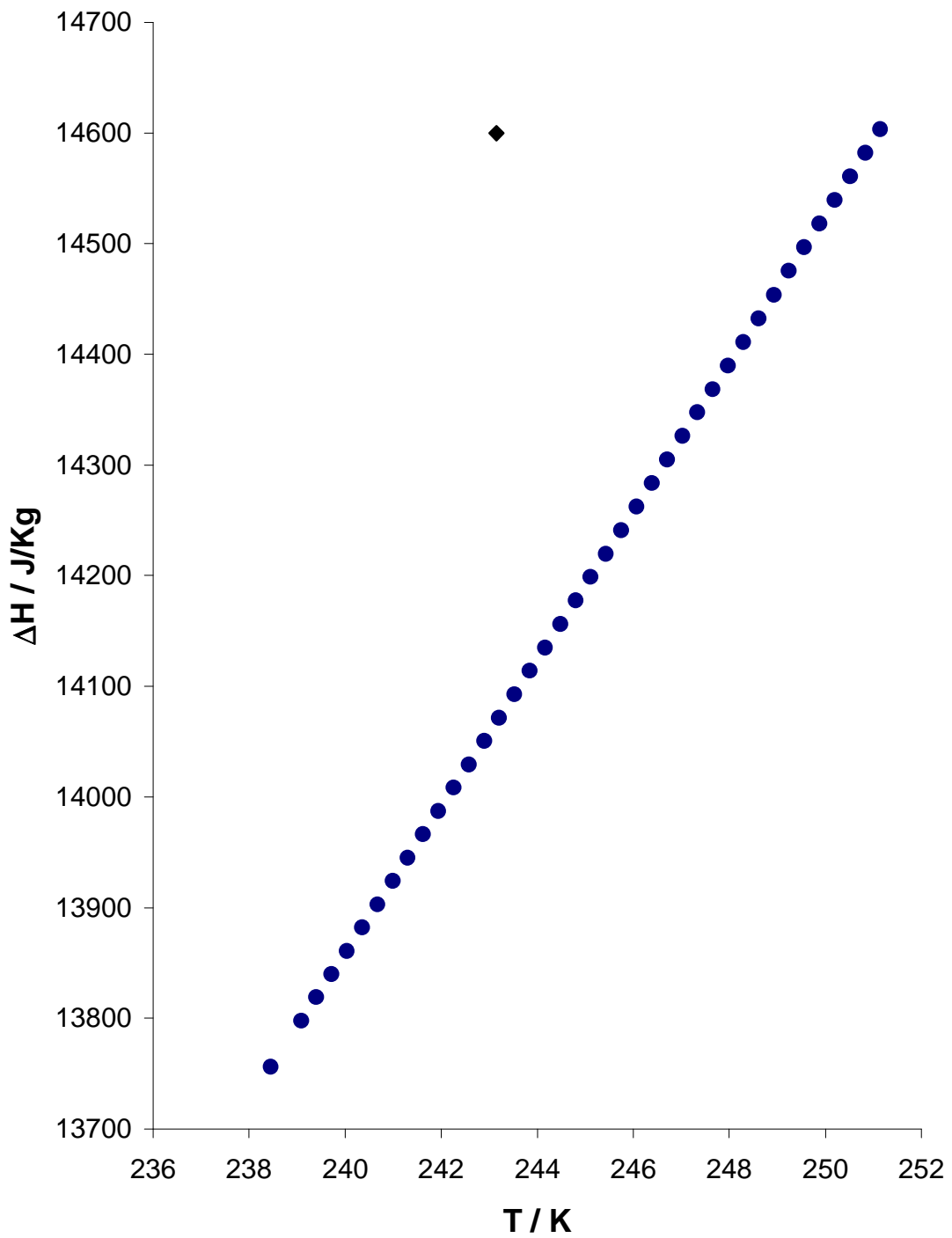


FIGURA 11.  $\Delta H$  para las transiciones Ih-III. Los círculos corresponden a los cálculos realizados en este trabajo y el rombo a un dato reportado en la ref. 33.

$T$ (K)	$P$ (Pa)	$dP / dT$ (Pa / K)	$V_{II}$ ( $m^3/Kg$ )	$V_{III}$ ( $m^3/Kg$ )	$\Delta H$ (J / Kg)
251.15	209562000	-301000	0.000870	0.0010630	14603.57
250.83	209657568	-301000	0.000851	0.0010630	15975.10
250.52	209753135	-301000	0.000851	0.0010629	15956.16
250.20	209848703	-301000	0.000851	0.0010629	15937.29
249.88	209944270	-301000	0.000851	0.0010628	15918.51
249.56	210039838	-301000	0.000851	0.0010628	15899.81
249.25	210135405	-301000	0.000851	0.0010627	15881.19
248.93	210230973	-301000	0.000851	0.0010627	15862.65
248.61	210326540	-301000	0.000851	0.0010626	15844.20
248.29	210422108	-301000	0.000851	0.0010626	15825.83
247.98	210517675	-301000	0.000851	0.0010625	15807.53
247.66	210613243	-301000	0.000851	0.0010625	15789.32
247.34	210708810	-301000	0.000851	0.0010624	15771.18
247.02	210804378	-301000	0.000851	0.0010624	15753.13
246.71	210899945	-301000	0.000850	0.0010623	15735.16
246.39	210995513	-301000	0.000850	0.0010623	15717.26
246.07	211091080	-301000	0.000850	0.0010623	15699.44
245.75	211186648	-301000	0.000850	0.0010622	15681.70
245.44	211282215	-301000	0.000850	0.0010622	15664.04
245.12	211377783	-301000	0.000850	0.0010621	15646.46
244.80	211473350	-301000	0.000850	0.0010621	15628.95
244.48	211568918	-301000	0.000850	0.0010620	15611.52
244.17	211664485	-301000	0.000850	0.0010620	15594.17
243.85	211760053	-301000	0.000850	0.0010619	15576.90
243.53	211855620	-301000	0.000850	0.0010619	15559.70
243.21	211951188	-301000	0.000850	0.0010618	15542.57
242.90	212046755	-301000	0.000849	0.0010618	15525.52
242.58	212142323	-301000	0.000849	0.0010617	15508.55
242.26	212237890	-301000	0.000849	0.0010617	15491.65
241.94	212333458	-301000	0.000849	0.0010616	15474.83
241.63	212429025	-301000	0.000849	0.0010616	15458.07
241.31	212524593	-301000	0.000849	0.0010616	15441.40
240.99	212620160	-301000	0.000849	0.0010615	15424.79
240.67	212715728	-301000	0.000849	0.0010615	15408.26
240.36	212811295	-301000	0.000849	0.0010614	15391.81
240.04	212906863	-301000	0.000849	0.0010614	15375.42
239.72	213002430	-301000	0.000848	0.0010613	15359.11
239.40	213097998	-301000	0.000848	0.0010613	15342.87
239.09	213193565	-301000	0.000848	0.0010612	15326.70
238.45	213384700	-301000	0.000848	0.0010611	15294.57

TABLA 8. parámetros de la transición hielo III – hielo V

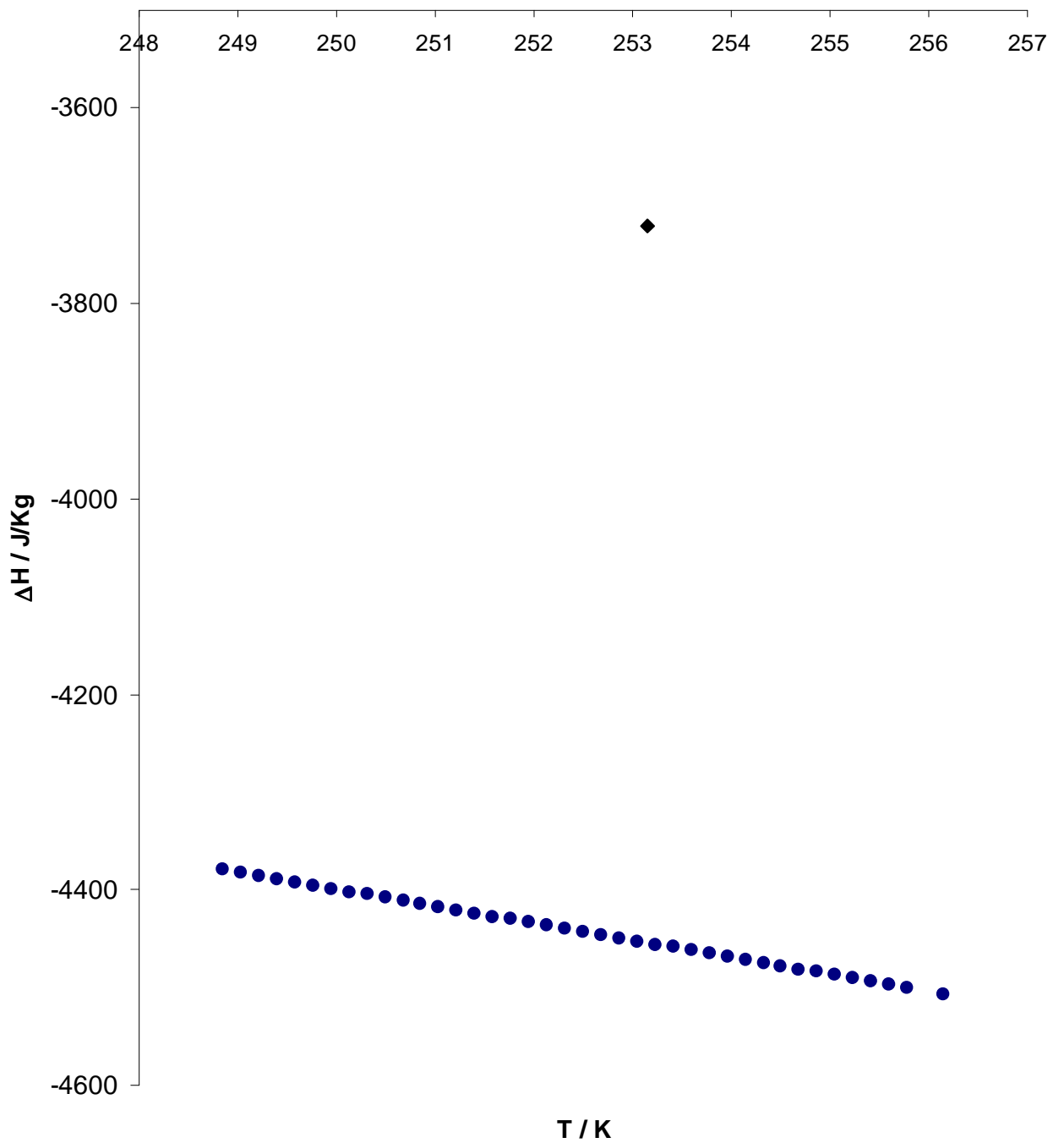


FIGURA 12.  $\Delta H$  para las transiciones III-V. Los círculos corresponden a los cálculos realizados en este trabajo y el rombo a un dato reportado en la ref. 33.

## ANALISIS DE RESULTADOS

Para la transición Ih-II se observa un  $\Delta H$  negativo lo que implica un  $\Delta S$  negativo lo cual debe ser, ya que el hielo Ih es desordenado (entropía grande) y debe disminuir su entropía cuando pasa a una fase ordenada como lo es el hielo II(entropía pequeña). Por otra parte tenemos un único dato reportado en la literatura, sin embargo al revisar la ref. 33, se menciona que ese dato fue calculado a partir de valores reportados en 1912, hace casi 100 años. Pero no menciona como hace el cálculo. De esta forma creemos que nuestros cálculos son mejores porque las ecuaciones de estado de los hielos Ih y II son sumamente confiables en todo el rango de estabilidad de ambos hielos y han sido utilizados exitosamente para realizar otro tipo de cálculos, además la ecuación de la línea de transición presenta consistencia termodinámica con los puntos triples correspondientes.

Para la transición II-III se observa un  $\Delta H$  positivo lo que implica un  $\Delta S$  positivo que es de esperarse cuando se pasa de una fase ordenada, hielo II, a una fase desordenada, hielo III.

Para la transición II-V se observa un  $\Delta H$  positivo, es decir  $\Delta S$  positivo, una vez más se esta de acuerdo con la transición fase ordenada, hielo II, fase desordenada, Hielo V. Nuestros cálculos presentan una diferencia del 1.4% con el dato reportado en la literatura [33].

Para la transición Ih-III, se tiene un  $\Delta S$  positivo, lo que es correcto, ya que el hielo Ih es completamente desordenado y el hielo III es solo parcialmente desordenado. La diferencia entre el dato reportado en la literatura y nuestros cálculos es del 3.5%.

Finalmente la transición III-V obtenemos un  $\Delta S$  negativo, lo que indica que el hielo III es una fase mas desordenada que el hielo V, En este caso observamos grandes diferencias con la referencia 33. Creemos que una razón de esta diferencia es la elevada desviación estándar que presenta la ecuación (2.5).

## CONCLUSIONES

Después de una extensa revisión bibliográfica fuimos capaces de construir el diagrama de fases del agua en el intervalo de 0 a 300 K y de 0 a 600 MPa. Para conseguir lo anterior, pudimos expresar todas las líneas de transición en un solo formato. De la misma forma conseguimos escribir las ecuaciones de estado de los hielos Ih, II, III y V en la forma  $V = V(T, P)$  de una forma completamente explícita.

Calculamos los  $\Delta H$  de transiciones sólido-sólido empleando ecuaciones de estado. Es de especial importancia recalcar que las ecuaciones de estado de los hielos III y V fueron desarrolladas completamente a partir de cálculos de Dinámica Molecular.

Para la transición Ih-II creemos que nuestros cálculos son especialmente buenos, debido a la calidad demostrada de las ecuaciones de estado que se utilizaron para hacer los cálculos.

Finalmente pudimos describir la termodinámica de las transiciones de fase sólido-sólido del agua mediante ecuaciones de estado PVT.

## BIBLIOGRAFIA

1. Knigh, Chris, Singer S. J. Hydrogen bond ordering in ice V and the transition to ice XIII. *J. Chem. Phys.* 129, 16, 164513-164513. 2008.
2. C. G Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer and J- L-Finney. The preparation and structure of hydrogen ordered phases of ice. *Science* 31, 1758-1761. 2006.
3. C. G Salzmann, P. G. Radaelli, E. Mayer and J- L-Finney. Ice XV: a new thermodynamically stable phase of ice. *Phys. Rev. Lett.* 103, 2009.
4. M.S. Krass, Ice on planets of the solar system. *J. Glaciol.* 30, 262-274. 1984.
5. D. B. Larson. Shock-waves studies of ice under uniaxial strain conditions. *J. Glaciol.* 30, 235-240. 1984.
6. E. S. Gaffney, Hugoniot of water ice, in: J. Klinger, D. Benest, A. Dolfus, R. Smoluchowski (Eds), *Ices in the Solar System*, Reidel Publishing. Co., Dordrecht, Netherlands, 119-148, 1985.
7. F. W. Davis. E. A. Smith. High pressure equation of state investigation on rocks. Technical Report DNA-tr-94-1, Defence Nuclear Agency, Alexandria, V. A. 22310-3398, 1994.
8. W. S. B. Paterson. *The physics of glaciers*. Pergamon/Elsevier Science, Oxford. 1999.
9. L. Otero, A. D. Molina-Garcia, P.D. Sanz, Some interrelated thermophysical properties of liquid water and ice. I. A. user-friendly modeling review for food high-pressure processing. *Crit. Rev. Food Sci.* 42, 339-352, 2002.
10. A. D. Molina-Garcia, L. Otero, M. N. Martino, N. E. Zaritzky, J. Arabas, J. Szczepek, P.D. Sanz, Ice VI freezing of meat: Supercooling and structure ultrastructural studies. *Meat Sci.* 66, 709-718, 2004.
11. O. V. Nagornov, V. E. Tchijov. Thermodynamic properties of ice, water, and a mixture of the two at high pressure, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* 31, 378-385, 1990.
12. V. E. Tchijov. Thermodynamic properties and thermal equations of state of high pressure ice phases, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* 34, 253-263, 1993.

13. Y. Fei, H. K. Mao, R. J. Hemley, Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H<sub>2</sub>O-ice VII to 20 GPa. *J. Chem Phys.* 99, 5369-5373. 1993.
14. V. Tchijov, J. Keller, S. Rodriguez, O Nagornov. Kinetics of phase transitions induced by shock-wave loading in ice. *J. Phys. Chem.* 101, 6215-6218. 1997.
15. V. F. Petrenko, R. W. Whitworth. *Physics of Ice*, Oxford University press, Oxford, 1999.
16. B. Kamb, C. F. Raymond, W. C. LaPlaca, A Prakash, Ordered proton configuration in ice II, from single-crystal neutron diffraction. *J. Chem Phys.* 55, 4 1934-1945, 1971.
17. Levine, *Fisicoquímica*, Mc Graw-Hill. 5° Ed. México, 2000.
18. J. D. Bernal and R. H. Flower, *J. Chem Phys.* 1, 515, 1933.
19. Ricardo Baltazar Ayala. Tesis de Doctorado. UNAM, México (2003).
20. C. Lobban, J. L. Finney and W. F. Khus. The structure and ordering of ices III and V. *J. Chem. Phys.* 12, 16, 2000.
21. B. Kamb and S. J. La Placa. *Trans. Am. Geophys. Union.* 56, V39, 1202, 1974.
22. G. C. León, S. Rodriguez Romo and V. Tchijov. Thermodynamics of high-pressure ice polymorph: ice II. *J. Phys and Chem of Sol.* 63, 843-851, 2002.
23. Ken. Nishibata, Growth of ice IV and equilibrium curves between liquid water, ice IV, ice V and ice VI. *Japanese Journal of Applied Phys.* 11, 11, 1972.
24. W. Wagner and A. Pruß. Thermodynamic properties of ordinary water. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 31, 2, 2002.
25. R. Feistel and W. Wagner, A new equation of state for H<sub>2</sub>O ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 35, 2, 2006
26. V. Tchijov, G. Cruz León, S. Rodríguez Romo and R. Feistel. Thermodynamics of ice at high pressure and low temperature. *J. Phys and Chem of Sol.* 69, 1704, 2008.
27. V. Thijov, R. Baltazar Ayala, G. Cruz León and O. Nagornov. Thermodynamics of high pressure ice polymorphs: ice III and V. *J. Phys and Chem of Sol.* 65, 1277-1283, 2004.
28. R. Baltazar Ayala and V. Tchijov. A molecular dynamics study of ice III and V using TIP4P and TIP5P water models. *Can. J. Phys.* 81, 11-16, 2003.

29. P.W. Bridgman, The pressure-volume-temperature relations of the liquid and the phase diagram of heavy water. *J. Chem. Phys.* 3, 10, 1935
30. Y. Fei, H. Kwang Mao and R. J. Hemley. Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H<sub>2</sub>O-Ice VII to 20 GPa. *J. Chem. Phys.* 99, 7, 1993.
31. R. E. Gagnon, H. Kieft, M. J. Clouter and E. Whalley, Acoustic velocities and densities of polycrystalline ice Ih, II, III, V and VI by brillouin spectrosopy. *J. Chem. Phys.* 92, 1909-1914, 1990.
32. L. A. Baez and P. Clancy. Phase equilibria in extended simple point charged ice-water system. *J. Chem. Phys.* 103, 9744-9755, 1995.
33. M. T. Kalichevsky, D. Knorr and P.J. Lillford. Potencial food applications of high-pressure effects on ice-water transitions. *Trends in food Science and Technology*, 6, 1995.
34. C. G. Zalmann, T. Loerting, I. Kohl, E. Mayer and A. Hallbrucker. Pure ice Iv from high density amorphous ice. *J. Phys. Chem.* 106. 22. 2002.
35. S. Badui, *Química de los alimentos*. 3<sup>o</sup> Ed. Addison Wesley Iberoamericana. EUA, 1999.
36. [www.Isbu.ac.uk](http://www.Isbu.ac.uk)
37. W. Wagner, A. Saul and A. Pruss. International equation for the pressure along the melting and along the sublimation curves of ordinary water substance. *J. Phys. Chem. Ref. data* 23, 515, 1994.