





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN  
ESCOLAR  
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) **Martínez Esquivel Dennise** con número de cuenta **41107201-4** de la carrera **Ingeniería Química**, se le ha fijado el día **27** del mes de **Mayo** de **2016** a las **15:00 horas** para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DR. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO
VOCAL	DR. BERNARDO CARREÓN CALDERÓN*
SECRETARIO	DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA
SUPLENTE	I.Q. RENÉ DE LA MORA MEDINA
SUPLENTE	I.Q. ALDO FERNANDO VARELA MARTÍNEZ

*[Handwritten signature]*  
 \_\_\_\_\_  
*[Handwritten signature]*  
 \_\_\_\_\_  
 Edson E. Herrera Valencia  
*[Handwritten signature]*  
 \_\_\_\_\_  
*[Handwritten signature]*  
 \_\_\_\_\_

El título de la tesis que se presenta es: "Comparación de modelos termodinámicos de formación de hidratos de gas natural".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México, D. F. a 09 de Mayo de 2016.

*[Handwritten signature]*  
 DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ  
 DIRECTOR

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"  
  
 ZARAGOZA  
 DIRECCIÓN  
 I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA  
 JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.

RECIBÍ:  
 OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
 Y DE GRADO

*[Handwritten signature]*



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN  
ESCOLAR  
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) **Bahena Aguilar Gilberto** con número de cuenta 30707154-1 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 27 del mes de Mayo de 2016 a las 13:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DR. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO
VOCAL	DR. BERNARDO CARREÓN CALDERÓN*
SECRETARIO	DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA
SUPLENTE	I.Q. RENÉ DE LA MORA MEDINA
SUPLENTE	I.Q. ALDO FERNANDO VARELA MARTÍNEZ

*[Handwritten signature]*  
\_\_\_\_\_  
*Eddie E. Herrera Valencia*  
*Rene de la Mora*  
\_\_\_\_\_  
*[Handwritten signature]*

El título de la tesis que se presenta es: "Comparación de modelos termodinámicos de formación de hidratos de gas natural".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México, D. F. a 09 de Mayo de 2016.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ  
DIRECTOR



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA" DIRECCIÓN

RECIBÍ:

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES Y DE GRADO

Vo.Bo.

*[Handwritten signature]*  
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA  
JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.

## AGRADECIMIENTOS

*No eres más porque te alaben, ni menos porque te critiquen; lo que eres delante de Dios, eso eres y nada más.*

*Thomas De Kempis*

Primero que nada, doy gracias a **Dios** y a la **vida** que me han dado tanto, por todo lo que tengo y por lo que está por llegar, por todos los momentos buenos y también los difíciles, por la hermosa **familia** que tengo, por todos mis **amigos** y **compañeros** que a pesar de la distancia siempre creyeron en que esto sería posible.

A mis padres, **Enrique Martínez Núñez** y **Graciela Esquivel Esquivel** y hermanos **Rocío Martínez Esquivel** y **Enrique Martínez Esquivel** por todo su inefable amor, cariño, fe y confianza depositada en mí.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y **Facultad de Estudios Superiores Zaragoza** por permitirme ser parte de la máxima casa de estudios, y especialmente a la carrera de Ingeniería Química por acogerme en sus instalaciones y brindarme las herramientas necesarias para ser capaz de enfrentarme a la vida laboral.

A mi gran compañero y amigo **Gilberto Bahena Aguilar**, por todo tú inmenso apoyo brindado desde el momento en el que te conocí, por la confianza que me brindaste, por todo el conocimiento que compartiste conmigo, por las experiencias y momentos tanto buenos como malos que vivimos, por tus bromas y toda esa actitud que te caracteriza que ha hecho de todo este tiempo, un tiempo muy agradable.

Al Sr. **Gilberto Bahena Román**, a su esposa **Martha Rosa Aguilar Estrada** y a sus hijos **Johana Elvira**, **José Bernardo**, **Gilberto** y **Martha Isabel Bahena Aguilar** por permitirme formar parte de su familia y tratarme como tal, ya que fue una parte muy importante para el logro de éste sueño.

Al **I. Q. René de la Mora Medina** por su confianza y apoyo, y sobre todo por siempre dar lo mejor como maestro y como persona sin pedir nada a cambio, con esa admirable vocación de enseñar que lo caracteriza.

Al **Dr. Bernardo Carreón Calderón** por darnos la oportunidad de trabajar con usted aun cuando conocía muy poco de nosotros, por su tiempo y paciencia brindada, así como de todo el apoyo e invaluable conocimiento transmitido, y por las experiencias vividas durante el tiempo que estuvimos bajo su asesoría.

A los sinodales **Dr. Rafael Sánchez Dirzo**, **Dr. Edtson Emilio Herrera Valencia**, **I. Q. Aldo Fernando Varela Martínez** por su entusiasmo, comentarios y observaciones en pro del enriquecimiento y mejora ésta tesis.

A los profesores **Alejandro Juvenal Guzmán Gómez**, **Tomás Vargas Ramírez**, **Cuauhtémoc Lagos Chávez**, **Dominga Ortiz Bautista**, **Cornelio Flores Hernández**, **Delfino Galicia Ramírez**, **Sandra Arzate Salgado** que nos guiaron durante la carrera, por los conocimientos transmitidos, por la confianza y por la amistad brindada hasta hoy día.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por el apoyo económico recibido durante la realización de esta tesis.

Al **Programa de Becas para Titulación de Exalumnos de Alto Rendimiento**.

A todos mis profesores de la educación previa a la licenciatura, **Martin**, **Aurora**, **David**, **José de Jesús**, **Guillermina**, **Jacob**, **Elia Edith**, **Osvaldo**, **Luis**, **Graciela** y **Elia** que creyeron en mí, fomentando día a día el espíritu de superación y sobre todo que estuvieron al pendiente de mi trayectoria.

A mis amigos **Ma. Guadalupe Núñez**, **Norberto de la Cruz**, **Pablo Camacho**, **Leopoldo de la Cruz**, **Gilberto Bahena**, **Andrés Martín de Jesús**, **Francisco David Barona**, **Pedro Iván González**, **Marcos Fernando de la Cruz**, **Ivonne Paola Gómez**, por sus palabras de aliento y confianza, por su apoyo, por sus buenos deseos y por creer en mí.

*Dennise Martínez Esquivel*

*A agradezco a Dios, quien dio origen al todo, y dentro de ello la interminable labor humana de tratar de descubrir completamente la mecánica de nuestro universo, alimentada insaciablemente por nuestra curiosidad. Gracias a ello, todos despertamos y llevamos a cabo nuestras tareas, incluso sin comprender que las hacemos con el propósito de aproximarnos cada vez más a Él.*

*Gracias Dios por hacerme ser parte de este todo.*

*A agradezco a mis padres, Martha Rosa Aguilar Estrada y Gilberto Bahena Román, por permitir mi existencia en este mundo, y por su amor que comenzó mucho antes de conocerme. Su apoyo, cuidados, ánimos, regaños, reprimendas cuando es necesario y consejos en todo aspecto de mi vida me han permitido alcanzar los logros que he obtenido, por ende y estrictamente hablando, logros completamente suyos. Los amaré tantas vidas tenga.*

*A agradezco a mis hermanos, Jhoana Elvira Bahena Aguilar, José Bernardo Bahena Aguilar y a Martha Isabel Bahena Aguilar, por ser mis mejores amigos, mis ejemplos, por ayudarme en cada uno de mis pasos, y por todos sus consejos cuando mi pensamiento ha estado nublado o me he encontrado intranquilo.*

*A agradezco a mi Universidad Nacional Autónoma de México, que desde mi bachillerato me mostró el otro lado de la moneda educativamente hablando. Mi segunda casa, gran cariño le tengo por haberme abierto sus brazos y dejarme ser orgullosamente puma. De aquí en adelante en cualquier lugar donde me encuentre, mostraré que ser puma es sinónimo de esfuerzo, tenacidad y de ávidos deseos de mejoría. En forma enfática, agradezco a mi Facultad de Estudios Superiores Zaragoza que me dio no sólo mi formación profesional, sino que me concedió el honor de conocer a mis amigos y colegas, personas extraordinarias, de las cuales aprendí y procuraba ser un poco de lo que todos ellos son.*

*A agradezco a todos mis profesores, desde el kínder hasta la universidad, porque cada uno a su manera, tenía en mente el preparar otro ser humano más que pudiera contribuir positivamente a nuestra sociedad. Ojalá que no me encuentre muy lejos de sus expectativas, y si es así, prometo seguir esforzándome por mejorar.*

*A manera de agradecimiento y reconocimiento, deseo plasmas algunas de las percepciones más entrañables de algunos de mis profesores de la carrera. De mi profesor Tomás Vargas, Mario Barroso, Cecilia Matsubara, Eloísa Anleu, Ma. Eugenia Ibarra, Roberto Serna, Dominga Ortiz Bautista, Cuauhtémoc Lagos, Cresenciano Echavarieta, Delfino Galicia, Cornelio Flores, descubrí que un pequeño plumón es tan poderoso que puede convertir alumnos en robles, que en la vida siempre se requiere de alguien más para que te apoye en lograr grandes cosas, que el enseñar y evaluar adecuadamente, no está en absoluto peleado con la simpatía humana, que hay que soñar no en grande, sino en inmenso, para que cuando te des cuenta, ya hayas llegado alto, que desear ser ingeniero requiere pasión, seriedad y darle importancia a cada labor, que cuando creas que no es posible lograr algo, es porque o se tiene mucho tiempo libre o porque no haces todas las tareas que se deberían hacer, que el ser alegre y darle buena cara a la vida no está peleado con la excelencia y la responsabilidad en el trabajo, que cuando veas algo en la vida,*

*ese algo dice mucho más de lo que sólo nuestros ojos vislumbran, para lograr penetrar en ello Dios nos ha dado la razón y los sentidos, que la elegancia y paciencia son muestras de cariño por querer transmitir lo que se ha aprendido, y que allá afuera no hay que equivocarse demasiado, o te tocan tus patadas.*

*Agradezco al profesor Alejandro Juvenal Guzmán Gómez, quien aunque voluntaria o involuntariamente tomó parte en este trabajo al iniciarme en el camino de la termodinámica y de quien descubrí que la tenacidad es la clave para alcanzar los sueños.*

*Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo por ser una institución noble, llena de magnificas personas, la cual me permitió desarrollar este trabajo durante mi estancia, brindándome las herramientas e incentivos económicos para dar este último gran paso en mi preparación profesional.*

*Agradezco profundamente al Dr. Bernardo Carreón Calderón, que sin conocernos, nos aceptó como tesisistas, nos ayudó y guió. De cada plática en la que nos despejaba dudas o nos brindaba un consejo, aprendí que para cada problema, tenga o no solución, nunca debe perderse la serenidad. Y que por más alto que se llegue, uno nunca deja de tocar el piso, ya que la humildad no es inversamente proporcional a los conocimientos adquiridos.*

*Agradezco extensamente al profesor y asesor René de la Mora Medina, quien desde que tuve la fortuna de conocerle, aprendí que cuando se es un ser humano sobresaliente, se puede ser aún mejor si compartes y ayudas a otro ser humano. Siempre recordaré la orientación y todo su ánimo que nos infundió en cada charla que tuvimos.*

*Agradezco a nuestros sinodales,*

*Al Dr. Edtson Emilio Herrera Valencia, que hace que lo complejo parezca un juego de niños, y que siempre ve en cada ser humano todo el potencial y la grandeza que tienen. Una persona realmente excepcional, que siempre alienta a quienes a veces no creemos en nosotros mismos. Gracias por los consejos y comentarios para con nosotros y para con el trabajo.*

*Al Dr. Rafael Sánchez Dirzo, que siempre busca que cada alumno encuentre su destino mediante el aumento de la conciencia, no sólo personal sino social, una labor muy noble y admirable que queda impregnado en la esencia de cada alumno para toda su vida.*

*Al Ingeniero Químico Aldo Varela Martínez, quien aunque desafortunadamente no tuve el honor de ser su alumno, en cierta ocasión pude observar la forma en la que con tanto esmero busca que los alumnos comprendan y se adentren en la materia.*

*Agradezco a mis compañeros y amigos de la carrera, por aguantar mis payasadas casi cinco años, particularmente a Andrés, a Nacho, a Deivid Zamora, a David Barona, a Marcangas, a Iván, a Oscar, a Carlangas, a Luis, a Ulises, a Ray, a Mary, a Vianney, a Luz, y a Licet, espero la amistad perdure al menos tres vidas más. A mi amiga Dianita, que desde que la conocí siempre su recuerdo me produce alegría.*

*Agradezco especialmente a Nis, mi compañera de grandes batallas y de quien aprendí entre muchas cosas, que cuando sueñas lejos, llegas lejos y sobre todo atisbé al verla en este camino, que llegar lejos implica sacrificios y cuesta sangre, sudor y lágrimas, y que tú eres un vivo ejemplo de que, querer es poder. Con alegría puedo decir que este no es mi logro, mejor dicho, es nuestro logro.*

*Gilberto Bahena Aguilar*



## DEDICATORIAS

*No es hasta que nos damos cuenta de que significamos algo para los demás que no sentimos que hay un objetivo o propósito en nuestra existencia.*

*Stefan Zweig*

*A mi grandioso padre, **Enrique Martínez Núñez** por confiar en mí en todo momento y por ser mi ejemplo a seguir, por todos los sacrificios que hiciste para que hoy pudiera estar dónde estoy, por enseñarme que es difícil estar lejos de casa y de la familia, por animarme a seguir aun cuando más afligida estoy, pero sobre todo, gracias por hacerme creer que todo es posible.*

*A mi hermosa madre, **Graciela Esquivel Esquivel** por su infinito amor, a quién admiro por su fortaleza y perseverancia. Por ser mi confidente, amiga y madre al mismo tiempo, por cuidarme como siempre lo haces, sin importar que estés peor. Por enseñarme a luchar con fervor por lo que deseamos y creer en mí a pesar de mis tropiezos. Y principalmente gracias siempre tener ese amor tan cálido disponible para mí.*

*A mi hermana, **Rocío Martínez Esquivel** por ser mi mejor amiga y compañera en ésta vida, y aunque a veces peleamos, sé que el amor que nos tenemos es inquebrantable. Gracias por siempre preocuparte por mí de esa manera en que lo haces, por consolarme cuando lo he necesitado y por demostrar el orgullo que sientes de ser mi hermana, y por todas esas pláticas a las altas horas de la madrugada. Y más que nada, gracias por confiar y creer en mí y que todo saldría bien.*

*A mi hermano, **Enrique Martínez Esquivel** por ser mi defensor y enseñarme que no importa la edad ni el tamaño, uno puede ser tan rudo o cariñoso como uno quiera. Por regalarme tantos momentos de risa y alegría, y por ser un amigo y compañero de aventuras y experiencias.*

*A mis abuelos **Lorenza Esquivel Hurtado** y **Juan Martínez Plata** por demostrar su cariño cada uno a su manera, por sus consejos llenos de sabiduría, y por siempre alentarme a seguir a delante y ser mejor día a día.*

*A la memoria de mis abuelos que en paz descansen **Dolores Núñez Martínez** y **Pedro Esquivel Flores** porque sé que donde quiera que estén, siempre nos cuidan y aun cuando su pérdida es irreparable para todos, cuando pensemos en él recordaremos las buenas acciones que realizaron por nosotros y nos sentiremos felices de haber compartido parte de su vida.*

*Dennise Martínez Esquivel*

*Dedico esta tesis a mi familia completa, a mis padres, a mis hermanos, a mis tíos, primos, y mis abuelos. Con recuerdo muy especial a mis abuelos **Elvira Estrada Flores**, **A Alfredo Aguilar Enríquez** y **José Bahena Ocampo**. Y a mi tía **Josefina Aguilar Estrada**, mis estrellas en el firmamento.*

*Gilberto Bahena Aguilar*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	vi
OBJETIVOS.....	vii
INTRODUCCIÓN.....	viii

### CAPÍTULO I. GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

I.1 Aspectos generales del gas natural y los hidratos en el aseguramiento de flujo.....	001
I.2 ¿Qué son los hidratos? .....	011
I.3 Antecedentes de los hidratos.....	013
I.4 Importancia de los hidratos.....	016
I.5 Estructuras de hidratos de gas natural.....	020
I.5.1 Hidrato tipo I.....	020
I.5.1.1 Formadores tipo I.....	021
I.5.2 Hidrato tipo II.....	022
I.5.2.1 Formadores tipo II.....	022
I.5.3 Hidrato tipo H.....	023
I.5.3.1 Formadores tipo H.....	024
I.6 Propiedades de los hidratos.....	027
I.6.1 Masa molar.....	027
I.6.2 Densidad.....	027
I.6.3 Entalpía de fusión.....	028
I.6.4 Conductividad térmica.....	029
I.6.5 Coeficiente de expansión térmica.....	030
I.6.6 Propiedades eléctricas de los hidratos.....	030
I.6.7 Propiedades mecánicas de los hidratos.....	031
I.6.8 Propiedades químicas de huéspedes potenciales.....	032
I.6.9 Otros formadores de hidratos.....	032
I.6.9.1 Freones.....	032
I.6.9.1 Halógenos.....	032
I.6.9.1 Gases nobles.....	032

I.7 Zona de estabilidad de los hidratos en la naturaleza.....	032
I.7.1 Estabilidad en regiones permafrost.....	034
I.7.2 Estabilidad en ambientes marinos profundos.....	034
I.7.3 Otros factores que afectan la estabilidad en los hidratos.....	034
1.7.3.1 Salinidad.....	034
1.7.3.2 Composición del gas.....	035
I.8 Condiciones de formación de los hidratos.....	035
I.8.1 Proceso de formación de los hidratos de gas.....	035
I.8.2 Mecanismos de nucleación.....	037
I.8.3 Condiciones termodinámicas para la formación de moléculas de hidratos de gas.....	039
I.8.4 Diagrama de Fases.....	039
I.9 Prevención de hidratos.....	042
I.9.1 Remoción de agua.....	042
I.9.2 Control de temperatura.....	043
I.9.3 Adición de inhibidores.....	043
I.9.4 Principales clases de inhibidores.....	043
I.9.4.1 Inhibidores termodinámicos.....	043
I.9.4.2 Inhibidores de baja dosis.....	045
I.9.4.2.1 Inhibidores cinéticos.....	045
I.9.4.2.2 Anti – aglomerantes.....	046
I.9.5 La termodinámica de los inhibidores.....	047
I.9.6 Corrección y eliminación de tapones de hidratos.....	049

## CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA CLÁSICA

II.1 Introducción a la termodinámica clásica.....	051
II.2 Primera ley de la termodinámica.....	053
II.3 La entropía y la segunda ley de la termodinámica.....	057
II.4 Relaciones fundamentales.....	060
II.4.1 Definición de Entalpía.....	060
II.4.2 Temperatura y Presión constantes: La energía de Gibbs.....	061
II.4.3 Temperatura y Volumen constantes: La energía de Helmholtz.....	062
II.4.4 Definiciones termodinámicas.....	062
II.5 Equilibrio.....	064
II.5.1 Tipos de equilibrio.....	065
II.5.2 Equilibrio Térmico.....	065
II.5.3 Equilibrio Mecánico.....	066
II.5.4 La energía de Gibbs y Helmholtz como criterios de equilibrio.....	068

II.6 Propiedades molares parciales y Teorema de Gibbs – Dühem.....	069
II.6.1 Relación entre las propiedades totales y las propiedades molares parciales.....	072
II.6.2 La energía molar parcial de Gibbs.....	072
II.7 Termodinámica del equilibrio de fases.....	075
II.7.1 El potencial químico como criterio para el equilibrio de fases.....	077
II.7.1.1 Sistemas de un sólo componente.....	077
II.7.2 Efecto de la temperatura y presión en el potencial químico.....	079
II.7.3 El papel de la energía y la entropía en el equilibrio de fases.....	081
II.7.4 El equilibrio de fases en sistemas multicomponente.....	083
II.8 La regla de las fases.....	084
II.9 Fugacidad.....	086
II.10 Ecuaciones de Estado.....	089
II.10.1 Estados correspondientes.....	091
II.11 Equilibrio Líquido – Vapor y equilibrio Líquido – Líquido.....	093
II.11.1 Coeficiente de fugacidad y de actividad.....	095
II.12 Reglas de Mezclado.....	098
II.13 El enfoque de una disolución de grupos funcionales.....	100
II.13.1 El modelo UNIFAC.....	101
II.13.2 La ecuación de Soave – Redlich – Kwong Predictiva (PSRK).....	103
II.13.2.1 Cálculo de los coeficientes de fugacidad con la ecuación PSRK.....	104
 <b>CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA</b>	
III.1 Introducción a la Termodinámica Estadística.....	107
III.2 Relación entre la Termodinámica Clásica y la Termodinámica Estadística.....	110
III.3 Probabilidad.....	112
III.4 Ensemble: Equivalente estadístico de un sistema.....	115
III.5 Entropía y probabilidad.....	117

III.6 Tipos de ensamble.....	121
III.6.1 Ensamble microcanónico.....	121
III.6.2 Ensamble canónico.....	123
III.6.3 Función de partición.....	124
III.6.4 Distribución de Maxwell – Boltzmann.....	129
III.6.5 Análogos estadísticos de la propiedades termodinámicas en el ensamble canónico.....	133
III.6.6 Ensamble macrocanónico.....	139
III.6.7 Análogos estadísticos de la propiedades termodinámicas en el ensamble macrocanónico.....	143
III.7 Interpretación del calor en la termodinámica estadística.....	148
III.8 Estadística de Fermi – Dirac y Bose – Einstein.....	149

## CAPÍTULO IV. TERMODINÁMICA APLICADA A LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

IV.1 Introducción a la termodinámica de los hidratos.....	151
IV.2 La primera aproximación: Los métodos gráficos.....	151
IV.2.1 El método de la densidad relativa del gas.....	151
IV.2.2 El método del coeficiente de distribución K.....	154
IV.2.2.1 Cálculo flash.....	155
IV.2.2.2 Formación incipiente del sólido.....	156
IV.2.2.3 Equilibrio con hidrocarburos líquidos.....	157
IV.2.3 El método de Baillie – Wichert.....	159
IV.3 Los modelos termodinámicos fundamentales.....	163
IV.3.1 Adsorción simple en sólidos y el modelo de Langmuir.....	163
IV.3.2 La teoría de celda de Lennard – Jones – Devonshire y los potenciales de Mie, Lennard – Jones y Kihara.....	165
IV.3.2.1 El potencial de Mie.....	166
IV.3.2.2 El potencial de Lennard – Jones.....	166
IV.3.2.3 El potencial de Kihara.....	166
IV.3.3 La disolución sólida: El modelo de van der Waals – Platteeuw.....	167
IV.3.3.1 Construcción de la gran función de partición.....	169
IV.3.3.2 El potencial químico del agua en hidratos.....	173
IV.3.4 El uso del potencial de Kihara: La comparación de potenciales de McKoy y Sinanoglu.....	180
IV.3.5 Sistemas con abundante agua líquida: el desarrollo de las expresiones por Saito, Marshall y Kobayashi.....	182

IV.3.6 La introducción de una función potencial basada en el modelo de Kihara por Nagata y Kobayashi.....	184
IV.3.7 El primer algoritmo de cálculo informático para sistemas multicomponente por Parrish y Prausnitz.....	186
IV.3.8 La formación de hidratos en sistemas de hidrocarburos líquidos: la modificación de Ng y Robinson.....	193
IV.3.9 La optimización de los parámetros de Kihara mediante la determinación experimental de $\Delta\mu$ y $\Delta h$ por Dharmawardhana.....	195
IV.3.10 Fugacidades en fase hidrato.....	197
IV.3.11 Modelos basados en fugacidad.....	200
IV.3.11.1 La relación entre la fugacidad del agua en fase hielo con la fugacidad del agua en fase hidrato: el modelo de Yoon J. H. et al.....	200
IV.3.11.2 Un cambio en el cálculo de la constante de Langmuir por Klauda J. B. et al.....	208
RESULTADOS.....	215
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	239
CONCLUSIONES.....	251
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	253
<b>ANEXOS</b>	
APÉNDICE A: Lista de Figuras.....	261
APÉNDICE B: Lista de Tablas.....	265
APÉNDICE C: Gráficas para el método del Coeficiente de Distribución K.....	267
APÉNDICE D: Tablas de Resultados.....	275
APÉNDICE E: Trabajos generados a partir de ésta tesis.....	311

## RESUMEN

Éste trabajo parte de la definición de lo que es un hidrato de gas natural, incluyendo su perspectiva histórica y la problemática existente en los pozos de producción. Posteriormente se describen las propiedades físicas y las condiciones a las que los hidratos se forman, así como las maneras en las que se les puede prevenir.

Una vez que ya se cuenta con la concepción de un hidrato de gas natural, se presentan los conceptos de la Termodinámica desde su enfoque clásico, que son ocupados en los modelos de equilibrio termodinámicos para la estimación de puntos de formación incipiente de hidratos de gas natural.

Debido a la forma en la que se han desarrollado los modelos de equilibrio para hidratos, es necesario hacer una mención de los conceptos de la Termodinámica pero desde su enfoque estadístico, el cual puede decirse que es un punto clave en la descripción de aquellos sistemas en los que pueden presentarse la formación de hidratos.

Con la descripción de los enfoques clásico y estadístico, la siguiente parte del trabajo busca brindar la comprensión del vínculo entre ambos enfoques de la Termodinámica para la descripción de sistemas formadores de hidratos, junto con un desarrollo cronológico de algunos modelos y avances notables en el área de la estimación de curvas de formación, terminando con la descripción de dos modelos actuales basados en fugacidad, y con los cuales se desarrolló una herramienta computacional construida en el lenguaje de programación Fortran, que permite modelar puntos de formación incipiente ocupados en la construcción de envolventes de hidratos puros y multicomponente, y así poder realizar una comparación del desempeño de cada modelo ocupando como parámetros de referencia datos experimentales.

Si bien es cierto, que las operaciones en las que se producen, se transportan y son procesados el petróleo y el gas natural, tienen dentro de sus objetivos el aseguramiento de flujo, cada una de estas operaciones en las que exista presencia de agua, tendrá el riesgo asociado a la formación de hidratos a partir de los hidrocarburos más ligeros. Por tanto, comprender la naturaleza de los hidratos proporciona la capacidad de predecir las presiones y temperaturas mínimas a las que los hidratos sean estables, lo cual permite definir los límites termodinámicos a los que pueden llevarse a cabo las operaciones con seguridad, o en su defecto dar la posibilidad de tomar acciones que puedan prevenir su formación, y que su presencia desafortunadamente pueda provocar daños mayores en los equipos, o incluso, considerablemente más grave, una pérdida humana.

El mejor intento de representar nuestro camino recorrido, con las partes que a nuestra consideración son las más destacadas, se encuentran descritas hoja a hoja en éste trabajo, con la simple intención de poder brindar a manera de introducción, una pequeña mirada al fascinante mundo de los hidratos de gas natural, y que indirectamente se otorgue una concepción de lo inmenso e interesante que un sólo tema puede llegar a ser.

## OBJETIVOS

### GENERAL

Dar un panorama esencial de lo que son los hidratos de gas natural, su importancia de estudio en la industria del petróleo, los fundamentos científicos hasta hoy existentes para su entendimiento, así como el desarrollar una herramienta computacional que basada en algún modelo termodinámico actual, permita la obtención de las condiciones de formación incipiente para sistemas en los que se puedan presentar dichos hidratos.

### ESPECÍFICOS

- Realizar una amplia revisión bibliográfica acerca de los hidratos de gas natural, con el objetivo de brindar una concepción clara sobre lo que son los hidratos y su proceso de formación.
- Vincular de forma gradual los conceptos empleados de la Termodinámica, tanto en su enfoque clásico como en su enfoque estadístico, concernientes a los modelos de hidratos.
- Brindar un panorama histórico que permita comprender los avances que se tienen en la implementación de los aspectos científicos enfocados a la resolución de un problema práctico.
- Elaborar un programa computacional en lenguaje de programación Fortran que permita construir curvas de coexistencia para hidratos en sistemas simples y multicomponente de hidrocarburos ligeros – agua.



## INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas natural son compuestos sólidos no estequiométricos de inclusión cristalina, macroscópicamente parecidos al hielo, que constituyen un subgrupo de los Clatratos. Estos compuestos se forman cuando el agua se asocia con pequeñas moléculas disueltas de gases ligeros, no polares e hidrofóbicos, generalmente a bajas temperaturas y altas presiones sin que se genere alguna unión química.

El papel de las moléculas de agua (moléculas *anfitrión*) es formar, mediante una red de puentes de hidrógeno, una estructura cristalina continua conocida como el enrejado del hidrato, la cual consiste de intersticios disponibles denominados cavidades o jaulas. Estas cavidades encapsulan a las moléculas de gas (moléculas *huésped*) con la finalidad de brindar estabilidad a los enrejados de agua, atribuida a las fuerzas de atracción de van der Waals entre ellas.

Se conocen tres tipos de estructuras cristalinas distintas de hidratos comúnmente encontrados tanto en la industria como en la naturaleza formadas a partir de los gases formadores, constituyentes del gas natural, conocidas como estructuras *sI*, *sII* y *sH*.

Los hidratos han sido una fuente de problemas en la industria energética debido a que las condiciones a las que el petróleo y gas se producen, se transportan y son procesados, son normalmente adecuadas para su formación. En los sistemas de producción de hidrocarburos, las altas presiones están presentes debido a la columna hidrostática (profundidad) aunado a las presiones de operación de la tubería para el flujo, las bajas temperaturas pueden encontrarse a partir del ambiente externo, por ejemplo, tuberías en el fondo marino, o el enfriamiento por el efecto de Joule – Thompson durante la expansión del gas. En el océano, las tuberías pueden recorrer decenas de kilómetros. Debajo de los 500-1000 m de profundidad, la temperatura del océano es uniforme y se enfría a alrededor de los 3 °C.

El agua usualmente se encuentra presente durante el proceso de producción del hidrocarburo. En el caso del gas natural que sale del yacimiento (saturado con agua), al expandirse dentro de los separadores o en la cabeza del pozo, la temperatura cae y los hidratos de gas sólidos se forman y bloquean las tuberías y otros equipos de procesamiento.

Las altas velocidades de la corriente de gas, las pulsaciones de presión de la corriente de gas (debidas a los compresores) o la incorporación de algún pequeño cristal de hidrato en conjunto, es decir, las condiciones de operación reales aceleran la formación del hidrato, una vez que se han alcanzado las condiciones adecuadas de presión, temperatura y composición.

Cada determinado tiempo, en alguna parte del mundo ocurre una lesión de gravedad y/o un daño mayor en el equipo debido a los hidratos, por lo que la razón más importante para comprender los bloqueos ocasionados por la formación de hidratos es la seguridad. Si un tapón se ha formado en una tubería, este debe ser remediado tan rápido como sea posible con el fin de minimizar pérdidas económicas. Algunas opciones para eliminar los tapones de hidratos incluyen la inyección de inhibidores, calentar o despresurizar.

Ser capaz de predecir las presiones y temperaturas de disociación de los hidratos (para una mezcla particular de gas) es crucial para la industria del gas y petróleo, debido a que en cualquier operación en la que la formación de hidratos no se desea, la presión mínima en la que los hidratos son estables en presencia de fase líquida rica en agua definirá los límites termodinámicos de la operación.

Como primer capítulo, se comienza con una justificación de la importancia y papel que tienen los hidratos en la actualidad, seguido de la definición, estructuras y propiedades físicas de los hidratos de gas natural, concluyendo el capítulo con las condiciones y proceso de formación y algunas estrategias ocupadas para prevenir su formación en las tuberías.

En el segundo capítulo se aborda la primera y la segunda ley de la termodinámica, así como las relaciones fundamentales que de estas leyes emanan, y el equilibrio físico, posteriormente se plantea la perspectiva del equilibrio de fases, y se concluye el capítulo con la revisión de la ecuación de estado PSRK, y el modelo de contribución de grupos UNIFAC.

El tercer capítulo tiene como objetivo el mostrar que es posible construir las propiedades termodinámicas mediante una base de estadística y probabilidad, ocupando como eje central las funciones de partición acordes a las especificaciones que en el sistema o ensamble se hayan definido.

En el último capítulo se muestran a manera de cronología, algunos de los desarrollos más importantes para determinar las condiciones de formación de hidratos, desde los primeros métodos manuales o gráficos, pasando por el modelo base por excelencia de van der Waals – Platteeuw, y concluyendo con los dos modelos actuales ocupados en la comparación de desempeño, el cual es el objetivo principal en este trabajo.

# CAPÍTULO I

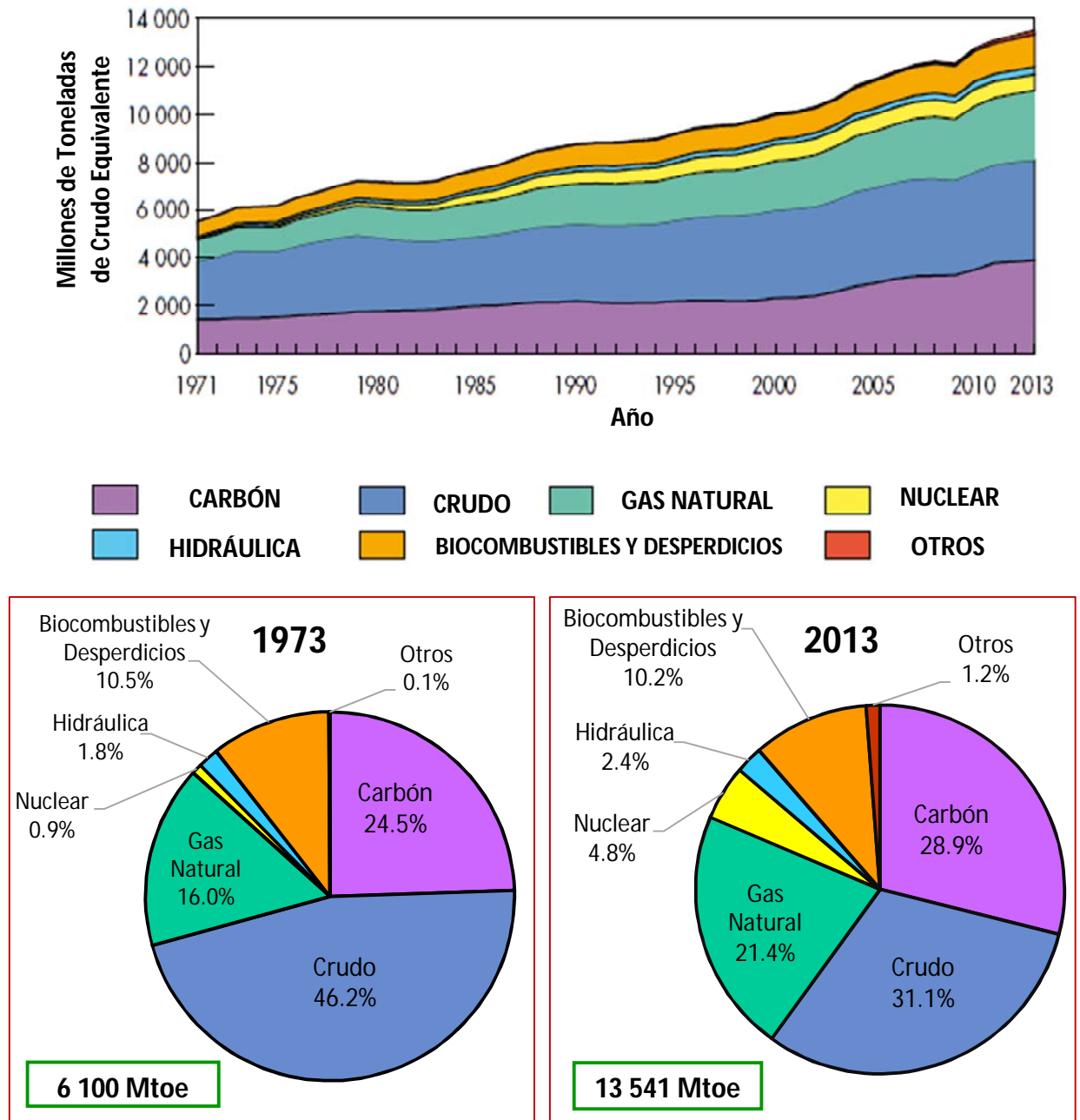
## GENERALIDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

*Cuando leemos demasiado deprisa o demasiado despacio, no entendemos nada.*

Blaise Pascal

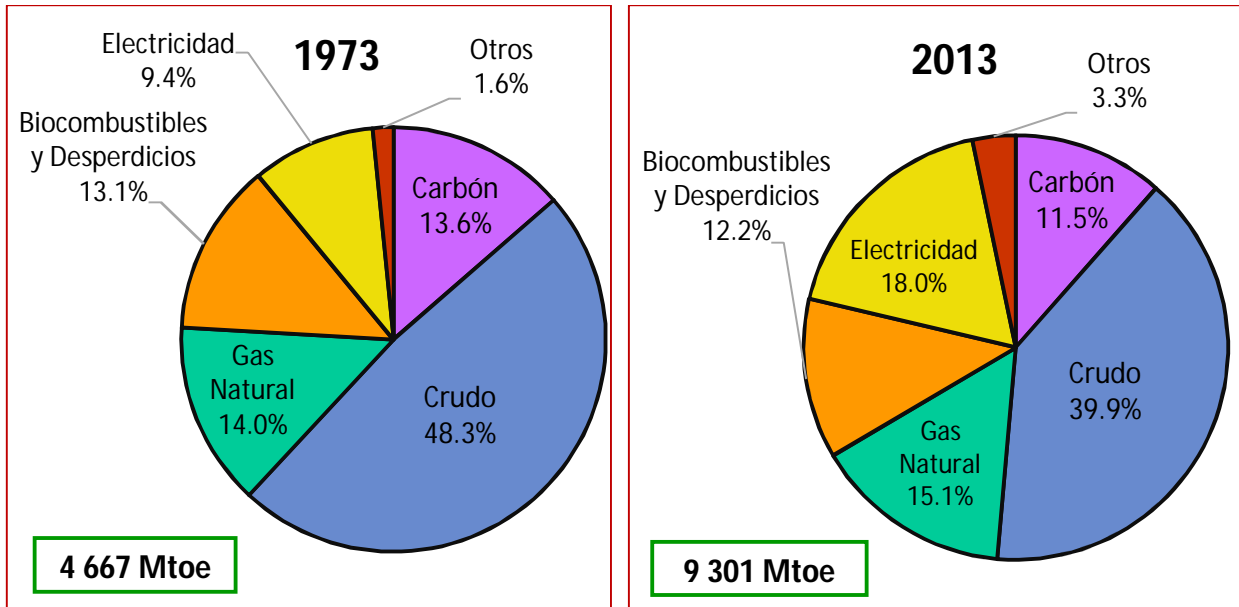
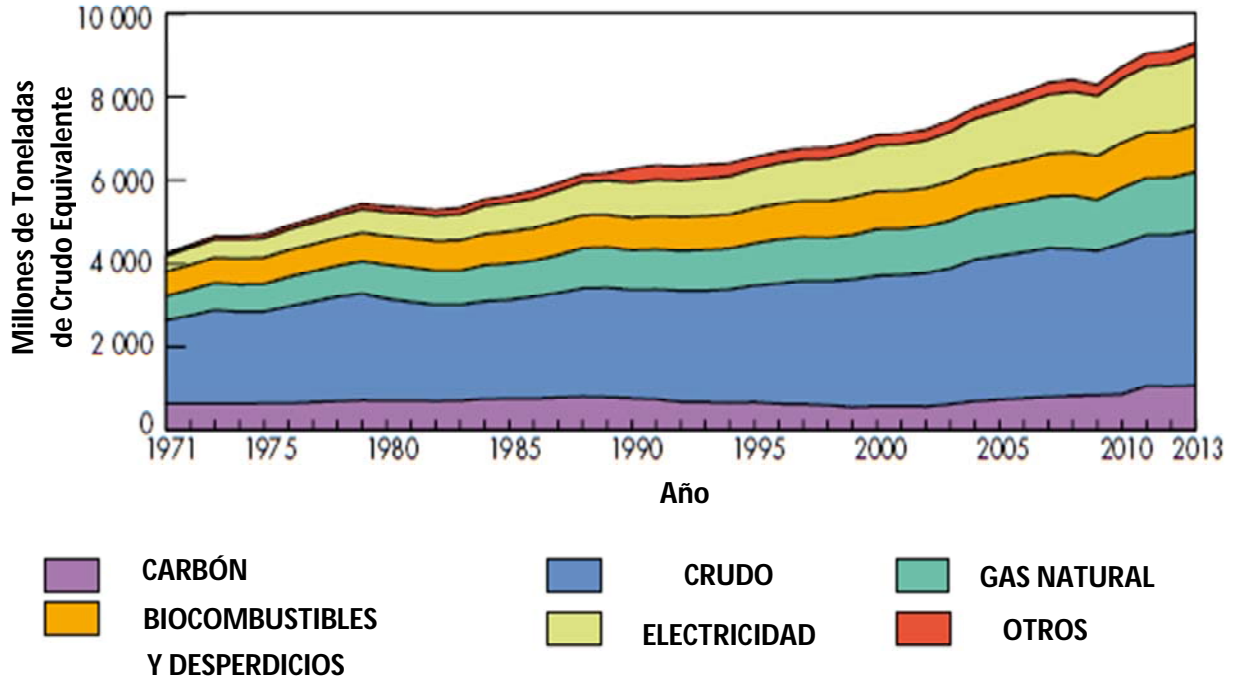
**I.1 ASPECTOS GENERALES DEL GAS NATURAL Y LOS HIDRATOS EN EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO**

La energía impulsa la vida humana, es crucial para el continuo desarrollo humano y para la vida misma. Por lo que es una necesidad contar con un suministro accesible y seguro de energía para la sustentabilidad de las sociedades modernas. A pesar de que los combustibles fósiles no son fuentes de energía ideales, el mundo actualmente continúa dependiendo en gran medida de ellos para satisfacer sus requerimientos energéticos. Los combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón proporcionan casi el 80 % de las demandas energéticas mundiales. Ver Figuras I.1 y I.2 [12].



**FIGURA I.1** Suministro total de energía primaria mundial desde 1971 a 2013. Donde *Otros*, incluye geotérmica, solar, eólica, calor, etc. *Mtoe* es la abreviación de Millones de Toneladas de Crudo Equivalente [21].

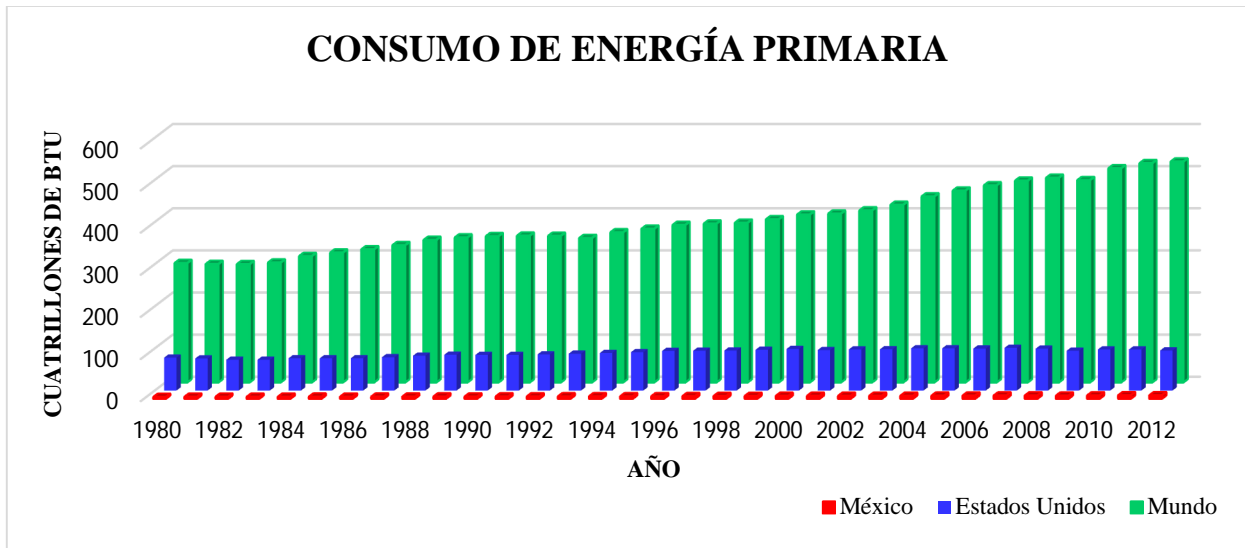
De manera convencional se ocupa el término portador de energía, a aquellas sustancias que podrían ser ocupadas para producir energía útil, tanto directamente o mediante uno o diversos procesos de conversión. De acuerdo al grado de conversión, los portadores de energía son clasificados en portadores primarios, secundarios y finales. El contenido energético respectivo a los portadores consiste en energía primaria, secundaria y final [12].



**FIGURA I.2** Consumo total de energía primaria mundial desde 1971 a 2013. Donde *Otros*, incluye geotérmica, solar, eólica, calor, etc. *Mtoe* es la abreviación de Millones de Toneladas de Crudo Equivalente [21].

Los portadores de energía primaria son sustancias que aún no han experimentado ninguna conversión tecnológica, es decir son fuentes de energía que aparecen de forma natural, como el crudo, el gas natural, el carbón, la radiación solar, la energía geotérmica, etc.

Los portadores de energía secundarios pueden obtenerse a partir de los portadores primarios, sometidos a alguna pérdida por conversión y distribución, o también obtenerse de otros portadores secundarios, algunas fuentes de energía secundaria son los combustibles a partir del crudo, la electricidad, el gas que se consume en las ciudades, etc. Los portadores finales son las corrientes energéticas directamente consumidas por el usuario final, son el resultado de la energía secundaria menos las pérdidas de conversión, distribución y autoconsumo. Por último, la energía útil es la energía que tiene disponible el consumidor después del último paso de conversión para satisfacer sus demandas. En la Figura I.3 se muestra el consumo de energía primaria a nivel mundial, en los Estados Unidos de América y en México desde 1980 hasta el 2012, en cuatrillones ( $1 \times 10^{24}$ ) de BTU [12].



**FIGURA I.3** Consumo de energía primaria desde 1980 hasta 2012, comparación del consumo de México y Estados Unidos, respecto del consumo mundial [103].

Dentro de los combustibles fósiles, el gas natural es el más energéticamente eficiente. Aunque el uso principal del gas natural es como combustible, es también una fuente de hidrocarburos como materia prima petroquímica y una fuente importante de azufre. Su popularidad como una fuente energética se espera que aumente considerablemente en el futuro, debido a que el gas puede ayudar a lograr dos metas energéticas importantes para el siglo XXI, la primera es proporcionar un suministro de energía sustentable para los servicios necesarios para el desarrollo social y económico y, segundo disminuir el impacto adverso en el clima global y al medio ambiente en general. El consumo y comercio del gas natural ha estado creciendo gradualmente en las últimas dos décadas, lo que ha fortalecido su posición como fuente energética global. Las Figuras I.4 a I.7 muestran una comparación del consumo de gas natural y petróleo de los Estados Unidos de América y México, respecto del consumo global, en unidades de energía y su equivalente en pies cúbicos o barriles [33].

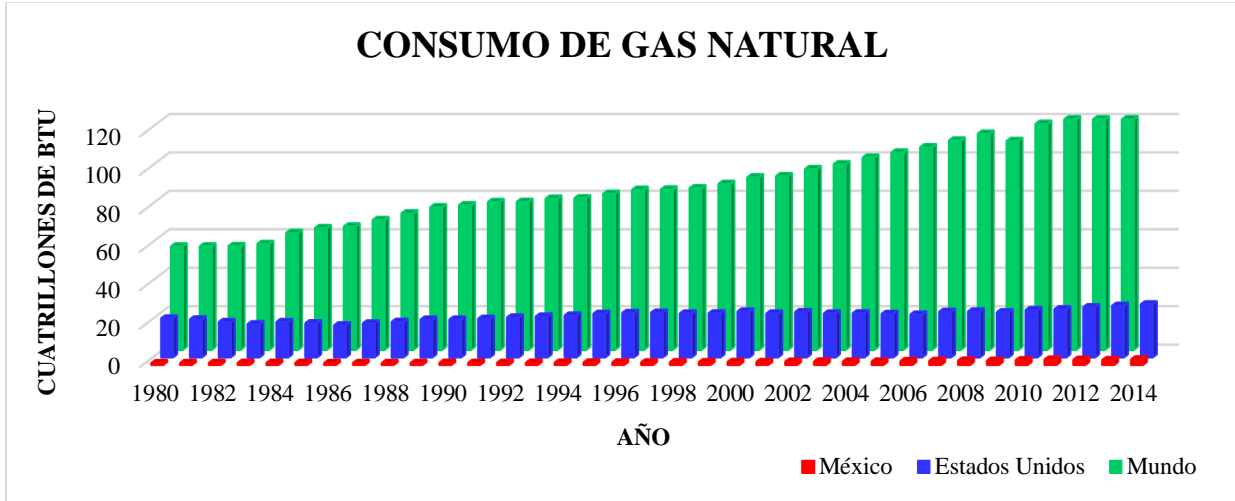


FIGURA I.4 Consumo de Gas Natural en Cuatrillones de BTU desde 1980 hasta 2014 [103].

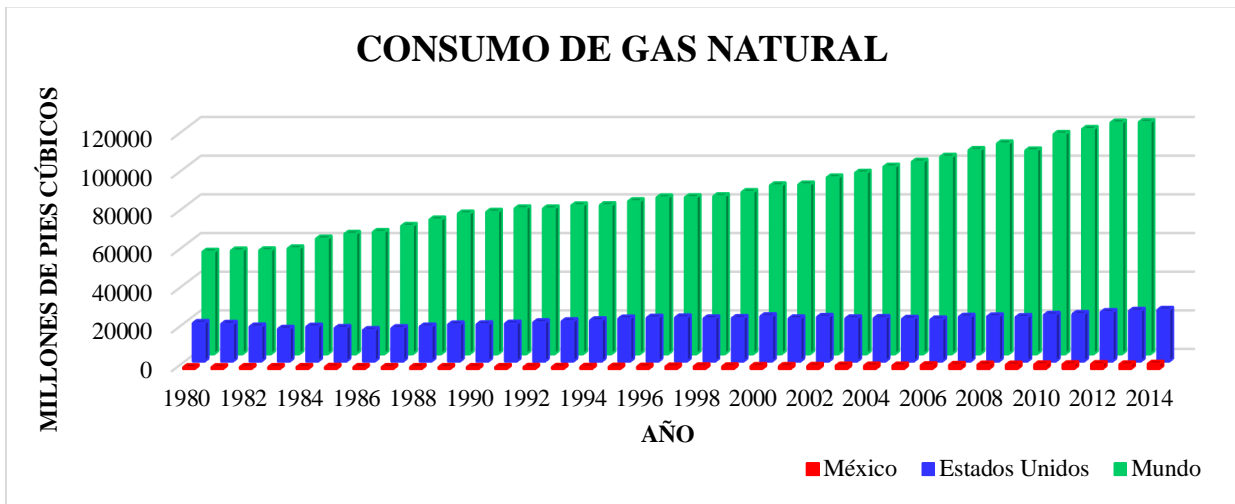


FIGURA I.5 Consumo de Gas Natural en Millones de Pies Cúbicos desde 1980 hasta 2014 [103].

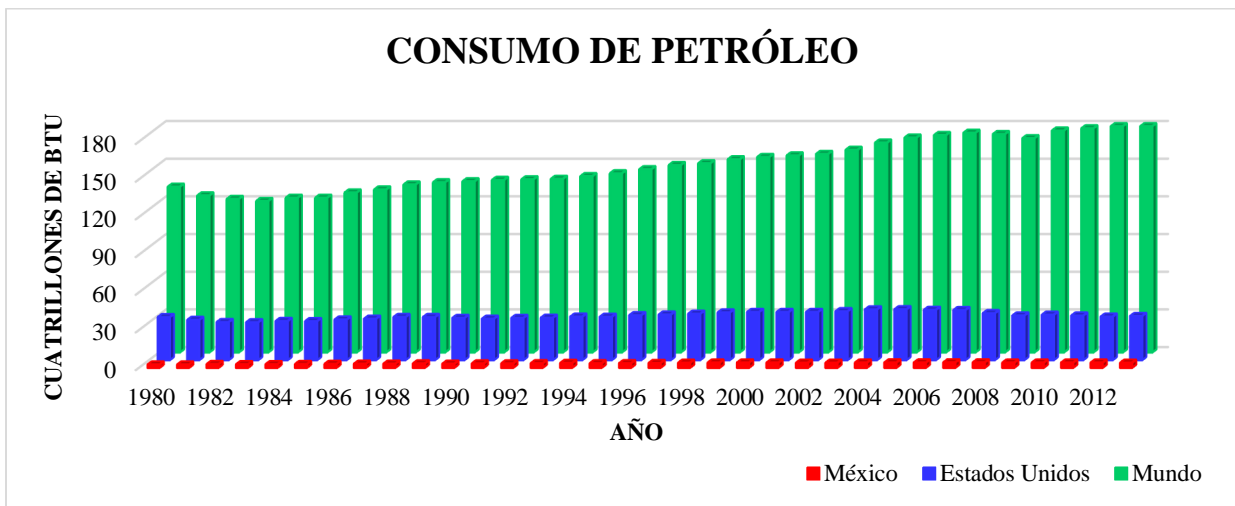


FIGURA I.6 Consumo de Petróleo en Cuatrillones de BTU desde 1980 hasta 2012 [103].

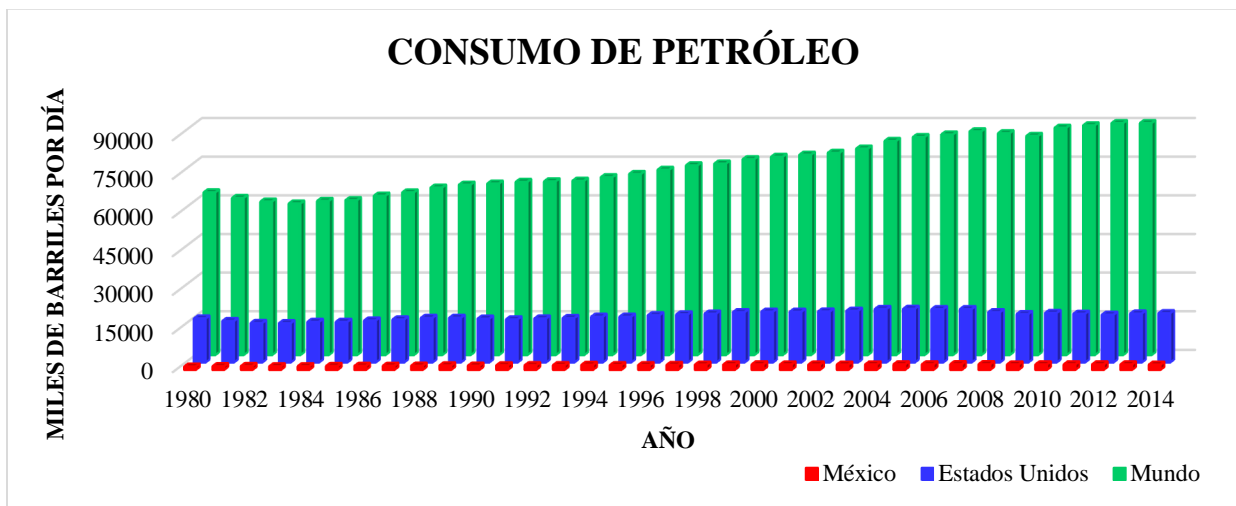


FIGURA I.7 Consumo de Petróleo en Miles de Barriles por día desde 1980 hasta 2014 [103].

El gas natural es una mezcla compleja de componentes hidrocarburos y no hidrocarburos, y existe como un gas bajo condiciones atmosféricas. Prácticamente cientos de compuestos diferentes pueden estar presente en el gas natural, inclusive dos pozos que se encuentren produciendo a partir del mismo yacimiento pueden producir gases de diferente composición conforme el yacimiento se agota [39].

Dependiendo de su origen, se puede clasificar en gas asociado y no asociado, donde el primero es el que se extrae junto con el petróleo y puede contener naftas, mientras que el no asociado es el que se encuentra en depósitos que no contienen petróleo crudo. Dependiendo de su composición, se puede clasificar en amargo, dulce, húmedo y seco. El gas amargo contiene derivados del azufre, como el ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros y bisulfuros. El gas dulce es aquel que no presenta compuestos derivados del azufre. El gas húmedo es el que contiene cantidades importantes de hidrocarburos más pesados que el metano, mientras que el seco contiene cantidades menores de otros hidrocarburos [104].

Aunque el gas natural está formado principalmente de metano, también puede tener cantidades significativas de etano, propano, butanos, pentano, así como trazas de hexano y otros hidrocarburos más pesados. Muchos tipos de gas natural usualmente contienen nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros tipos de constituyentes de azufre como los mercaptanos (R – SH), sulfuro de carbonilo (COS), y bisulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>). Pueden estar presentes también trazas de argón, hidrógeno y helio. Otras sustancias metálicas como el arsénico, selenio, mercurio y uranio pueden también presentarse en trazas dentro del gas natural. El gas natural es incoloro, inodoro, insípido y más ligero que el aire. La Tabla I.1 muestra algunas propiedades y composición de un gas natural típico.

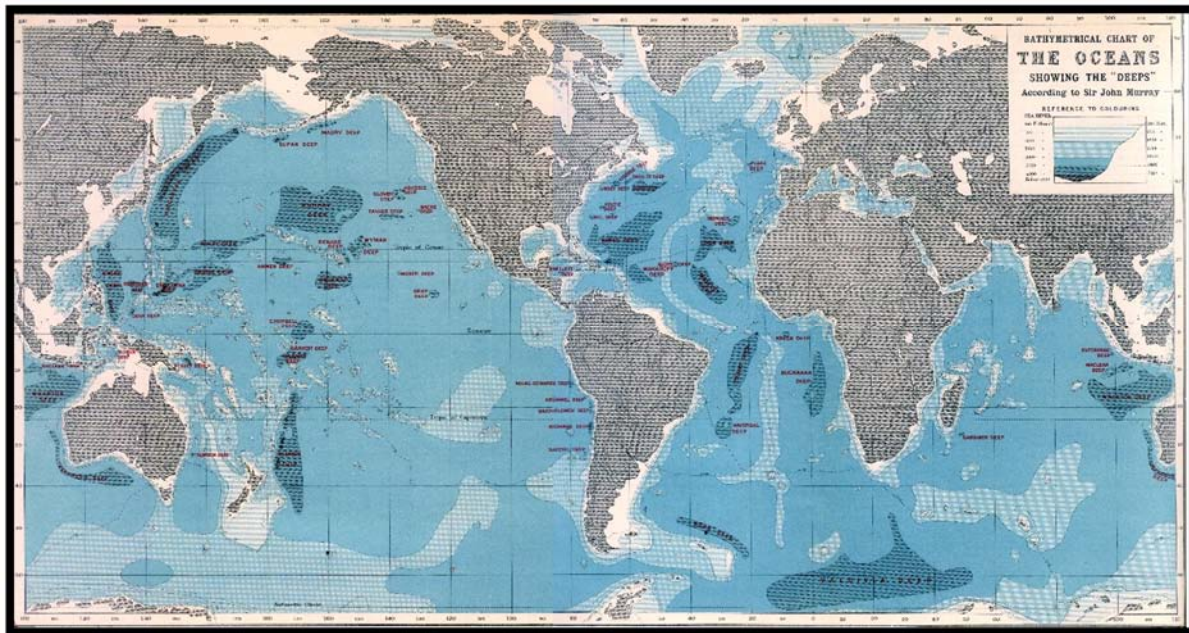
Ya que el gas natural es esencialmente irremplazable, es importante tener una idea de cuánto gas natural queda en el mundo para ser ocupado. Determinar la cantidad de gas natural en el mundo involucra hacer inferencias y estimaciones. No existe una única forma en que la industria cuantifica un estimado sobre el gas natural. Con las nuevas tecnologías, estos estimados se vuelven cada vez más confiables [33].



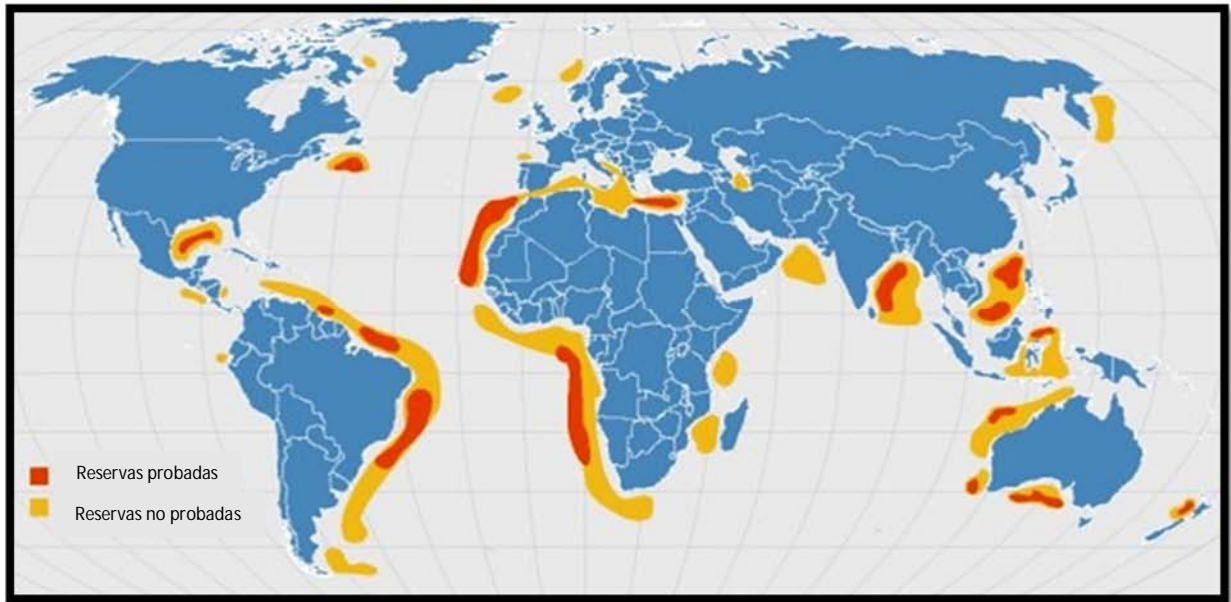
**TABLA I.1** Algunas propiedades del gas natural típico [33], [104].

PROPIEDAD	GAS ASOCIADO	GAS NO ASOCIADO
Metano	60 – 80 %	95 – 98 %
Etano	10 – 20 %	1 – 3 %
Propano	5 – 12 %	0.5 – 1 %
Butano	2 – 5 %	0.2 – 0.5 %
Pentano	1 – 3 %	0.2 – 0.5 %
Dióxido de Carbono	0 – 8 %	0 – 8 %
Nitrógeno	0 – 5 %	0 – 5 %
Ácido Sulfhídrico	0 – 5 %	0 – 5 %
Otros	trazas	trazas
Peso molecular relativo	17 – 20	
Densidad relativa a 15 °C	0.72 – 0.81	
Punto de Ebullición, °C	- 162	
Temperatura de autoignición, °C	540 – 540	

Las reservas de gas natural probadas han aumentado rápidamente en los últimos años. Sin embargo, parte de las reservas ubicadas cerca de la costa, fáciles de producir, y cercanas a los consumidores están disminuyendo y parte de las reservas ubicadas mar adentro y en ambientes hostiles parecen incrementarse. La disponibilidad de estas reservas para los usuarios finales están por tanto obstaculizadas por los costos de producción y transporte, los cuales pueden exceder el precio al que el gas puede ser vendido. Para tales casos, se requieren técnicas innovadoras para disminuir los costos y proporcionar nuevos puntos de venta para el gas natural. La Figura I.8 muestra la ubicación de las áreas más profundas de los océanos del mundo, las cuales se encuentran más oscurizadas. Mientras que la Figura I.9 muestra las reservas de hidrocarburos en zonas marinas, tanto probadas como no probadas [33].

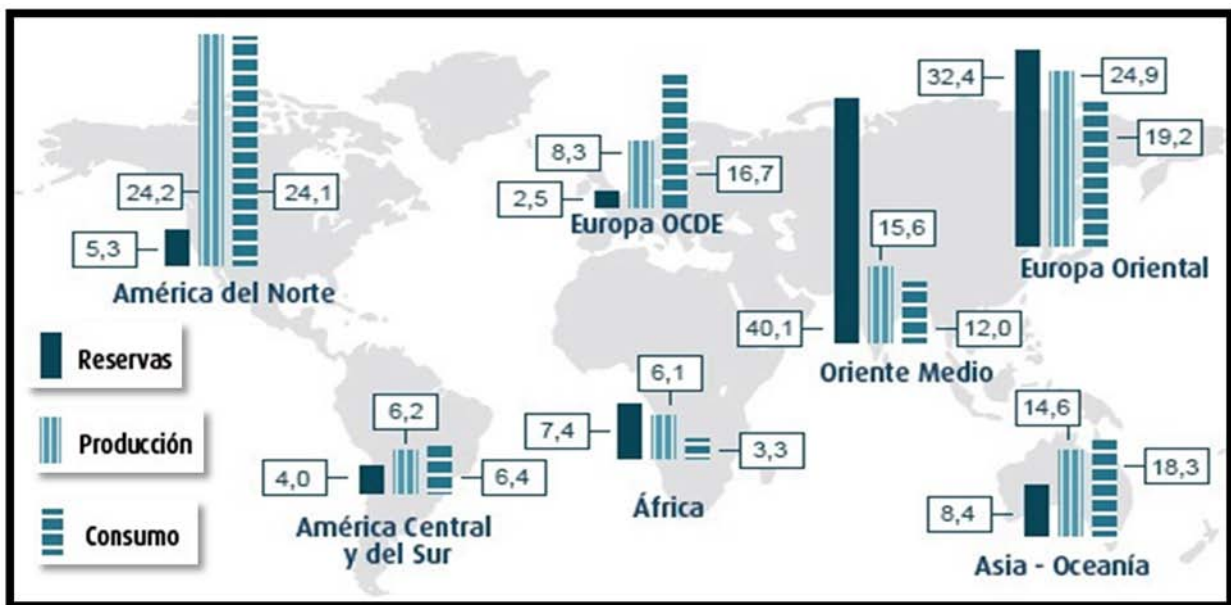


**FIGURA I.8** Mapa que muestra las diversas profundidades de los océanos del mundo. Las zonas más claras son las menos profundas, mientras que las zonas más oscuras representan las aguas más profundas [99].

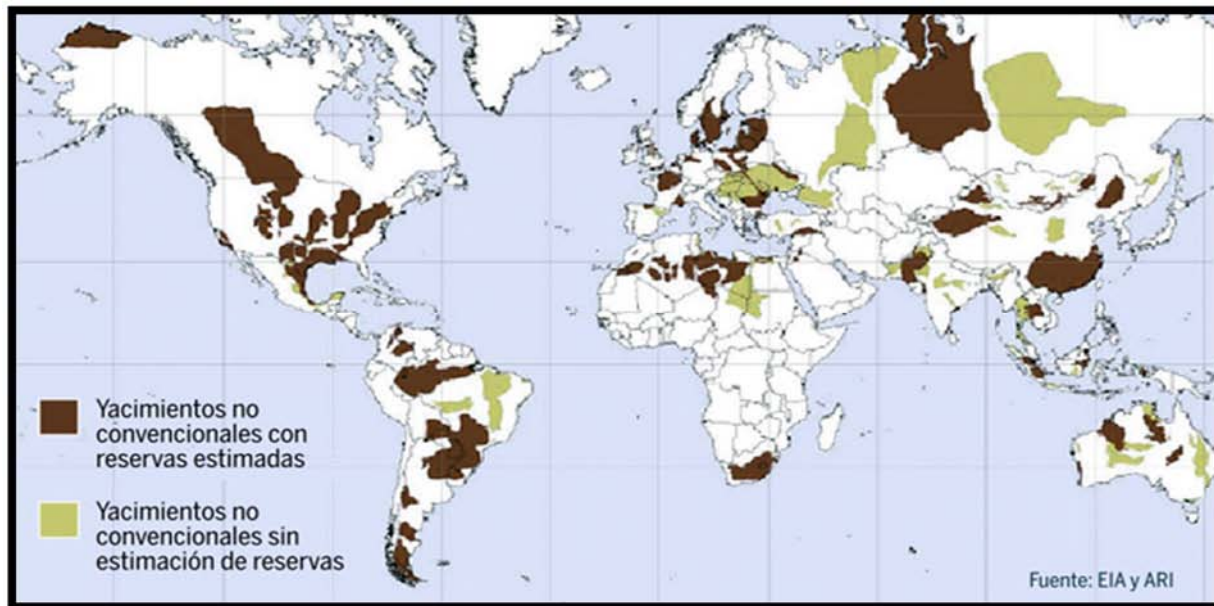


**FIGURA I.9** Mapa que muestra las regiones marinas donde se encuentran las reservas de hidrocarburos a nivel mundial, tanto las que ya han sido verificadas y coloreadas en rojo, como las que aún no están comprobadas coloreadas en amarillo [100].

De acuerdo a la agencia de la administración de la información energética norteamericana, las reservas mundiales de gas natural probadas hasta el 2014 son 6973 trillones de pies cúbicos, mientras que las reservas mundiales de petróleo probadas hasta el 2014 son de 1656 billones de barriles. Para México, las reservas probadas de petróleo hasta el 2015 son 9.8 billones de barriles, mientras que de gas natural hasta el 2015 son de 17 trillones de pies cúbicos. En la Figura I.10 se muestra la distribución de las reservas, producción y consumo mundial del gas natural expresado en porcentajes. La Figura I.11 muestra la distribución de yacimientos terrestres con reservas probadas y no probadas [101].



**FIGURA I.10** Distribución de reservas, producción y consumo mundial de gas natural en porcentajes [98].



**FIGURA I.11** Distribución de Yacimientos de Hidrocarburos mundial con reservas estimadas y sin reservas estimadas [102].

El aseguramiento de flujo, el cual es una parte crítica en el diseño y operación de las instalaciones de producción multifásica, hace referencia a asegurar el flujo de hidrocarburos producidos del yacimiento hacia las instalaciones de procesamiento corriente abajo. El aseguramiento de flujo incluye el diseño térmico – hidráulico y el análisis y cálculo de los sistemas de producción y transporte multifásico, así como la predicción, prevención y remediación de los problemas de flujo tales como la formación de hidratos de gas, ceras y depósitos de asfaltenos en las paredes, la corrosión, erosión, sarro, emulsiones, formación de espuma, etc.

En todos los casos, el diseño para el aseguramiento del flujo debe considerar las capacidades y requerimientos para todas las partes del sistema durante toda la vida útil del sistema para obtener una solución exitosa para dar seguridad a las operaciones de producción, minimizar los tiempos de inactividad y disminuir los costos de producción y transporte. Aunque el aseguramiento de flujo implica prever diversas problemáticas, este trabajo únicamente se enfoca en la formación de hidratos de gas natural [33].

Ser capaz de predecir las condiciones de formación de hidratos (presión y temperatura para una mezcla particular de gas) es crucial para la industria del gas y petróleo, en gran parte debido al riesgo de obstrucción por hidratos en tuberías durante el transporte y almacenamiento de petróleo y gas. El primer problema en el diseño de los procesos que impliquen la aparición de hidratos es predecir las condiciones de presión y temperatura a las que se formarán [16], [8].

Cualquier intento por desarrollar métodos de explotación de recursos de gas natural en hidratos debe iniciar con el entendimiento de las condiciones bajo las cuales los hidratos son estables. Y debido a que es difícil alterar las temperaturas y presiones en la tubería, el objetivo en el aseguramiento del flujo es mantener las condiciones de las líneas de flujo fuera de las condiciones de formación de hidratos [16], [92]. En las Figuras I.12 a I.14 se muestra la producción de petróleo y gas natural de Estados Unidos de América y México, respecto de la producción mundial.

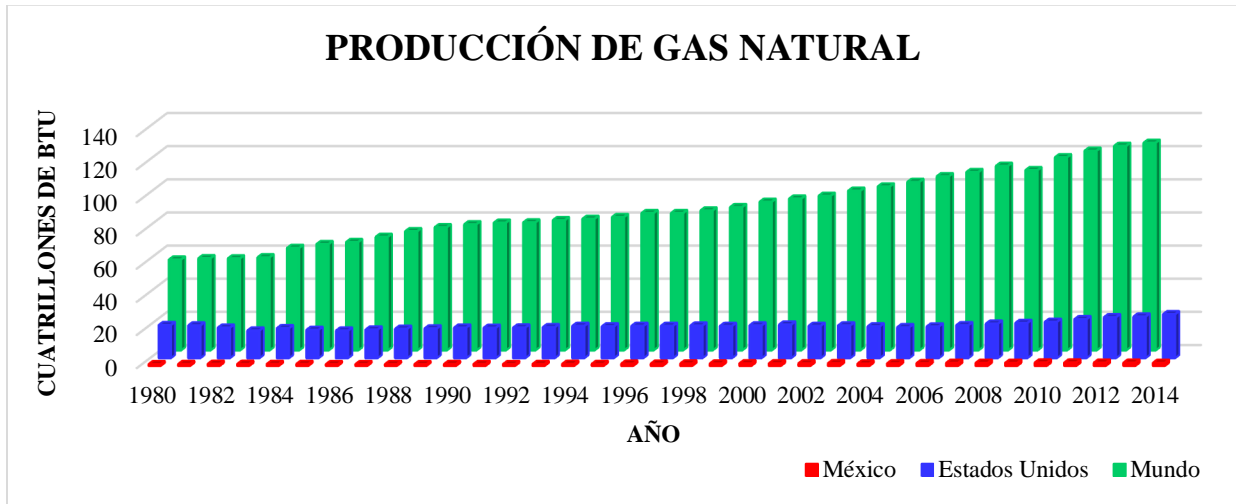


FIGURA I.12 Producción de Gas Natural en cuatrillones de BTU, desde 1980 hasta 2014 [103].

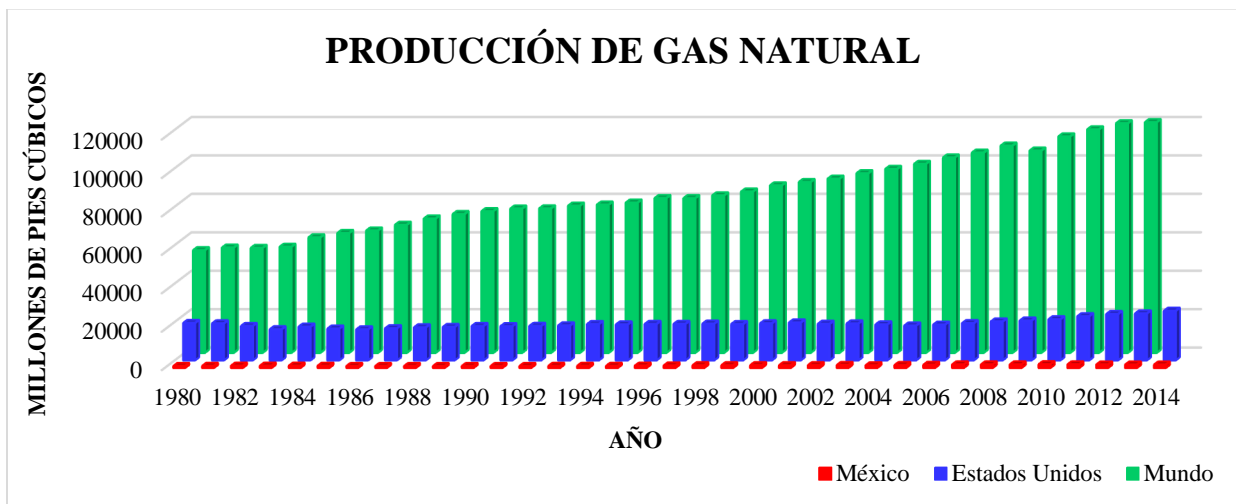


FIGURA I.13 Producción de Gas Natural en millones de pies cúbicos, desde 1980 hasta 2014 [103].

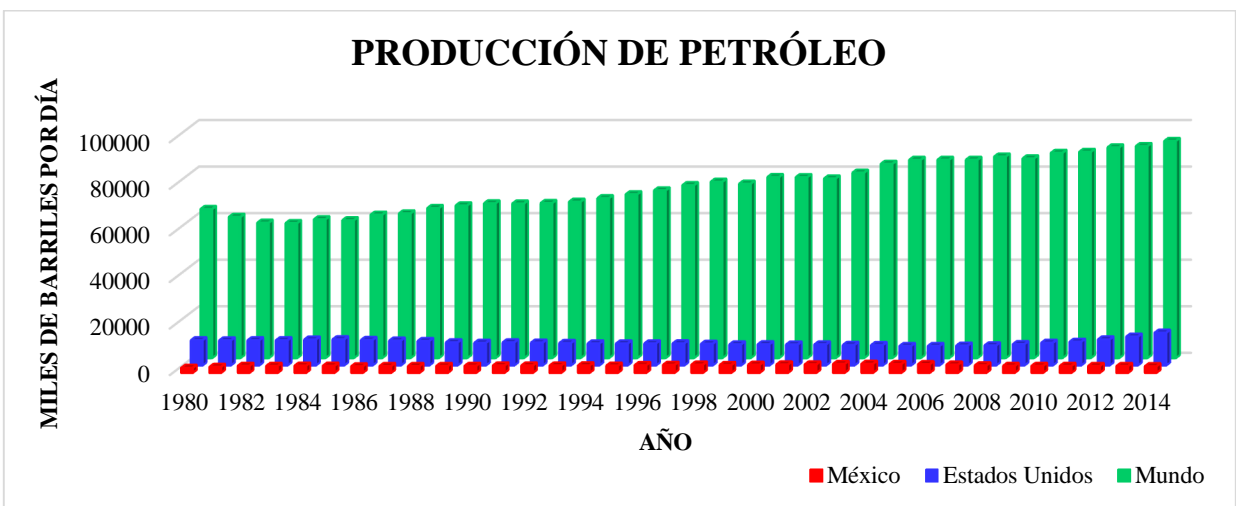
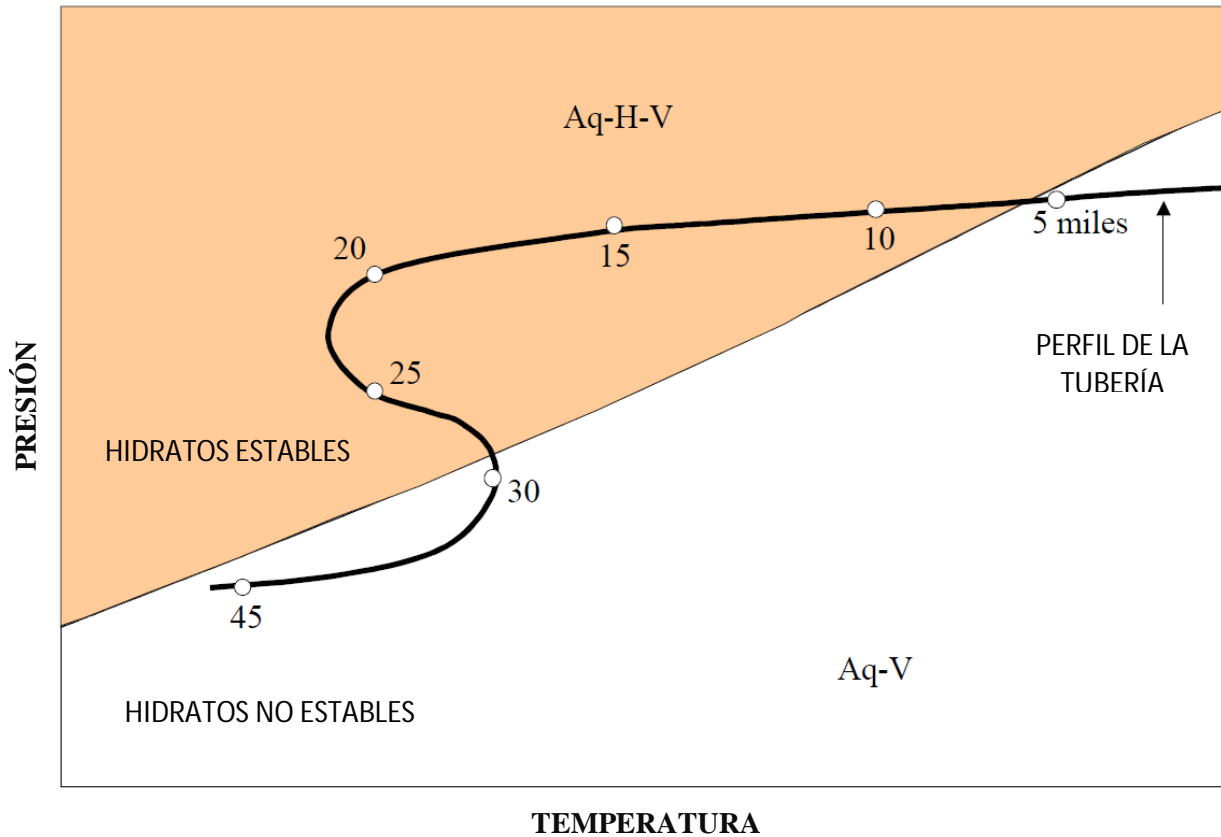


FIGURA I.14 Producción de Petróleo en miles de barriles por día, desde 1980 hasta 2014 [103].

Si se conocen los perfiles de temperatura y presión de una tubería dada, se pueden determinar las regiones de posible formación de hidratos usando algún modelo de formación de hidratos. Y de acuerdo a la información se determina si es requerido o no la inyección de productos químicos en las tuberías para evitar la formación de hidratos [92].



**FIGURA I.15** Perfil de presión y temperatura de una línea de flujo, y zonas de estabilidad de hidratos [92].

La región sombreada de la Figura I.15 representa las temperaturas y las presiones en las que los hidratos son termodinámicamente estables. La línea gruesa es el perfil de la temperatura y presión de la tubería, con puntos que representan el número de millas desde el yacimiento. A aproximadamente 5 millas del yacimiento, la tubería se encuentra dentro de las condiciones de formación de hidratos, y continúa en esta región hasta 30 millas aproximadamente. Debe notarse que el aumento de la temperatura de la tubería desde las 23 hasta las 30 millas es debida a la disminución de profundidad y al aumento de temperatura del agua [92].

Existen otros factores secundarios que influyen en la formación de hidratos. Por ejemplo, se ha descubierto que las altas velocidades de la corriente de gas, las pulsaciones de presión de la corriente de gas (debidas a los compresores), o la incorporación de un pequeño cristal de hidrato, en conjunto aceleran la formación del hidrato. Se ha demostrado que bajo las condiciones de operación reales, la alta velocidad del gas en la tubería provee las condiciones ideales para la formación de hidratos, una vez que las condiciones adecuadas de presión, temperatura y composición se establezcan [61].

## I.2 ¿QUÉ SON LOS HIDRATOS?

Los hidratos de gas son compuestos sólidos de estructuras cristalinas bien definidas, formadas por los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua cuando están en contacto con pequeñas moléculas de gas (llamadas huésped de hidrato), bajo ciertas condiciones de presión y temperatura (típicamente, altas presiones y bajas temperaturas) [16].

El nombre químico debería ser Hidrato de Clatrato de gas, un clatrato es un compuesto formado por la inclusión de moléculas de un tipo dentro de las cavidades de la estructura cristalina de otras (agua en éste caso). El nombre genérico, clatrato, se tomó del latín *clatratus*, que significa, enclaustrado por barrotes o rejillas. Los clatratos no muestran enlaces químicos entre la molécula anfitriona y la molécula huésped. Algunos clatratos (Tabla I.2) pueden formarse sin que haya agua presente, donde las moléculas no acuosas forman el arreglo estructural molecular [16], [30], [42].

**TABLA I.2** Clatratos comunes: anfitriones y huéspedes [30].

<b>ANFITRIÓN</b>	<b>HUÉSPED</b>
<i>Urea</i>	Cadenas lineales de Hidrocarburos
<i>Tiourea</i>	Cadenas ramificadas e Hidrocarburos cíclicos
<i>Dinitrofenil</i>	Derivados del difenil
<i>Fenol</i>	Cloruro de Hidrógeno, Dióxido de Azufre, Acetileno
<i>Agua (hielo)</i>	Halógenos, Gases Nobles, Hexafluoruro de Azufre, Hidrocarburos de bajo peso molecular, CO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , etc.
<i>Dicianobenceno de Níquel</i>	Benceno, Cloroformo
<i>Minerales arcillosos (moléculas tamizadas)</i>	Sustancias hidrofílicas
<i>Zeolitas</i>	Amplio rango de sustancias adsorbidas
<i>Grafito</i>	Oxígeno, Hidrocarburos, metales alcalinos (en celdas tipo cavidades y fullerenos)
<i>Celulosa</i>	Agua, Hidrocarburos, tintes, yodo

Los hidratos son un subgrupo de los clatratos. El término *hidrato* se aplica a aquellos clatratos en los cuales las moléculas estructurales son agua (H<sub>2</sub>O), y los sitios para los huéspedes son ocupados por moléculas de gas. En la práctica, estos compuestos son comúnmente referidos como hidratos de gas, hidratos de clatratos o solamente hidratos [16], [30].

En la naturaleza, la molécula huésped más común es el Metano; cuando más del 99% de las moléculas huésped son Metano, el hidrato de gas natural es comúnmente llamado Hidrato de Metano [51].

Al definir al hidrato de gas natural, es útil el aclarar el término *natural* el cual tiene dos significados. Primero, el término *natural* es utilizado para indicar que los hidratos de gas aparecen de forma natural en la Tierra en mucha mayor proporción que los sintetizados en el laboratorio o por descuido, creados durante el transporte del gas petrolífero. Segundo, el término *natural* indica que el hidrato contiene gas natural, definido en la industria del petróleo como la fase gaseosa del petróleo (Hunt, 1996), pero realmente incluye todos los gases derivados de los que naturalmente aparecen en los procesos químicos y bioquímicos. Típicamente, el gas natural está constituido de metano a menudo acompañado por hidrocarburos gaseosos de alto peso molecular y de no hidrocarburos [16].

La estructura cristalina del hidrato depende en gran medida de la molécula huésped alojada en la red. A diferencia de las sales hidratadas, los hidratos de gas son no estequiométricos, lo que significa que la proporción de moléculas huésped – agua puede variar en función de las condiciones de formación [16].

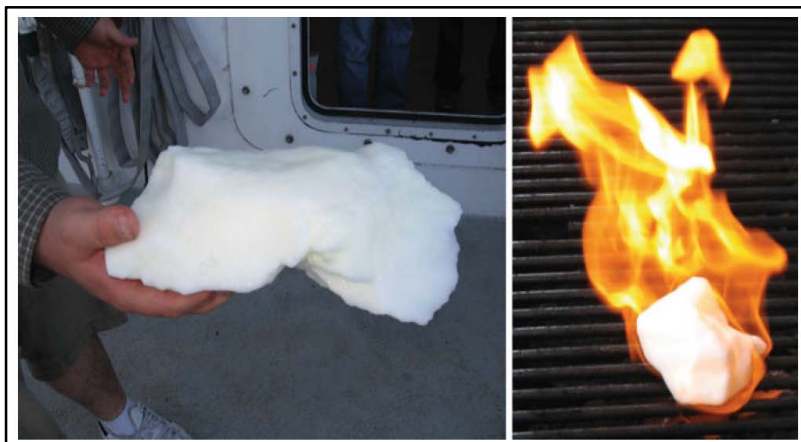
Aquéllos de mayor interés práctico son los hidrocarburos ligeros o compuestos homólogos<sup>1</sup>, tales como el Metano (CH<sub>4</sub>), Etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) y Butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) además de otros como el Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Nitrógeno (N<sub>2</sub>) y Sulfuro de Hidrógeno (H<sub>2</sub>S) [16], [51].

A los hidratos se les puede representar por la fórmula  $HC \cdot nH_2O$ , en donde  $n$  representa el número de moléculas de agua en una *reacción* con el hidrocarburo (Tabla I.3). También se ha observado que los hidrocarburos cuyas moléculas sean mayores o iguales al pentano (C<sub>5</sub>+) no forman hidratos [96].

**TABLA I.3** Fórmulas de hidratos [96].

Fórmulas de los hidratos	
CH <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Metano
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> · 8H <sub>2</sub> O	Etano
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> · 17H <sub>2</sub> O	Propano
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> · 17H <sub>2</sub> O	Butanos
N <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Nitrógeno
CO <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Dióxido de Carbono
H <sub>2</sub> S · 6H <sub>2</sub> O	Ácido sulfhídrico

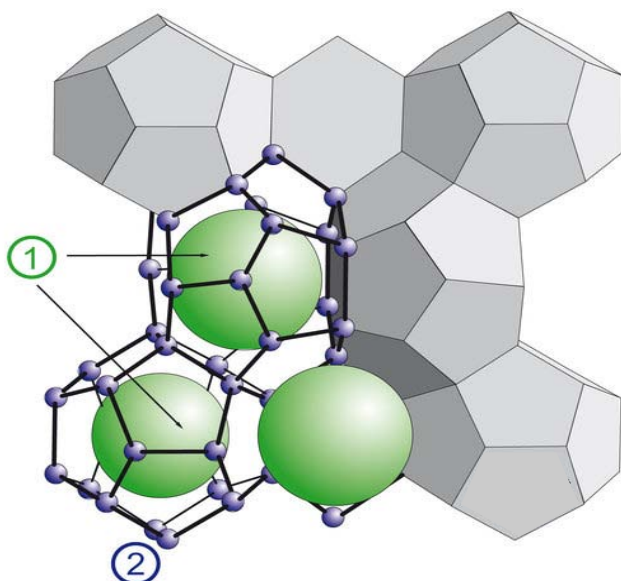
Los hidratos tienen la apariencia de nieve y son usualmente blancos (Figura I.16). Aunque éste *combustible* está compuesto de moléculas de hidrocarburos y agua incoloras, los hidratos pueden ser coloridos y no siempre ser blancos en la naturaleza. Por ejemplo, algunas muestras de hidratos de gas del Golfo de México han sido descritas como amarillas, naranjas, o incluso rojas, mientras que otras del Atlántico son reportadas de ser grises o azules. No existe aún una razón consensada por los colores, pero una causa probable es que otras sustancias (como el petróleo, bacterias o minerales) presentes en los hidratos de gas pueden jugar un papel clave en estos colores [16].



**FIGURA I.16** La apariencia del hidrato de metano es muy similar a la del hielo. A diferencia del hielo, es posible quemar el metano dentro del hidrato y que soporte la flama [16].

<sup>1</sup> Compuestos que comparten el mismo grupo funcional [101].

Cuando se forman los hidratos, el agua cristaliza para crear un entramado de cavidades de tamaño molecular que atrapan las moléculas huésped, sin formar un enlace químico entre el agua que conforman las cavidades y las moléculas huésped (Figura I.17) [16].



**FIGURA I.17** La inclusión o aprisionamiento de moléculas de gas en el enrejado del hidrato de gas. Las cavidades tamaño molecular están compuestas por puentes de hidrógeno de las moléculas de agua [16].

- ① MOLÉCULAS DE GAS
- ② MOLÉCULAS DE AGUA

### I.3 ANTECEDENTES DE LOS HIDRATOS

Han sido 200 años desde que el científico Británico Sir Humphrey Davy descubrió por primera vez el hidrato de cloro en su laboratorio en 1810 [51].

Subsecuentemente la evolución del conocimiento del hombre sobre hidratos de gas se ha desarrollado en tres principales etapas:

→ **PRIMERA ETAPA (de 1810 a principios de los 1930s)** [16], [51]:

Ésta etapa comenzó con el descubrimiento de que ciertos gases pueden formar compuestos sólidos con el agua, durante ésta etapa las investigaciones de hidratos estaban limitadas al laboratorio.

Sir Humphrey Davy descubrió el hidrato de cloro en 1810.

Michael Faraday sintetizó el hidrato de cloro  $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en su laboratorio y sistemáticamente describió sus propiedades en 1832.

Otros científicos sucesivamente sintetizaron hidratos de otros gases como  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ .

H.W. Bakhuis Roozeboom introduce la teoría de fases para la formación de hidratos de gas en 1884.

Villard sintetizó hidratos de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_2$  en su laboratorio.

Scheffer y Meijer desarrollaron una nueva teoría dinámica para analizar directamente los hidratos de gas, usando la ecuación de Clausius – Clapeyron para establecer una curva de equilibrio de tres fases para explicar la composición del hidrato en 1919.



→ **SEGUNDA ETAPA (de los 1930s a los 1950s)** [16], [51]:

Se inició en los 1930 cuando se observó que la obstrucción de tuberías de aceite y gas natural podía ser causada por hidratos de gas, creando problemas para la industria del gas natural. Las altas presiones empleadas en tuberías de transporte de hidrocarburos, cuando se combina con frías temperaturas, crean condiciones ideales para la formación de hidratos y conduce a serios problemas.

Durante esta etapa, las investigaciones se enfocaron en la composición, estructura, equilibrio de fases y condiciones de formación que permitían pronosticar y eliminar estas condiciones industriales. Hammerschmidt publicó datos sobre la obstrucción de tuberías en 1934.

Además, se consideraron las primeras aplicaciones de inhibidores para la formación de hidratos.

→ **TERCER ETAPA (de los 1960s al presente)** [16]:

Inicia en los 1960, con el descubrimiento de enormes cantidades de hidratos de gas existentes en zonas de hielo perpetuo y sedimentos oceánicos. La presencia de hidratos fue confirmada en otras partes del universo, incluyendo planetas y lunas.

La importancia de la comprensión de los hidratos de gas fue reconocida por la industria y dio lugar a los inicios modernos de investigación de hidratos. Se le dio un enfoque en la búsqueda de las condiciones en las que crecen los cristales de hidratos, la predicción de cuando ellos se formarían termodinámicamente, y las formas de prevenirlos. Esto incluyó el uso de inhibidores, tales como metanol. En la Tabla I.4 se presentan cronológicamente algunos hitos sobre los hidratos.

**TABLA I.4** Logros e hitos más importantes de la investigación científica en hidratos de gas de 1778 a 2004 [8].

AÑO	EVENTO
1778	Inferencia del hidrato de SO <sub>2</sub> por Sir Joseph Priestly.
1810	Descubrimiento de hidratos de cloro por Sir Humphrey Davy.
1823	Definición de la fórmula de hidratos (Cl <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O) por Faraday.
1828	Descubrimiento de hidratos de bromuro por Löwig.
1829	Verificación de la existencia del hidrato de SO <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O).
1882	Descubrimiento del hidrato de CO <sub>2</sub> .
1884	Le Chatelier definió el cambio de la pendiente de la curva de estabilidad P – T para el hidrato de cloro a 273 K.
1877-1882	Descubrimiento de la mezcla de hidrato CO <sub>2</sub> – PH <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> S – PH <sub>3</sub>
1888	Villard descubrió hidratos que contienen metano, etano, etileno, acetileno y óxido de nitrógeno.
1890	Villard descubrió los hidratos de propano y encontró que la temperatura del punto cuádruple descende con el aumento del peso molecular del huésped del hidrato.
1896	Villard sugirió que el N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> podían formar también hidratos de gas.
1902	De Forcrande fue el primero en reportar el uso de la ecuación de Clausius – Clapeyron para calcular el calor de formación y composición del hidrato de gas.
1925	De Forcrande descubrió hidratos de Kriptón y Xenón.
1934	Hammerschmidt descubrió tapones de hidratos en tuberías; Hammerschmidt proporcionó una ecuación; descubrió los inhibidores termodinámicos.
1941	Katz et al., inicia con los métodos de densidad de gas y valores de K para predecir mezclas de hidratos.
1946	Deaton y Frost presentaron un sumario de información sobre hidratos y su prevención.
1949	von Stackelberg reportó una investigación de 20 años sobre datos de difracción sobre cristales de hidratos.
1949	Kobayashi comienza una investigación de gran esfuerzo de 50 años acerca del estudio de sistemas binarios.

TABLA I.4 Continuación

AÑO	EVENTO
1951	Claussen propone y von Stackelberg y Müller confirman la estructura cristalina sII.
1952	Claussen y Polglase, Müller y von Stackelberg, Pauling y Marsh confirmaron estructura cristalina sI.
1954	von Stackelberg y Jahn midieron el hidrato sII formado a partir de dos moléculas huésped sI.
1959	van der Waals y Platteeuw (vdWP) propusieron la teoría estadística basada en la estructura.
1954	von Stackelberg y Jahn midieron el hidrato sII formado a partir de dos moléculas huésped sI.
1960	Robinson comienza una investigación de 30 años con el estudio de hidratos de parafinas/olefinas.
1963	McKoy y Sinanoglu aplicaron el potencial de Kihara a la teoría de vdWP
1963	Davidson hizo las primeras mediciones dieléctricas.
1965	Kobayashi y colegas aplicaron la teoría de vdWP a mezclas.
1966	Davidson hizo las primeras líneas NMR medidas de hidratos.
1972	Parrish y Prausnitz aplicaron la teoría de vdWP al gas natural.
1975	Sloan empezó la medición de datos de equilibrio de hidratos de dos fases.
1976	Ng empezó con el estudio de hidrocarburos líquidos de tres y cuatro fases.
1976	Holder et al., empezó a trabajar con el estudio de la coexistencia de sI y sII e hidratos en la tierra.
1979	Bishnoi y colegas empezaron con el estudio cinético y simulaciones de pozos.
1980	Ripmeester y Davidson hicieron las primeras mediciones NMR pulsantes.
1982	Tse y colegas empezaron con la simulación dinámica molecular (MD) de hidratos.
1984	Davidson et al., confirmaron la sugerencia de Holder, que los huéspedes simples y pequeños forman hidratos sII.
1984	Handa empezó con los estudios de calorimetría y equilibrio de fases.
1985	John y Holder determinaron el efecto de las capas de alto orden de coordinación en la teoría de vdWP.
1986	Englezos empezó estudios cinéticos del metano y la disociación del etano.
1987	Ripmeester y colegas descubren una nueva estructura en hidratos (sH).
1988	Danesh, Todd y colegas empezaron experimentos de cuatro fases con hidratos.
1990a,b	Rodger estudia la estabilidad relativa empleando simulación MD.
1991	Mehta obtiene información de la estructura sH, aplicó la teoría de vdWP a huéspedes CH <sub>4</sub> + grande (>8 Å).
1991	Behar et al., introdujo el concepto de emulsificación de agua para controlar bloqueos de hidratos.
1991	Sloan propone un mecanismo molecular con implicaciones de inhibición cinética.
1992	Kotkoskie et al., mostró que los hidratos son controlados por la actividad del agua en la perforación de lodos.
1996	Sum realiza mediciones de la composición del hidrato y el número de hidratación empleando espectroscopia Raman.
1997	Kuhs et al., publico el primer reporte de doble ocupación de moléculas de nitrógeno en las jaulas grandes del hidrato sII a altas presiones, excediendo varios cientos de bares.
1997	Udachin et al., reporta las primeras mediciones de la difracción por rayos x de un cristal de hidrato de gas sH.
1997	Dyadin et al., descubre una fase de muy alta presión del hidrato de metano que es estable hasta los 600 MPa.
1999	Dyadin et al., descubrió que el H <sub>2</sub> forma hidratos clatráticos a altas presiones, hasta los 1.5 GPa.
2004	Camargo et al., y BP/SINTEF introducen el concepto de "flujo frío" para prevenir la formación de tapones de hidratos sin la necesidad de aditivos químicos.

Al trabajar en una época antes de la refrigeración moderna, Sir Joseph Priestly utilizaba las frías noches de invierno (alrededor de los  $-8^{\circ}\text{C}$ ) de 1778 para estudiar la congelación del agua en presencia de diferentes gases. Él encontró que a partir de la mezcla de SO<sub>2</sub> y agua se podía formar hielo. Ahora se sabe que el SO<sub>2</sub> forma un hidrato de gas por debajo de los  $8^{\circ}\text{C}$ . Otra observación importante que hizo fue que, el hielo formado, se hundió hasta el fondo del agua líquida. A diferencia del hielo, que flota en el agua, el hidrato de SO<sub>2</sub> es más denso y se hunde. Esto era probablemente la primera observación registrada de un hidrato de gas. Sin embargo, el sacerdocio no reconoció éste descubrimiento y no sería hasta 1810 que los hidratos de gas serían descubiertos oficialmente. Sir Humphry Davy informó sobre el descubrimiento de los hidratos de gas formados a partir de cloro durante su Conferencia Bakeriana a la Real Sociedad de Londres.

La investigación posterior se centró en gran medida en la identificación de otros compuestos que eran capaces de formar hidratos. No fue hasta 1888 que fue mostrado que los hidratos se pueden formar con los gases de hidrocarburos ligeros, es decir, con el metano, etano y propano. El interés práctico en los hidratos de gas comenzó realmente en 1930 cuando se descubrió que causaban los bloqueos en las tuberías, incluso por encima de las temperaturas de formación de hielo.

En 1967, los rusos fueron los primeros en descubrir un gran yacimiento de hidratos de metano en el permafrost (área de hielo perpetuo) siberiano. En los años siguientes, hasta 1980, parte de los cinco millones de metros cúbicos de gas producidos a partir del campo de gas Messoyakha, ubicado al noroeste de Siberia, era a partir de la descomposición de los hidratos de gas.

Al comienzo de la década siguiente, se encontraron hidratos al oeste de Alaska y en el inicio del Delta del Mackenzie en Canadá. Esto fue seguido por la constatación de que también existían hidratos en los sedimentos de aguas profundas. Los esfuerzos para comprender mejor los hidratos de origen natural incluyen la perforación en aguas profundas con las investigaciones sistemáticas, para caracterizar los depósitos de hidratos, con muestras extraídas de zonas como la costa este de los EE.UU., el Golfo de México, Guatemala y América del Sur.

El potencial de la energía de los hidratos naturales es ahora el principal motor de la investigación en muchos países. Sin embargo, durante mucho tiempo, el enfoque de la investigación sobre hidratos se debió principalmente a las empresas de energía y aquellas que se relacionan con el área de aseguramiento de flujo, es decir, mantener el flujo de petróleo en oleoductos y pozos. La formación de hidratos en las tuberías puede y ha llevado a la pérdida de producción, provocando un costo económico significativo. Además, los accidentes con los hidratos de gas han provocado daños materiales y pérdidas de vidas.

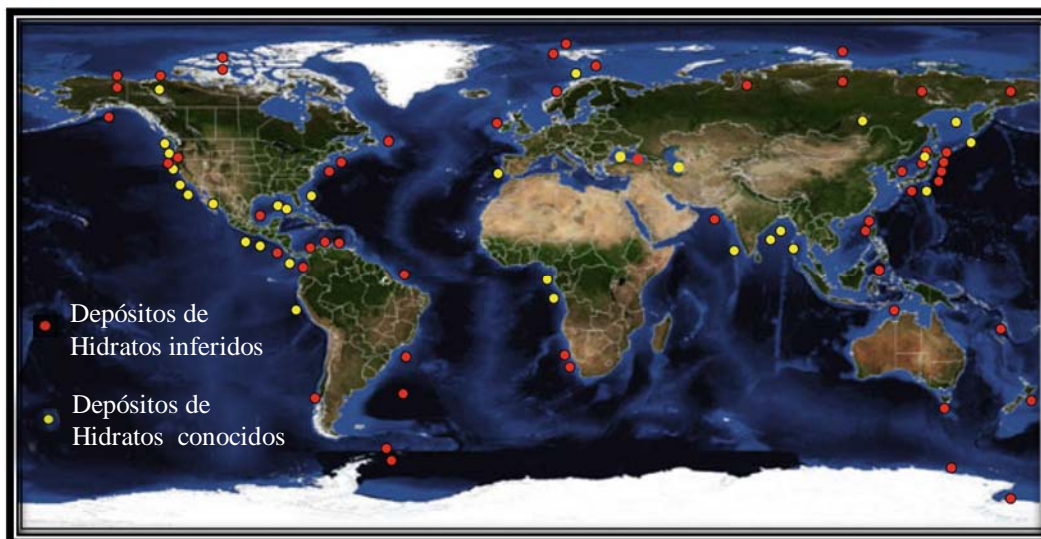
Históricamente, la industria ha intentado evitar los hidratos mediante la adición de inhibidores termodinámicos, como el metanol y etilenglicol, para mover las condiciones fuera de la zona de estabilidad del hidrato, de forma similar a añadir sales para impulsar al hielo a derretirse, debido a razones económicas y ambientales, el paradigma actual ha cambiado dirigiéndose a la formación de hidratos.

Además los hidratos de gas natural representan una inmensa fuente de energía, y existe un número de otras aplicaciones de hidratos. Una de las más nuevas e interesantes está basada en un nuevo sistema para el transporte y almacenamiento de gases utilizando hidratos de gas. El campo de los hidratos de gas cubre una variedad de disciplinas desde Geología y Química, hasta Física, Oceanografía, Cosmología e Ingeniería [16].

## **I.4 IMPORTANCIA DE LOS HIDRATOS**

Como se muestra en la Figura I.18, los hidratos de gas se encuentran a lo largo de todo el mundo, en cada continente. Ellos se encuentran principalmente a cierta distancia de las costas sobre los márgenes continentales y debajo del área de hielo perpetuo (permafrost). Los hidratos han sido hallados incluso en un mar interior (por ejemplo, el mar Negro, el mar Caspio) y en lagos de agua fresca (por ejemplo el lago Baikal) [16].

Para un mejor entendimiento del porque encontramos hidratos de forma natural debemos tener en cuenta los criterios que se deben cumplir para la formación de hidratos. Primeramente, la presión y la temperatura deben encontrarse dentro de la zona de estabilidad del hidrato, y además, debe existir una cantidad suficiente de gas formador de hidratos. En áreas donde estas dos condiciones estén presentes, es muy probable que se puedan encontrar los hidratos de gas de forma natural [16].



**FIGURA I.18** Ubicación de depósitos de hidratos en el mundo, tanto inferidos como conocidos [16].

Los hidratos de metano se presentan tanto en las áreas de permafrost, como en los sedimentos marinos dentro de los océanos y lagos profundos donde las condiciones de presión – temperatura son adecuadas, y donde suficiente metano es entregado a la zona de estabilidad del hidrato encima de los sedimentos.

Los hidratos, especialmente en los sedimentos marinos, están compuestos de metano, el cual ha sido producido en gran parte por la actividad biogénica<sup>2</sup> a presiones y temperaturas relativamente bajas, y no a través de los mismos procesos que produjeron la mayoría de los depósitos de petróleo y gas convencionales. Los hidratos aparecen en zonas relativamente estrechas denominadas zonas de estabilidad de hidratos, las cuales yacen casi paralelas a la superficie terrestre o marina tanto en las regiones de permafrost y en los océanos.

En los océanos, la presión ejercida por el agua estabiliza el hidrato, de la superficie hacia abajo a alguna profundidad determinada por el aumento de temperatura relativo al gradiente geotérmico (la temperatura usualmente se incrementa descendiendo en el rango de aproximadamente 3 a 4 grados Celsius por cada 100 metros en pendientes de sedimentos continentales).

Los hidratos son encontrados en el fondo marino, debido a una coincidencia de aumento de presión y una disminución de temperatura con un incremento de profundidad. Los océanos abiertos son caracterizados por tener agua más cálida en la superficie (al menos durante los veranos) que en el fondo marino. El cambio de temperatura con la profundidad se denomina gradiente hidrotérmico, el cual varía considerablemente dependiendo de la latitud y los atributos de calentamiento local de cuerpos de agua, tales como el del Golfo de México.

<sup>2</sup> Producido por la acción de un organismo vivo [101].

La existencia de hidratos de gas natural es controlada por una interrelación entre los factores de temperatura, presión, composición del gas, y fuerza iónica del agua. Actualmente, la profundidad más grande límite para la formación del hidrato de metano es aproximadamente 150 m debajo de la superficie en las regiones continentales polares, donde las temperaturas de superficie están debajo de los 0°C. En los sedimentos oceánicos los hidratos de gas aparecen donde las temperaturas del agua y fondo alcanzan los 0°C y la profundidad del agua excede los aproximadamente 300 m.

El límite inferior de la presencia de los hidratos de metano es determinado por el gradiente geotérmico; el mayor límite inferior es aproximadamente de 2000 m debajo de la superficie sólida, aunque el menor límite inferior es típicamente mucho menor (< 1000 m), dependiendo de las condiciones locales. La aparición del hidrato de gas se restringe a la geosfera<sup>3</sup> superficial donde la cantidad de metano excede su solubilidad en agua y por tanto está presente en grandes y suficientes cantidades para formar el hidrato de metano.

La mayoría de los hidratos de gas del mundo están compuestos principalmente de metano y agua y se presentan en la estructura cristalográfica I. La cantidad de metano en los hidratos de gas natural es enorme, pero el estimado es especulativo, con un rango de  $10^{15}$  a  $10^{17}$  m<sup>3</sup>, y un valor más probable en la parte baja o intermedia de este rango [30].

Las instalaciones de gas y petróleo son costosas, pero las que se encuentran en el mar son aún más costosas. Con frecuencia el costo de un proyecto marino excede los mil millones de dólares (US\$), del cual el 39% y 38% corresponde a pozos y líneas de flujo respectivamente.

En un estudio realizado con 110 compañías energéticas, el aseguramiento de flujo se catalogó como el principal problema técnico en el desarrollo energético marino. La seguridad es quizás una razón más importante para los bloqueos provocados por hidratos. Cada cierto tiempo, en algún lugar del mundo ocurre una lesión importante y/o un daño de equipo importante, debido a los hidratos. Quizá el aspecto más importante de la formación de hidratos es la prevención y remoción del taponamiento.

Los tapones de hidrato ocurren durante las operaciones transientes y anormales como en un arranque, o una reanudación tras una emergencia, paro programado, o cuando hay agua presente debido a una falla del deshidratador o falla de la inyección del inhibidor, o cuando ocurre un enfriamiento con el flujo a lo largo de una válvula o restricción.

Las formaciones de los tapones de hidratos no se presentan durante la operación normal de las líneas de flujo, esto debido al diseño del sistema para el aseguramiento de flujo. Típicamente, los sistemas dominados por hidrocarburos con una capacidad calorífica más alta para mantener la temperatura del yacimiento que los sistemas gaseosos, son menos propensos a la formación de taponamiento por hidratos [42].

---

<sup>3</sup> Parte mineral de la Tierra, en la que habían los seres vivos [101].

Muchas de las líneas de flujo de producción de petróleo están aisladas por diseño para mantener la temperatura tan alta como sea posible antes de su arribo a la plataforma. En contraste, los sistemas dominados por gas, se enfrían mucho más rápido comparados con los sistemas dominados por petróleo, por lo cual requieren inyección de inhibidores para prevenir la formación de hidratos.

De forma esquemática (Figura I.19) y simplificada en un sistema marino, el hidrocarburo fluye del yacimiento, asciende por el pozo y a través del árbol de válvulas o wellhead, viaja dentro de una línea, la cual puede ser de 30 a 100 millas de longitud, antes de que alcanzar la plataforma.

Las principales tareas de la plataforma son cuatro: (1) separar el gas, el petróleo y el agua, antes de deshacerse del agua; (2) comprimir el gas; (3) bombear el petróleo a la costa; y (4) remover el agua del gas antes de introducirlo en la línea de exportación, donde éste fluiría hacia la costa.

En los sistemas marinos, la producción de petróleo de alta densidad energética es lo más conveniente (es decir, una mayor energía por unidad de volumen); sin embargo, invariablemente también se produce gas y agua, proporcionando los componentes para la formación de tapones por hidratos.

Los puntos típicos para la acumulación de hidratos son (1) acumulaciones de agua corriente abajo de la línea de flujo, tales como un descenso de la línea o en el preventor; (2) cuando el agua se ha acumulado en la línea o pozo durante un cierre con un enfriamiento asociado; (3) pasando una restricción (por ejemplo una válvula de restricción en el árbol); o (4) en una línea de exportación cuando ocurre una falla del desecador (deshidratador).

Los hidratos pueden también formarse en la perforación de sistemas lodosos y otros lugares dentro del sistema de producción si los ingredientes (agua y gas) para la formación de hidratos están presentes a presiones y temperaturas adecuadas [42].

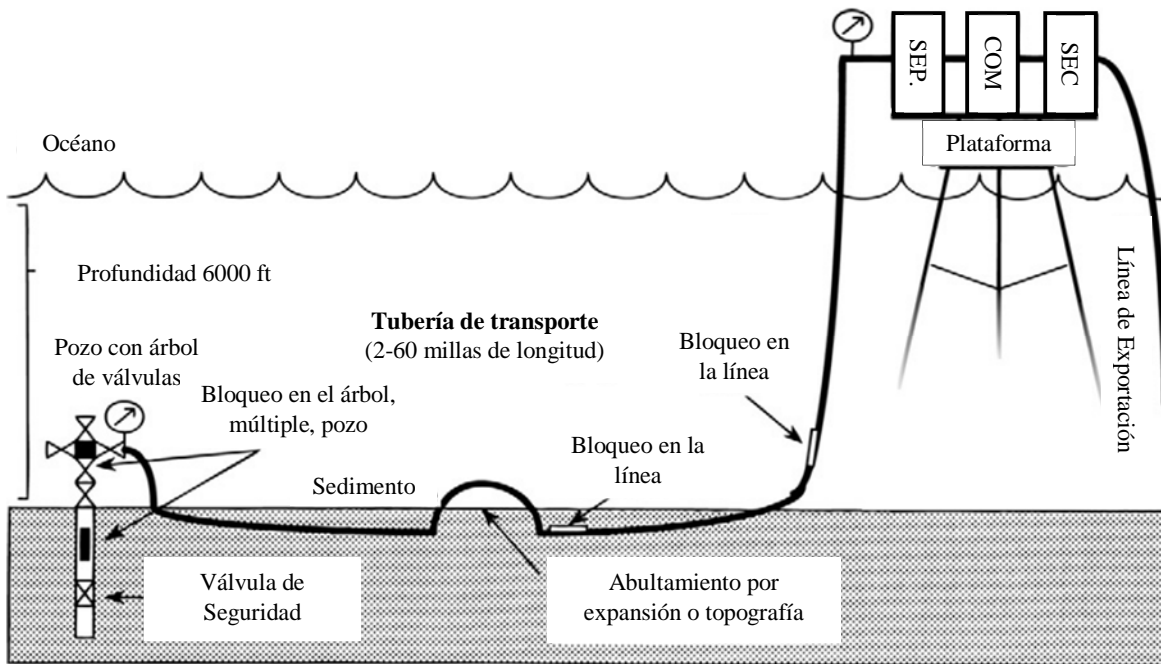
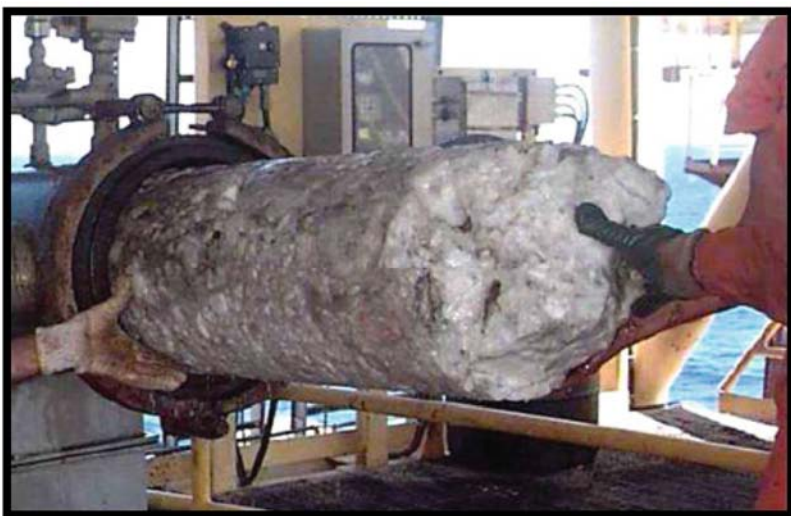


FIGURA I.19 Puntos de formación de taponamiento en un sistema marino [42].

Por razones tanto teóricas como prácticas, un aspecto muy importante de los estudios de hidratos de gas es saber en qué condiciones son estables (y qué otras fases son coexistentes con el hidrato) [16].

La formación de hidratos puede conducir en última instancia al cierre de la producción, por tanto es de suma importancia evaluar el riesgo de formación de hidratos en el diseño de nuevos gasoductos de transporte multifásico [36]. En la Figura I.20 se observan las dimensiones reales que pueden presentar los tapones de hidratos.



**FIGURA I.20** Tapón de hidrato formado dentro de una tubería de Petrobras [16].

## I.5 ESTRUCTURAS DE HIDRATOS DE GAS NATURAL

### I.5.1 HIDRATO TIPO I [16], [8], [94]

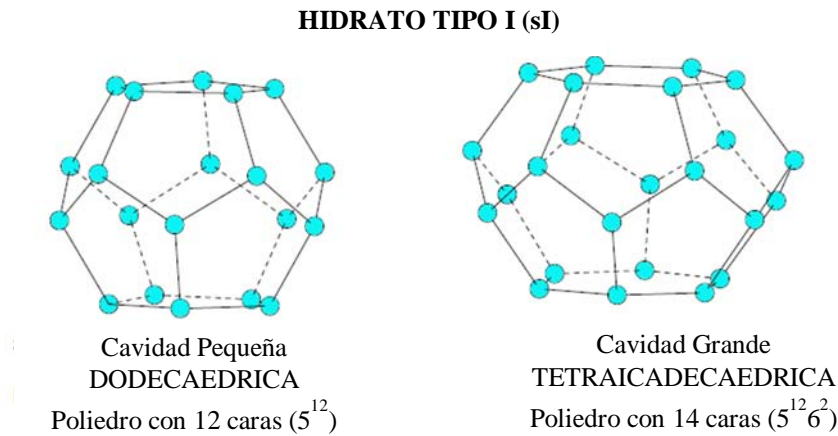
La más simple de las estructuras de los hidratos es la tipo I, la cual está constituida por dos tipos de cavidades: (1ª) Un dodecaedro, poliedro de 12 lados donde cada cara es un pentágono regular y (2ª) Un tetradecaedro, poliedro de 14 lados con 12 caras pentagonales y 2 caras hexagonales. Las cavidades dodecaedricas son más pequeñas que las tetradecaedricas; por tanto, las dodecaedricas son usualmente referidas como las cavidades pequeñas mientras que las cavidades tetradecaedricas son referidas como las cavidades grandes (Figura I.21). Los hidratos tipo I consisten de 46 moléculas de agua. Si una molécula huésped ocupa cada una de las cavidades, entonces la fórmula teórica para el hidrato es  $X \cdot 5\frac{3}{4} H_2O$ , donde  $X$  representa el formador de hidrato.

Usualmente, en la literatura, se encuentran simplificaciones excesivas para la estructura cristalina del hidrato. Por ejemplo, es común que únicamente el dodecaedro es dado como la estructura cristalina unitaria, lo cual es incorrecto. Una de las razones del porque se tomó un largo tiempo para establecer la estructura cristalina de los hidratos es debido a que los hidratos son no estequiométricos, es decir, que un hidrato estable puede formarse sin que todas y cada una de las cavidades sean ocupadas por moléculas huésped. El grado de saturación es función de la temperatura y de la presión, por tanto, la composición real del hidrato no es la composición teórica dada en el párrafo previo.

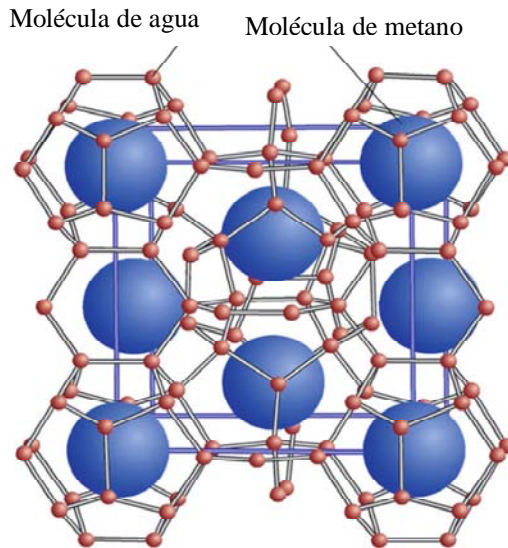
La estructura tipo I fue obtenida por Mc Mullan y Jeffrey para los hidratos de óxido de etileno. EL cristal es cúbico primitivo con parámetros cristalinos  $a = 12 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La celda cúbica de la estructura I consta de 46 moléculas de agua, las cuales forman 8 poliedros: 2 poliedros  $5^{12}$  y 6 poliedros  $5^{12}6^2$  (Figura I.22).

### I.5.1.1 FORMADORES TIPO I

Algunos de los formadores de hidrato comunes tipo I incluyen el metano, el etano, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno. En los hidratos de  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ , las moléculas huésped pueden ocupar tanto las cavidades pequeñas como las grandes. Por otro lado, la molécula del etano ocupa solamente las cavidades grandes.



**FIGURA I.21** Estructuras Poliédricas del Hidrato tipo I (sI) [16].



**FIGURA I.22** Estructura del hidrato de metano tipo I formada por ocho poliedros [Kumar T., et al. 2011].



**I.5.2 HIDRATO TIPO II** [16], [8], [94]

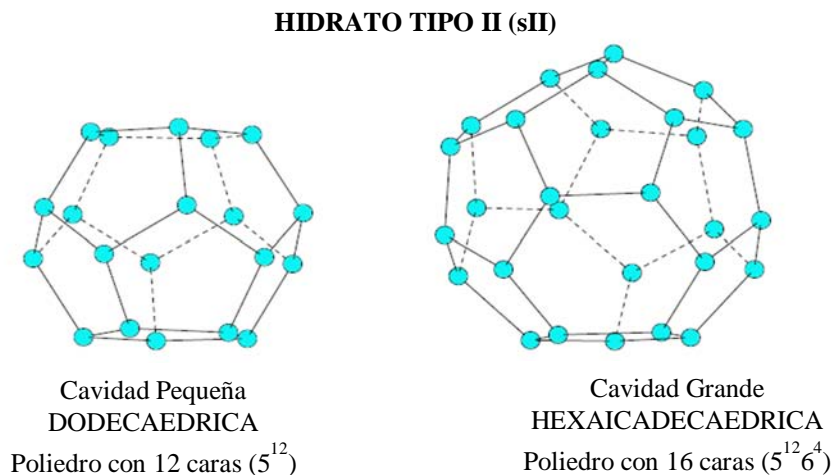
La estructura de los hidratos tipo II es significativamente más complicada que la del tipo I. Los hidratos tipo II son también construidos a partir de dos tipos de cavidades. Las estructuras unitarias de un hidrato tipo II son: (1ª) Un dodecaedro, poliedro de doce lados donde cada cara es un pentágono regular, (2ª) Un hexaicaedro, poliedro de dieciséis lados, donde 12 caras son pentagonales y 4 caras son hexagonales. Las cavidades dodecaedricas son más pequeñas que las hexaicaedricas (Figura I.23).

Los hidratos tipo II consisten de 136 moléculas de agua. Si todas y cada una de las cavidades se encuentra ocupada por una molécula huésped, entonces la composición teórica es  $X \cdot 5\frac{2}{3} H_2O$ , donde  $X$  representa al formador de hidrato. Alternativamente, como un caso más común, si la molécula huésped ocupa únicamente las cavidades grandes, entonces la composición teórica es  $X \cdot 17 H_2O$ . Como en los hidratos tipo I, los hidratos tipo II son no estequiométricos, así que las composiciones reales de los hidratos difieren de los valores teóricos.

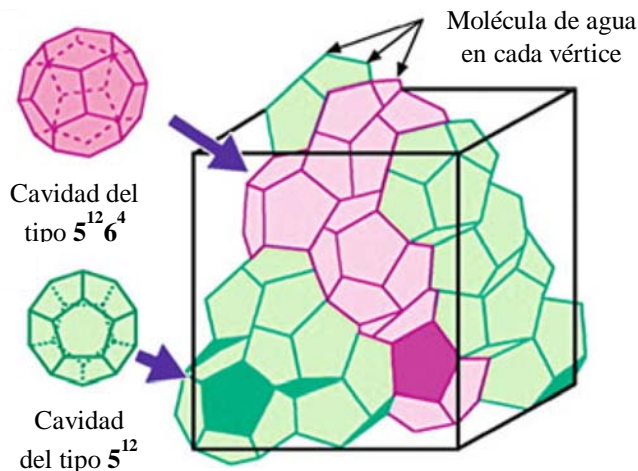
La estructura tipo II fue determinada por Mak y McMullan a partir de hidratos de tetrahidrofurano/ácido sulfhídrico. El cristal es cúbico centrado en cara, con parámetros cristalinos  $a = 17.3 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La celda cúbica contiene 136 moléculas, donde hay 16 poliedros  $5^{12}$  y 8 poliedros  $5^{12}6^4$  (Figura I.24).

**I.5.2.1 FORMADORES TIPO II**

Dentro de los formadores comunes tipo II en el gas natural se encuentra el nitrógeno, el propano y el isobutano. Resulta interesante que el nitrógeno ocupa tanto las cavidades grandes y pequeñas de los hidratos tipo II. Por otro lado, el propano y el isobutano únicamente ocupan las cavidades grandes.



**FIGURA I.23** Estructuras Poliédricas del Hidrato tipo II (sII) [16].



**FIGURA I.24** Estructura del hidrato tipo II (sII) [91].

### I.5.3 HIDRATO TIPO H [16], [8], [94]

Los hidratos tipo H son mucho menos comunes que los del tipo I o II. Para formar este tipo de hidrato, se requiere una molécula pequeña, como el metano, y un formador tipo H. Propiamente dicho, los hidratos tipo H son siempre hidratos dobles.

Los hidratos tipo H se construyen a partir de tres tipos de cavidades: (1ª) Un dodecaedro, poliedro de doce lados donde cada cara es un pentágono regular, (2ª) un dodecaedro irregular con 3 caras cuadradas, 6 caras pentagonales y 3 caras hexagonales y (3ª) un icosaedro irregular, poliedro de veinte lados, con 12 caras pentagonales y 8 caras hexagonales (Figura I.25).

La unidad cristalina está constituida de tres cavidades dodecaedricas (denominada pequeña), dos cavidades dodecaedricas irregulares (denominada mediana) y una jaula icosaedrica (denominada grande). Dicha unidad está compuesta de 34 moléculas de agua.

Ya que los hidratos tipo H son siempre hidratos dobles, las moléculas huésped pequeñas, tal como el metano, ocupan la cavidad pequeña, mediana y algunas de las grandes de la estructura, mientras que una molécula grande como el 2-metilbutano, ocupa la cavidad grande. La molécula más grande, denominada formador tipo H, es de un tamaño tal que ésta únicamente cabe dentro de la cavidad grande de ésta estructura.

Debido a que se requieren dos formadores para crear un hidrato tipo H, es un poco complicado dar una fórmula teórica. Sin embargo, si se asume que la molécula pequeña,  $X$ , únicamente entra en las dos cavidades más pequeñas y se sabe que la molécula grande,  $Y$ , solamente cabe en las cavidades grandes, entonces la fórmula teórica es  $Y \cdot 5X \cdot 34 H_2O$ .

La estructura H fue encontrada por primera vez por Forcrand y reportada por Ripmeester en 1937. Ésta estructura consta de 6 poliedros, de los cuales 3 son  $5^{12}$ , 2 son  $4^3 5^6 6^3$  y un poliedro  $5^{12} 6^8$ , siendo un cristal hexagonal con parámetros cristalinos  $a = 12.2 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Estos hidratos son raros ya que necesitan presiones muy altas y huéspedes de alto peso molecular, motivo por el cual no se estudian mucho dichos hidratos.

### I.5.3.1 FORMADORES TIPO H

Los hidratos tipo I y II se pueden formar en presencia de un único formador de hidratos, pero los tipo H requieren la presencia de dos formadores, una molécula pequeña, como el metano, y una molécula más grande (formador tipo H). Los formadores tipo H incluyen las siguientes especies de hidrocarburos: 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano. La mayoría de éstos componentes no se encuentran comúnmente en el gas natural, o se encuentran en pequeñas cantidades que no pueden ser registradas en las caracterizaciones.

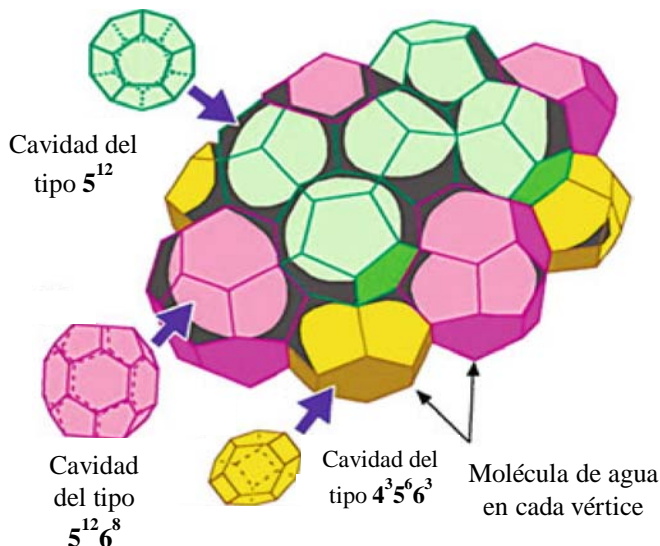


FIGURA I.25 Estructura del hidrato tipo H (sH) [91].

La estructura más común para mezclas de hidrocarburos y otros gases comunes es la Estructura I (sI) y la Estructura II (sII). Las estructura sI y sII se identificaron mediante difracción de rayos X cerca de la mitad del siglo XX a través de un trabajo minucioso por von Stackelberg y sus colegas [16]. El clatrato sI tiene una estructura cúbica, el clatrato sII es rómbico, y el clatrato sH es hexagonal [51]. La Tabla I.5 muestra una comparación entre las estructuras de hidratos gas natural.

TABLA I.5 Comparación entre los hidratos tipo sI, sII y sH [8].

	sI	sII	sH
	<b>Cavidades por celda unitaria</b>		
Pequeña	2 ( $5^{12}$ )	16 ( $5^{12}$ )	3 ( $5^{12}$ )
Mediana	-	-	2 ( $5^{12}6^8$ )
Grande	6 ( $5^{12}6^2$ )	8 ( $5^{12}6^4$ )	1 ( $4^35^66^3$ )
	<b>Fórmula teórica *</b>		
Todas las cavidades llenas	$X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$	$X \cdot 5 \frac{2}{3} H_2O$	$5X \cdot Y \cdot 34H_2O$
Fracción mol de gas en hidrato	0.1481	0.1500	0.1500
Únicamente cavidades grandes llenas	$X \cdot 7 \frac{2}{3} H_2O$	$X \cdot 17H_2O$	-
Fracción mol de gas en hidrato	0.1154	0.0556	-
	<b>Diámetro de la cavidad (Å)</b>		
Pequeña	7.9	7.8	7.8
Mediana	-	-	8.1
Grande	8.6	9.5	11.2
Volumen de celda unitaria ( $m^3$ )	$1.728 \times 10^{-27}$	$5.178 \times 10^{-27}$	
Moléculas de agua por celda unitaria	46	136	34
Huésped típico	$CH_4, C_2H_6, H_2S, CO_2$	$C_3H_8, i-C_4H_{10}, N_2$	

Von Stackelberg en 1949 descubrió la relación entre el tamaño de una molécula y el tipo de hidrato formado. Stackelberg trazó una gráfica (Figura I.26) en donde muestra la naturaleza del hidrato basada en el tamaño de la molécula huésped.

En la parte superior del diagrama se encuentran las moléculas pequeñas y el tamaño se incrementa conforme se desciende en la gráfica. El hidrógeno y el helio son las moléculas más pequeñas con diámetros de solo 2.7 y 2.3 Å respectivamente. A partir de la gráfica se aprecia que moléculas con diámetros menores de 3.8 Å no forman hidratos.

Mientras las moléculas aumentan en tamaño, es decir moviéndose hacia abajo en la gráfica, se encuentran a los primeros formadores de hidratos, los cuales incluyen al Kriptón y Nitrógeno. Existe una región limitada por dos marcas bastante amplias y moléculas con tamaños en este rango (de aproximadamente 3.8 a 4.2Å) que forman hidratos tipo II. Estas sustancias son suficientemente pequeños de tal manera que ocupan tanto la cavidad pequeña como la grande de éste tipo de estructura de hidrato.

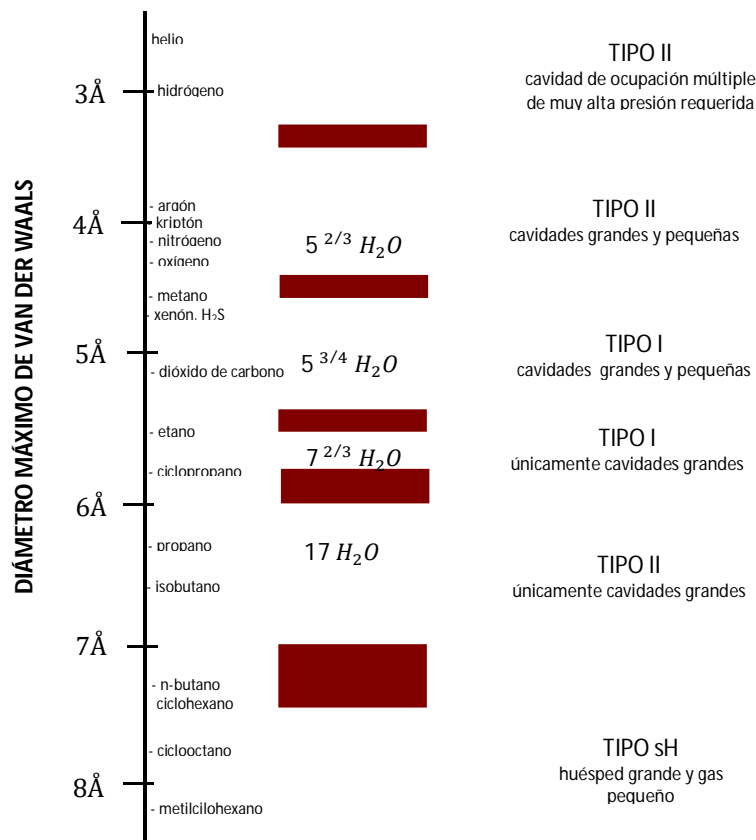
Al continuar bajando sobre la gráfica se encuentra la siguiente región (con un rango de aproximadamente 4.4 – 5.4Å), la cual incluye al metano, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Las moléculas con tamaños en este rango son formadores tipo I y las moléculas son suficientemente pequeñas para ocupar tanto las cavidades pequeñas como las grandes.

Las moléculas que son más grandes aun ocupan la siguiente región de la gráfica (de aproximadamente 5.6 a 5.8Å). La región es bastante estrecha y la única sustancia de importancia en esta región es el etano. Los compuestos con tamaños dentro de este rango forman los hidratos tipo I, pero estos solo ocupan las cavidades grandes. Estas moléculas son demasiado grandes para entrar en las cavidades pequeñas de un hidrato tipo I.

La siguiente región, la cual representa incluso moléculas más grandes (con un rango de aproximadamente 6.0 a 6.9Å), contiene al propano e isobutano. Estas moléculas son formadores tipo II pero únicamente ocupan las cavidades grandes de la estructura tipo II. Las moléculas con tamaños en éste rango son demasiado grandes para entrar en las cavidades pequeñas de un hidrato tipo II.

Al final, se alcanza un límite. Las moléculas mayores que alrededor de 7 Å no forman hidratos tipo I ni hidratos tipo II. Por tanto, las moléculas como el pentano, el hexano, y los hidrocarburos parafínicos mayores son no formadores. La Tabla I.6 presenta los tamaños moleculares de algunos formadores de hidratos sI y sII.

De la Figura I.11, se aprecia que el ciclopropano ( $c - C_3H_8$ ) y el n – butano se encuentran en las regiones sombreadas. Las moléculas ligeramente más grandes pueden formar hidratos tipo H, pero el máximo tamaño de estos compuestos para formar un hidrato es de aproximadamente 9Å [8].



**FIGURA I.26** Diagrama comparativo del tipo de hidrato, tamaño del huésped y cavidades ocupadas por los formadores [16].

**TABLA I.6** Relación del tamaño molecular respecto del diámetro de las moléculas y las cavidades de los hidratos [16].

Molécula	Diámetro Molecular (Å)	Diámetro molecular / Diámetro de cavidad			
		sI		sII	
		5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
He	2.28	0.447	0.389	0.454	0.342
H <sub>2</sub>	2.72	0.533	0.464	0.542	0.408
N <sub>2</sub>	4.1	0.804	0.700	0.817	0.616
O <sub>2</sub>	4.2	0.824	0.717	0.837	0.631
CH <sub>4</sub>	4.36	0.855	0.744	0.868	0.655
H <sub>2</sub> S	4.58	0.898	0.782	0.912	0.687
CO <sub>2</sub>	5.12	1.00	0.834	1.02	0.769
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.5	1.08	0.939	1.10	0.826
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.28	1.23	1.07	1.25	0.943
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.5	1.27	1.11	1.29	0.976
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.1	1.39	1.21	1.41	1.07

**I.6 PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS**

La estimación de las propiedades de los hidratos resulta complicada debido a que dependen de: (1) el tipo de hidrato, (2) la molécula huésped enjaulada en el hidrato y (3) el grado de saturación [8].

**I.6.1 MASA MOLAR [8]**

La masa molar (peso molecular) de un hidrato puede determinarse a partir de su estructura cristalina y su grado de saturación. Su obtención está dada por:

$$M = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i} \tag{1.1}$$

Donde:  $N_W$  es el número de moléculas de agua por celda unitaria (46 para el tipo I, 136 para el tipo II y 34 para el tipo H),  $M_W$  es la masa molar del agua,  $Y_{ij}$  es la fracción ocupada de las cavidades del tipo  $i$  por el componente  $j$ ,  $v_i$  es el número de cavidades del tipo  $i$  (2 para el tipo I y II, y 3 para el tipo H) y  $c$  es el número de componentes de la celda.

Es un poco sorprendente que las masas molares de los seis componentes (Tabla I.7) son aproximadamente iguales (~20 g/mol). Esto es debido a que el hidrato está compuesto principalmente de agua (18.015 g/mol).

Resulta interesante que las masas molares de los hidratos son función de la temperatura y la presión, ya que el grado de saturación es función de estas variables. De manera usual se piensa que las masas molares son constantes para una sustancia dada.

**TABLA I.7** Masas molares de algunos hidratos a 0 °C [8].

		Saturación		
	Tipo de Hidrato	Pequeña	Grande	Masa Molar (g/mol)
Metano	I	0.8723	0.9730	17.74
Etano	I	0.0000	0.9864	19.39
Propano	II	0.0000	0.9987	19.46
Isobutano	II	0.0000	0.9987	20.24
CO <sub>2</sub>	I	0.7295	0.9813	21.59
H <sub>2</sub> S	I	0.9075	0.9707	20.87

**I.6.2 DENSIDAD [8]**

La densidad del hidrato,  $\rho$ , puede ser calculada utilizando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{celda}} \tag{1.2}$$

donde  $N_W$  es el número de moléculas de agua por celda unitaria (46 para el tipo I, 136 para el tipo II y 34 para el tipo H),  $N_A$  es el número de Avogadro  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol),  $M_W$  es la masa molar del agua,  $Y_{ij}$  es la fracción de cavidades ocupadas del tipo  $i$  por el componente  $j$ ,  $v_i$  es el número de cavidades del tipo  $i$ ,  $V_{celda}$  es el volumen de la celda unitaria,  $n$  es el numero de tipos de cavidades (2 para el tipo I y II, pero 3 para el tipo H), y  $c$  es el número de componentes en la celda .

Las densidades de algunos hidratos de hidrocarburos son similares a la del hielo (Tabla I.8). Los hidratos de dióxido de carbono y de sulfuro de hidrógeno son significativamente más densos. De hecho, son más densos que el agua.

**TABLA I.8** Densidades de algunos hidratos a 0 °C [8].

	Tipo de Hidrato	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (lb/ft <sup>3</sup> )
Metano	I	0.913	57.0
Etano	I	0.967	60.3
Propano	II	0.899	56.1
Isobutano	II	0.934	58.3
CO <sub>2</sub>	I	1.107	69.1
H <sub>2</sub> S	I	1.046	65.3
Hielo	-	0.917	57.2
Agua	-	1.000	62.4

### I.6.3 ENTALPÍA DE FUSIÓN [8]

Otra propiedad útil es la entalpía de fusión (algunas veces llamada calor de formación). La cual es la cantidad de calor requerido para derretir el hidrato. Por otro lado, las entalpías de fusión son comparables con la entalpía de sublimación del hielo (un cambio de fase, yendo de sólido directamente a gas). Éste proceso es probablemente más comparable con la formación del hidrato de lo que es el simple derretir del hielo.

Un método para estimar el efecto de la temperatura en el calor de fusión es el llamado método Clapeyron. La ecuación tipo Clapeyron utilizada es:

$$\frac{d \ln P}{d 1/T} = - \frac{\Delta H}{zR} \quad (1.3)$$

donde  $\Delta H$  es la entalpía de fusión,  $z$  es el factor de compresibilidad del gas a las condiciones de interés, y  $R$  es la constante universal de los gases.

El calor de formación del hidrato y el calor de disociación son iguales en cuanto a la magnitud absoluta, pero de signos opuestos. Cuando se forma el hidrato, se libera calor del sistema (exotérmico) y cuando el hidrato se disocia, se toma calor hacia el sistema (endotérmico).

Otra manera potencialmente útil para reportar los calores de disociación sería en unidades de energía por mol de agua (Tabla I.9). La fracción de ocupación de los huéspedes de hidratos varía con el tipo de huésped y condiciones. Sin embargo, la proporción de moléculas de agua – huésped, conocida como número de hidratación, permanece constante. Al reportar en unidades de energía por mol de agua se facilita una comparación más directa del efecto del hidrato huésped del calor de disociación [16].

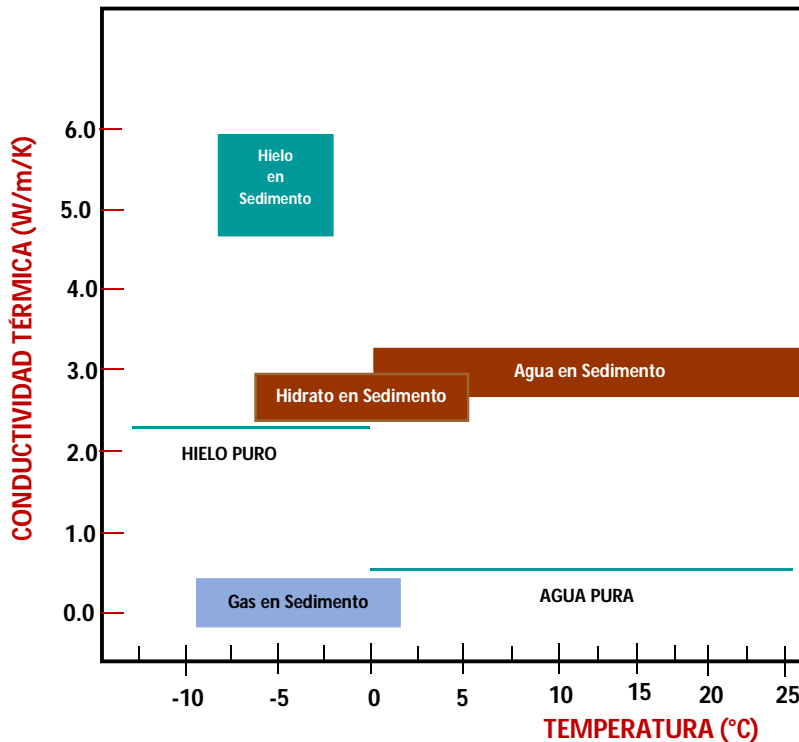
**TABLA I.9** Entalpías de fusión y disociación de algunos hidratos de gas [16], [8].

Molécula huésped	Estructura	Número de Hidratación (n)	$\Delta H_f$ (kJ/kg)	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	$\Delta H_f$ (BTU/lb)	$\Delta H_d$ (kJ/mol gas)	$\Delta H_d$ (kJ/mol agua)
Metano	I	6.00	3.06	54.2	1320	54.2	9.03
Etano	I	7.67	3.70	71.8	1590	71.8	9.36
Propano	II	17	6.64	129.2	2850	129.2	7.60
Isobutano	II	17	6.58	133.2	2830	133.2	7.84
Hielo	-	-	0.333	6.01	143		6.01

En cuanto a la capacidad calorífica, existen limitados datos experimentales para los hidratos. Sobre el angosto intervalo de temperaturas que los hidratos pueden existir, es seguro asumir que estos valores son constantes [8].

**I.6.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA [8]**

A pesar de que la conductividad térmica es un parámetro clave en el proceso de fundición de los hidratos, no hay gran cantidad de estudios sobre esta propiedad. La conductividad térmica del hielo es 2.2 Watt/mK, mientras que la conductividad térmica de los hidratos de los hidrocarburos está en el rango de  $0.50 \pm 0.01$  Watt/mK (Figura I.27).

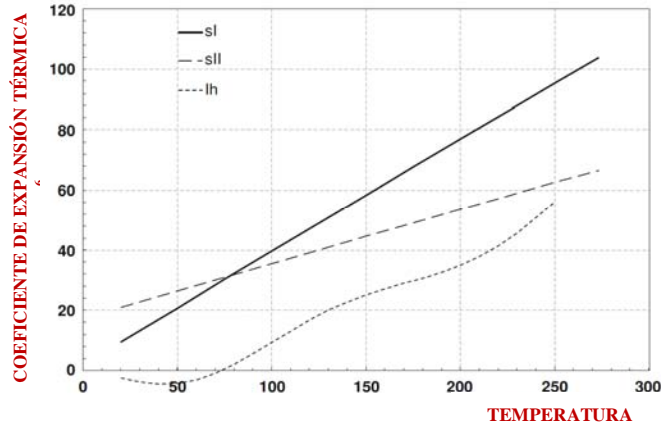


**FIGURA I.27** Conductividades térmicas para componentes en sedimento [16].



**I.6.5 COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA [16]**

La mayoría de los materiales tienden a expandirse cuando son calentados. Una medida de éste cambio es el coeficiente de expansión térmica. Esta es otra propiedad donde los hidratos y el hielo difieren, ésta diferencia entre el hidrato y el hielo puede ser atribuida a las moléculas huésped (Figura I.28). Tse y White propusieron que las moléculas huésped ejercen una pequeña presión interna sobre las paredes de la cavidad, debilitando ligeramente los puentes de hidrógeno de las moléculas anfitrionas de agua.

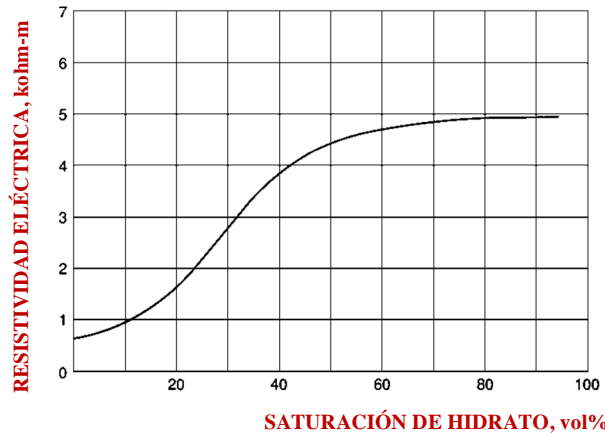


**FIGURA I.28** Coeficiente de expansión térmica para los hidratos sI y sII, así como para el hielo [16].

El tamaño del enrejado del hidrato es función de la estructura cristalina y de los hidratos huésped. El huésped afecta el tamaño absoluto del enrejado del hidrato, donde huéspedes más grandes dan por resultado un enrejado mayor. Sin embargo, el coeficiente de expansión térmica (o velocidad de cambio del volumen respecto de la temperatura) es en gran parte únicamente función de la estructura cristalina.

**I.6.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS HIDRATOS [16]**

De manera similar al hielo, los hidratos de gas son aislantes eléctricos. Esta es una propiedad importante ya que es una de las formas para estimar la saturación de los hidratos en los yacimientos naturales de hidratos. Como se observa en la Figura I.29, mientras la muestra de hidrato se llena con sedimento y agua, la resistividad eléctrica aumenta. Las mediciones de la resistividad desarrolladas durante y después de la perforación permiten que las zonas de hidratos (áreas de alta resistividad) sean descubiertas y evaluadas.

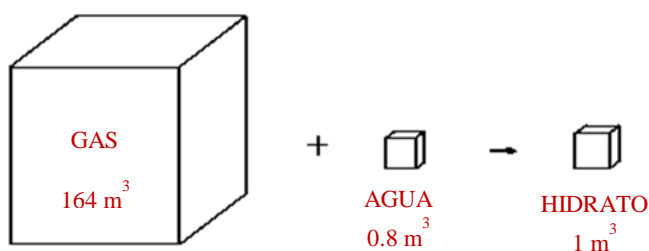


**FIGURA I.29** Cambios en la resistividad eléctrica como función de la saturación del hidrato en una muestra de sedimento llena de agua [16].

**I.6.7 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS HIDRATOS [16]**

Los hidratos puros son veinte veces más fuertes que el hielo. En experimentos de deformación debida a compresión, se encontró que el hielo (Ih) se deforma significativamente más rápido que los hidratos de metano puro. La importancia de ésta propiedad radica al considerar la producción de metano a partir de los yacimientos de hidratos. Los experimentos de hidratos en núcleos de arena han mostrado que el incrementar la saturación del hidrato lleva a un aumento de la fuerza mecánica en los núcleos.

Los hidratos de gas a menudo actúan para concentrar los gases (y por lo tanto aumentar la densidad de energía en el caso de hidrocarburos). Para el metano, un volumen de hidrato contiene más de 160 volúmenes de gas a condiciones de presión y de temperatura estándar (Figura I.30).



**FIGURA I.30** Proporciones volumétricas entre agua y gas en un hidrato de metano [16].

Considerando que  $1\text{m}^3$  de gas natural a condiciones estándar tiene una densidad energética de aproximadamente  $0.049 \times 10^6 \text{kJ}$ ,  $1\text{m}^3$  de hidrato de metano contiene alrededor de  $6.209 \times 10^6 \text{kJ}$ .

El hidrato de metano, tiene la más alta densidad energética de cualquiera de sus formas naturales en las que aparece el metano ( $184,000 \text{btu/ft}^3$  para el hidrato, y  $1,150 \text{btu/ft}^3$  para el metano gas; en contraste con el gas natural licuado, el cual es una forma líquida criogénica industrial del metano, es de aproximadamente  $430,000 \text{btu/ft}^3$ ). Claramente, el hidrato de metano es un atractivo objetivo económico como fuente de metano, especialmente cuando este se presenta relativamente cerca de la tierra o a la superficie del lecho marino.

**TABLA I.10** Propiedades físicas de los hidratos de gas [91].

Características	Metano	Etano	Propano	Isobutano	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	Hielo
Estructura	I	I	II	II	I	I	X
<b>Saturación de Cavidad</b>							
Pequeña	0.8723	0.0000	0.0000	0.0000	0.7295	0.9075	X
Grande	0.9730	0.9864	0.9987	0.9987	0.9813	0.9707	X
PM (g/mol)	17.74	19.39	19.46	20.24	21.59	20.87	X
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.913	0.967	0.899	0.934	1.107	0.917	0.917
(lb/ft <sup>3</sup> )	57	60.3	56.1	58.3	69.1	57.2	57.2
Entalpía (kJ/g)	3.05	3.70	6.64	6.58	X	X	0.333
(kJ/mol)	54.2	71.8	129.2	133.2	X	X	6.01
(MBTU/lb)	23.3	30.9	55.5	57.3	X	X	143
Cp (J/g °C)	2.25	2.2	2.2	2.2	X	X	2.05
(J/mol °C)	40	43	43	43	X	X	37.01
(BTU/lb °F)	0.54	0.53	0.53	0.53	X	X	0.492
Conductividad Térmica (W/mK)	0.50±0.01	0.50±0.01	X	X	X	X	2.2

## **I.6.8 PROPIEDADES QUÍMICAS DE HUÉSPEDES POTENCIALES [8]**

Una molécula puede ser suficientemente pequeña pero podría no formar un hidrato. Típicamente, si un gas es altamente soluble en agua, no formará un hidrato. Se ha mostrado que el  $CO_2$  y el  $H_2S$ , los cuales poseen una significativa solubilidad en agua forman hidratos. Además, el  $SO_2$ , el cual es bastante soluble en agua, también es un formador de hidratos.

## **I.6.9 OTROS FORMADORES DE HIDRATOS [8]**

### **I.6.9.1 FREONES**

Los freones, compuestos orgánicos de cloro y flúor, fueron alguna vez comúnmente utilizados como refrigerantes. Sin embargo, algunos de los freones son formadores de hidratos, especialmente los más pequeños. Por tanto, la formación de hidratos puede ser un problema en un ciclo de refrigeración si es que no está seco.

### **I.6.9.2 HALÓGENOS**

Los halógenos son los elementos en la columna 7A de la tabla periódica. De estos elementos, el cloro y el bromo son formadores de hidratos conocidos. Es probable que el flúor también forme un hidrato, basándose en su tamaño y propiedades químicas.

### **I.6.9.3 GASES NOBLES**

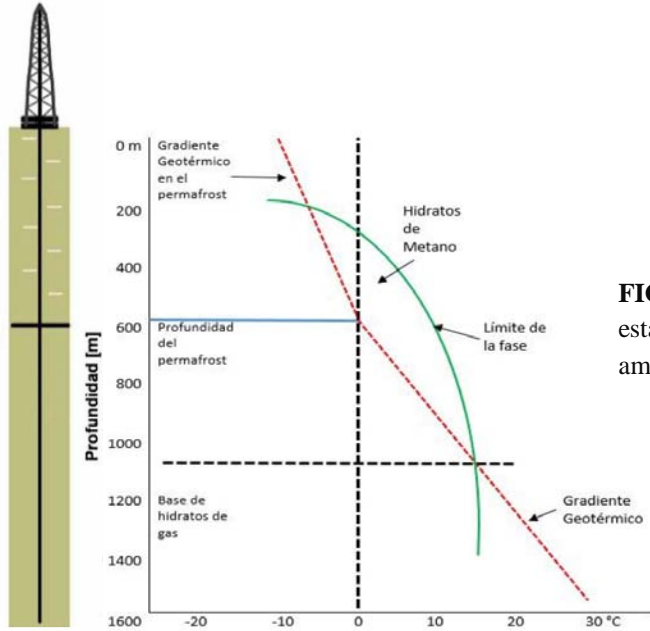
También llamados gases inertes, el Argón, el Kriptón, el Xenón y el Radón, todos forman hidratos. Excepto el Helio, otro de los gases nobles, que no forma hidratos. Es poco probable que el Neón, que también es un gas pequeño, forme un hidrato. El hecho de que los gases nobles forman hidratos es un buen indicio de que no hay enlace químico entre la molécula anfitrión y la molécula huésped en un hidrato.

## **I.7 ZONA DE ESTABILIDAD DE LOS HIDRATOS EN LA NATURALEZA [95]**

Normalmente los yacimientos de hidratos de gas existen a profundidades menores a 1000 m, en contraste con los yacimientos de hidrocarburos convencionales que suelen encontrarse a mayores profundidades, generalmente a partir de 1000 m. Las zonas de estabilidad del hidrato de gas, en ambientes marinos y del Ártico se ilustran de manera gráfica en las Figuras I.31 y I.32.

La línea continua (verde) describe las combinaciones de temperatura y presión bajo las cuales un hidrato de gas es estable. Para todas las combinaciones de temperatura y presión a la izquierda de este límite de fases, es decir, temperaturas más frías y/o presiones mayores, el hidrato de gas se mantendrá estable. El límite exacto depende del tipo de hidrato de gas (sI, sII o sH). Se sabe que debajo de la superficie de la Tierra y del fondo marino la temperatura aumenta conforme aumenta la profundidad, este gradiente geotérmico se muestran en la Figura I.31 como líneas discontinuas.

A medida que se alcanza una mayor profundidad, el perfil de temperatura eventualmente se cruza con el límite de la zona de estabilidad del hidrato de gas y por lo tanto define la profundidad inferior en el que el hidrato de gas puede formarse de manera natural, lo que se conoce como la base de la zona de estabilidad del hidrato de gas.

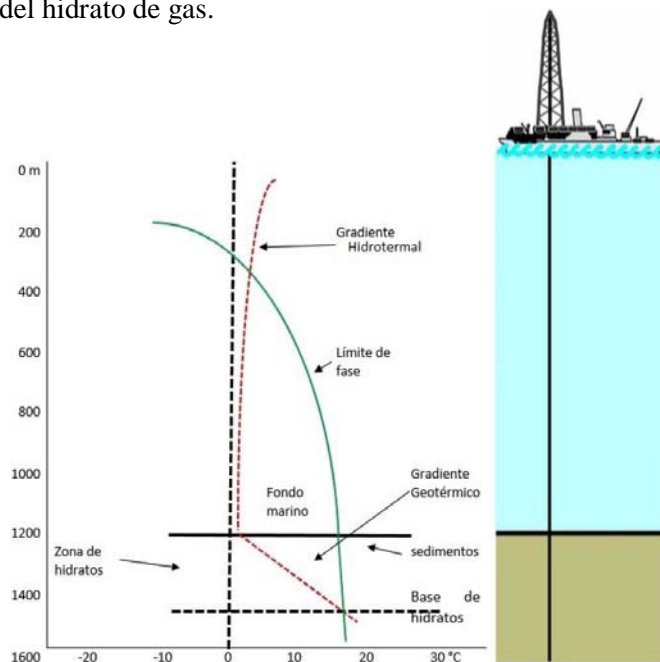


**FIGURA I.31** Zona de estabilidad de hidratos en ambientes permafrost [91], [95].

Por lo contrario, conforme se desplaza a menor profundidad, por debajo de la superficie del suelo o bajo el lecho marino la presión disminuye. Eventualmente, la presión disminuye hasta el punto en el que el hidrato de gas no puede permanecer estable a la temperatura predominante. La intersección del gradiente geotérmico y la curva de fases determinan la estabilidad de la parte superior de la capa de hidrato de gas.

Esto puede ocurrir en ambientes marinos dentro de la columna de agua en sí, como en el ejemplo ilustrado en la Figura I.32. Cuando el hidrato de gas es abundante puede producirse en la columna de agua, en este caso es probable que flote a una profundidad en la que ya no es estable y se llegue a disociar (fusión). La parte superior de la zona efectiva de hidrato de gas en estos casos, es el propio fondo marino. La profundidad y el espesor de la zona de estabilidad del hidrato de gas puede ser calculado con la información sobre la temperatura del subsuelo y las condiciones de presión, junto con el conocimiento de la composición de los gases incluidos dentro del hidrato de gas.

**FIGURA I.32** Zona de estabilidad de hidratos en ambientes marinos [91], [95].



### **I.7.1 ESTABILIDAD EN REGIONES PERMAFROST [95]**

En la gráfica mostrada en la Figura I.31, la zona potencial de estabilidad del hidrato tiene aproximadamente 890 m de espesor, suponiendo un gradiente de presión hidrostático, la zona de estabilidad se puede calcular de la siguiente manera; se proyecta el perfil de temperatura por debajo de la superficie a una supuesta base del permafrost de alrededor de 600 m.

Para este ejemplo, el perfil de temperatura corta la curva de estabilidad de hidratos en 200 m aproximadamente, marcando el límite superior de la zona de estabilidad, el gradiente geotérmico es proyectado desde la base del permafrost alrededor de los 600 m hasta donde se intersectan nuevamente con la curva de estabilidad; en lo que se conoce como base de la zona de estabilidad, que se encuentra cercana a los 1090 m de profundidad en éste ejemplo. La zona de estabilidad por lo tanto se encuentra entre 200 y 1090 m, lo cual lo hace sobre 890 m de espesor en este ejemplo.

### **I.7.2 ESTABILIDAD EN AMBIENTES MARINOS PROFUNDOS [95]**

Considerando la Figura I.32, el hidrato de metano sería estable por debajo de los 400 m aproximadamente, pero como la profundidad del agua es de 1200 m, el hidrato de gas se puede encontrar en o por debajo del fondo marino, a 1200 m de profundidad. La zona de la estabilidad se extendería a una profundidad de alrededor de 1500 m, o 300 m por debajo del fondo del mar, donde el gradiente geotérmico intersecta la curva de estabilidad de los hidratos de metano.

En la práctica, la determinación de la zona de estabilidad del hidrato de gas es más compleja que las descripciones esquemáticas sugeridas en éstos ejemplos. El límite de la fase real (las líneas sólidas curvadas de la Figura I.31 y I.32) también dependen de la salinidad del agua, de los poros y composición del gas.

Las sales quedan excluidas de la estructura cristalina, pero pueden cambiar la presión de equilibrio del hidrato de gas a valores más altos, a una temperatura dada (inhibición de la formación de hidratos de gas). Como resultado, el límite de fase en la Figura I.35 se desplazaría a la izquierda. El grado de inhibición depende del tipo de sales presentes y de su concentración.

### **I.7.3 OTROS FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD EN LOS HIDRATOS**

#### **1.7.3.1 SALINIDAD [95]**

La salinidad del agua es otra variable a considerar en la estabilidad de los hidratos de gas, ya que ésta tiene un gran efecto que se ve reflejado en la formación o no de los clatratos, generalmente la sal se puede considerar como un inhibidor para la formación de clatratos, por ejemplo, para evitar la formación de hidratos dentro de las tuberías de producción se utilizan inhibidores salinos, donde la sal tiene la propiedad de hacer que disminuya la temperatura de formación del cristal.

Así la zona de estabilidad de los hidratos de metano en los fondos oceánicos, existirá siempre y cuando la línea de estabilidad de hidratos quede por debajo del gradiente geotérmico, lo cual puede ocurrir tanto en los sedimentos, como en parte del océano.

### 1.7.3.2 COMPOSICIÓN DEL GAS [95]

Además de la salinidad, la formación de clatratos se ve fuertemente afectada por la composición de los gases huésped. Dependiendo de la composición química de los gases, la estabilidad de los hidratos puede variar, este fenómeno también se rige por condiciones geológicas que propicien la generación de este tipo de estructuras cristalinas. Anteriormente se mencionó que dados los diversos factores que intervienen en la formación de hidratos de gas, estos pueden formarse más allá de la zona de estabilidad, pero aún no se conoce la composición química exacta que contienen los hidratos de gas formados a mayores profundidades que las naturales.

## I.8 CONDICIONES DE FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS

### I.8.1 PROCESO DE FORMACIÓN DE LOS HIDRATOS DE GAS

Las moléculas huésped son libres de girar en las cavidades moleculares del agua. Sin embargo, el hidrato es estabilizado por las fuerzas de atracción de van der Waals entre las moléculas huésped y del agua. El orden en que se forma un hidrato, requiere satisfacer tres condiciones:

1. La combinación adecuada de temperatura y presión. La formación del hidrato es favorecida por baja temperatura y alta presión.
2. Debe estar presente un formador de hidratos. Algunos formadores de hidratos incluyen: Metano, Etano y Dióxido de Carbono.
3. Suficiente cantidad de agua, no demasiada, no muy poca.

El violar alguna de las condiciones impide la formación del hidrato. La temperatura y presión exactas depende de la composición del gas. Sin embargo, los hidratos se forman a temperaturas mayores a los 0°C (32°F), el punto de congelación del agua [16], [8].

La formación del hidrato de gas se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

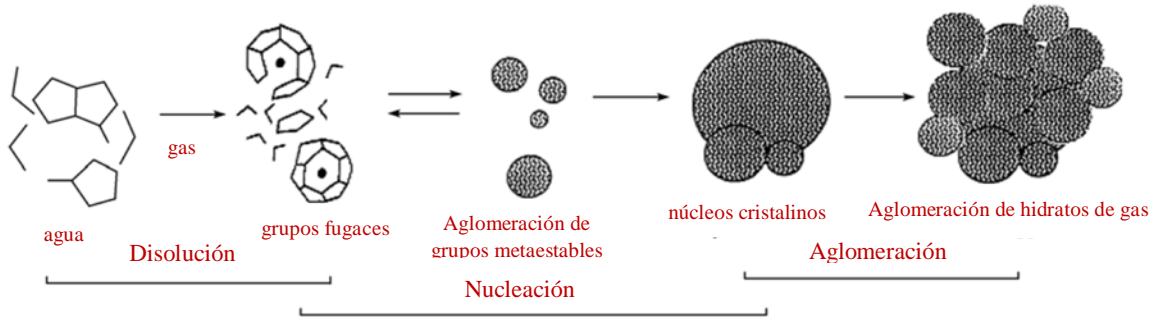


Donde  $G$  representa a las moléculas de gas natural,  $n$  representa los moles de agua consumidos, y  $G \cdot nH_2O$  representa al hidrato de gas.

La formación del hidrato  $G \cdot nH_2O$  experimenta las siguientes etapas, desde la disolución del gas a través de estructuras metaestables, hasta los hidratos de gas estables.

Por tanto, la formación de un hidrato de gas puede ser dividida en las siguientes etapas: disolución del gas, nucleación del hidrato y su aglomeración como es mostrado en la Figura I.18. Dentro del estado de formación del hidrato las moléculas de agua forman cuasi – cavidades mediante los puentes de hidrógeno. Cuando los gases se disuelven, las moléculas de gas son atrapadas dentro éstas cuasi – cavidades para formar los grupos fugaces.

Estos grupos, que se encuentran en cuasi – equilibrio, podrían aglomerarse con otros grupos fugaces o transitorios, hasta que las especies logren un radio crítico para formar un núcleo de hidrato estable. Finalmente los hidratos crecen vertiginosamente cuando los núcleos de hidrato se aglomeran [83].



**FIGURA I.33** Proceso de formación de los hidratos de gas [83].

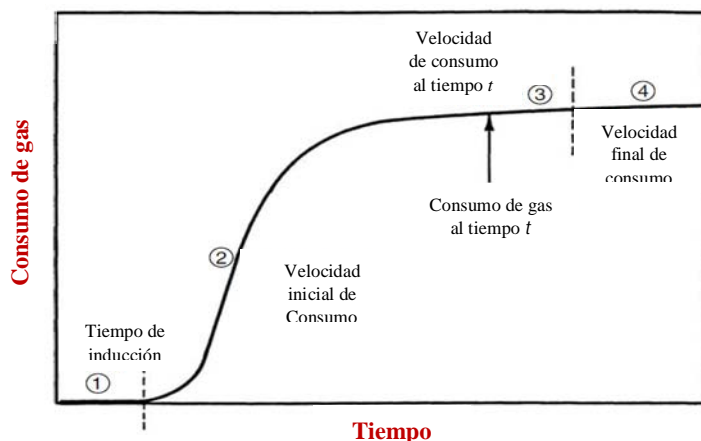
Como ejemplo de nucleación y crecimiento de hidratos, considere la gráfica del consumo de gas contra tiempo, (Figura I.34), para un sistema agitado operado a presión y temperatura constante.

El tiempo o intervalo de inducción es marcado como 1, e incluye el tiempo que le lleva al núcleo del cristal para formarse, el cual no es visible mediante pruebas macroscópicas. El tiempo de inducción, es definido en la práctica como el tiempo transcurrido hasta la aparición de un volumen detectable de fase hidrato, o equivalentemente, hasta que el consumo de un número de moles del gas formador de hidrato sea detectable.

Usualmente el tiempo de inducción, es también denominado periodo de nucleación del hidrato o intervalo de nucleación del hidrato, debido a que el tiempo o intervalo de inducción, es el tiempo que les toma a los hidratos para ser detectados macroscópicamente, después de que la nucleación y el inicio del crecimiento han ocurrido, además de considerar que la nucleación ocurre en una escala muy pequeña para ser detectada.

El tiempo de inducción tiene una probabilidad mayor de ser dominado por el periodo de nucleación, pero también incluye el crecimiento hasta el punto en el cual los hidratos son detectados por primera vez.

Durante el periodo de inducción, las condiciones de presión y temperatura están dentro de la región de estabilidad del hidrato. Sin embargo, el hidrato no se forma dentro de éste periodo debido a la metaestabilidad, es decir, la capacidad de que un estado en no equilibrio persista por un periodo de tiempo prolongado. El periodo de crecimiento (en la región 2) es donde un crecimiento acelerado del hidrato se presenta. Durante el periodo de crecimiento, el gas es concentrado en las cavidades; las moléculas de gas en el hidrato están más densamente empaquetadas que aquellas en el vapor. Ya que el agua se consume por la formación del hidrato, la pendiente de la curva de consumo de gas eventualmente disminuye con el tiempo (Puntos 3 – 4). La disociación del hidrato no se muestra en la Figura I.34 [42].



**FIGURA I.34** Consumo de gas respecto del tiempo en el proceso de formación del hidrato [42].

## I.8.2 MECANISMOS DE NUCLEACIÓN [42], [82]

La nucleación del hidrato es el proceso durante el cual pequeños grupos de agua y gas (núcleo del hidrato) crecen y se dispersan en un intento por lograr un tamaño crítico mediante un crecimiento continuo. La etapa de nucleación es un fenómeno microscópico, que involucra de decenas a miles de moléculas y es difícil para observar experimentalmente.

La hipótesis actual para la nucleación de hidratos está basada en los siguientes fenómenos: el mejor comprendido, la congelación del agua, la disolución de hidrocarburos en agua, y las simulaciones por computadora de ambos fenómenos.

Solamente existen algunos modelos para el mecanismo de la nucleación y crecimiento del hidrato de gas, por ejemplo:

### *1.- Modelo de Sloan y Long [82]*

En base a la nucleación del hidrato a partir del hielo, Sloan y Long propusieron una nueva hipótesis para describir el mecanismo molecular para la nucleación del hidrato de gas a partir del hielo; la hipótesis fue posteriormente ampliada a la formación del hidrato a partir del agua.

El modelo presenta las siguientes cinco etapas:

- (1) Inicialmente el agua libre líquida existe para la formación de los puentes de hidrógeno.
- (2) Las cavidades pasajeras o fugaces se forman con la disolución de moléculas no polares en el agua.
- (3) Las cavidades fugaces se conectan a través de sus ejes (para formar la estructura de la celda unitaria tipo I) o de sus caras (para formar la estructura de la celda unitaria tipo II).
- (4) Los cristales unitarios se combinan con las cavidades para formar una gran masa de hidratos.
- (5) Los cristales de una dimensión mayor al tamaño crítico podrían crecer sin dificultad.

Una vez que los cristales han crecido más allá del tamaño crítico, el periodo de nucleación primaria termina con la iniciación del crecimiento monótono de los cristales del hidrato. Este fue el primer modelo para describir el proceso de formación del hidrato a una escala molecular.

El modelo fue ampliado por Christiansen y Sloan, quienes propusieron un mecanismo molecular para la formación del hidrato con dos adiciones:

- (1) los grupos fugaces podrían transformar de un número de coordinación a otro hasta acoplarse.
- (2) mientras que la estructura cúbica tipo I no tiene otras alternativas para acoplar sus caras hexagonales, la estructura cúbica tipo II tiene otras dos alternativas, llevando a una competición de estructuras y produciendo un retraso en el proceso de nucleación y crecimiento del hidrato.

### *2.- El modelo de Englezos et al. [82]*

Basado en la teoría de cristalización y en la teoría de la doble película, Englezos et al., desarrollaron un modelo semiempírico para las cinéticas del proceso de formación del hidrato de metano, etano y de la mezcla de metano + etano. En su modelo de dos pasos: (1) el gas disuelto se difunde del volumen de la disolución hacia la interfase cristal del hidrato + líquido a través de la película estancada alrededor de la partícula del hidrato y (2) la reacción del hidrato ocurre en la interfase hidrato + agua, incorporando moléculas de gas al armazón de la estructura de agua. El modelo demostró que la velocidad de crecimiento de los datos era lineal a partir de que el hidrato había nucleado hasta el punto de turbidez.



### **3.- El modelo de Lekvam y Ruoff [82]**

Lekvam y Ruoff propusieron que la formación y crecimiento del hidrato de metano podría ser descrito como un proceso autocatalítico<sup>4</sup>. Su modelo fue dividido en cinco reacciones pseudoelementales con los siguientes elementos: (1) disolución de las moléculas del gas metano en la fase líquida del agua, (2) acumulación de un precursor del hidrato de metano, y (3) crecimiento del hidrato de metano mediante un proceso autocatalítico. El modelo de Lekvam – Ruoff cubre el espectro completo de los procesos de formación de hidratos, de la disolución de las moléculas de gas en la fase de agua líquida hasta el crecimiento de los cristales, sin embargo, no hay disponible una validación experimental.

Otros fenómenos que favorecen la formación de hidratos incluyen los siguientes [8]:

#### **1. Turbulencia**

##### **a) Altas velocidades**

La formación de hidratos es favorecida en regiones donde la velocidad del fluido es alta. Esto provoca que las válvulas de estrangulamiento sean particularmente susceptibles a la formación de hidratos. Primero, se presenta de forma general un descenso significativo de temperatura cuando el gas natural es estrangulado a través de la válvula debido al efecto de Joule – Thomson. Segundo, la velocidad es alta a través del estrechamiento en la válvula.

##### **b) Agitación**

El mezclado en una tubería, en un recipiente de proceso, un intercambiador de calor, etc., mejora la formación de hidratos. El mezclado puede no ser debido a un mezclador sino quizás a un complejo recorrido de la línea.

#### **2. Lugares de Nucleación**

En términos generales, un sitio de nucleación es un punto donde una transición de fase es favorecida, y en este caso se refiere a la formación de un sólido a partir de una fase fluida. Un ejemplo de nucleación es una freidora profunda utilizada para preparar papas fritas en los restaurantes de comida rápida por todo el mundo. En la freidora, el aceite se encuentra muy caliente sin embargo, este no experimenta un completo hervor debido a que no existen sitios de nucleación adecuados.

Sin embargo, cuando las papas son colocadas dentro del aceite, este hierve vigorosamente. Las papas fritas proveen un excelente sitio de nucleación. Los buenos sitios de nucleación para la formación de hidratos incluyen una imperfección en la tubería, un punto de soldadura o un accesorio de tubería (un codo, una tee, una válvula, etc.). Los subproductos de la corrosión, el cieno (fango), el sarro, la suciedad, y la sal, son todos buenos sitios de nucleación.

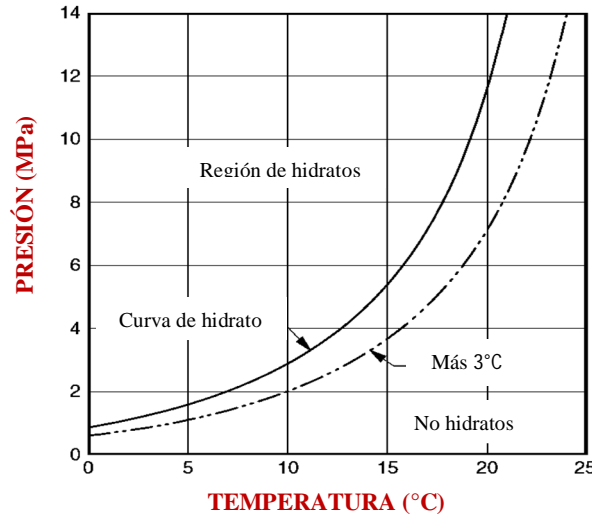
#### **3. Agua libre**

Ésta no es una contradicción a las declaraciones previas. El agua libre no es necesaria para la formación de hidratos, pero la presencia de agua libre ciertamente mejora la formación de hidratos. La presencia de agua libre también asegura que los hidratos tengan abundante agua, lo cual aumenta la probabilidad de formar un tapón. Además, la interfase agua – gas es un buen sitio de nucleación para la formación de hidratos. Los puntos mencionados mejoran la formación de hidratos, pero no son necesarios. Únicamente las tres condiciones dadas con anterioridad son indispensables para la formación de hidratos.

<sup>4</sup> Un proceso autocatalítico, es aquel en el que uno o más de sus compuestos induce y controla una reacción sobre sí mismo [105].

**I.8.3 CONDICIONES TERMODINÁMICAS PARA LA FORMACIÓN DE MOLÉCULAS DE HIDRATOS [8]**

Los hidratos pueden existir en equilibrio con agua líquida, gas y algún aditivo, tales condiciones de presión y temperatura están definidas por la curva de equilibrio del hidrato para una composición dada del gas y del agua. Los hidratos sólo se pueden formar a temperaturas más bajas que la temperatura de equilibrio y simultáneamente a presiones más altas que la presión de equilibrio (Figura I.35). Para cada gas es posible generar una curva de hidrato que permite visualizar la región del plano en cuyas presiones y temperaturas el hidrato puede formarse.



**FIGURA I.35** Diagrama Presión – Temperatura que muestra la región de hidratos, la región de no hidratos y un margen de seguridad [8].

La región a la izquierda y sobre esta curva (alta presión y baja temperatura) es donde los hidratos pueden formarse. En la región de la derecha y debajo la curva del hidrato, los hidratos nunca se pueden formar, en esta región, el primer criterio es violado.

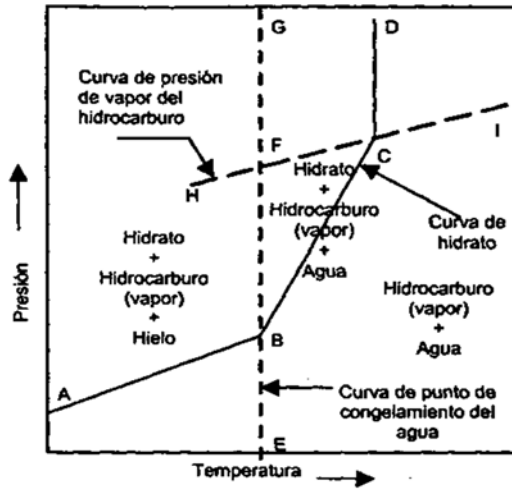
**I.8.4 DIAGRAMA DE FASES**

Un diagrama de fases es una gráfica de presión contra temperatura, la cual muestra las condiciones bajo las cuales se pueden presentar los diferentes estados termodinámicos (fases) de una sustancia. Los diagramas de fases son denominados frecuentemente diagramas de presión – temperatura [14].

En la Figura I.36 se muestra el diagrama de equilibrio de fases para un sistema hidrato – agua – gas. La línea ABCD representa la curva de hidratos, HFCl es la curva de presión de vapor para el gas hidrocarburo, y EBFg es la curva que representa el equilibrio sólido – líquido para agua (o curva del punto de congelación del agua). El hidrocarburo en fase gas se supone como componente simple para simplificar la representación del equilibrio de fases. Esas líneas delimitan diferentes regiones en el equilibrio de fases [97]:

1. Los hidratos existen en la región de presión – temperatura arriba de la curva ABCD. Debajo de la curva de hidratos, y a su derecha, no se pueden formar hidratos.
2. Arriba de la curva de presión de vapor HFCl, el hidrocarburo existe en fase líquida.

- Hacia la izquierda de la línea EBCFG, el agua existe en fase sólida (como el hielo). A la derecha de EBCFG, el agua estará en fase líquida. En la práctica, la región hacia la izquierda de la línea EBCFG casi nunca se encontrará, excepto quizás en áreas sumamente frías [96].



**FIGURA I.36** Diagrama de equilibrio de fase para un sistema hidrato – agua – gas [8].

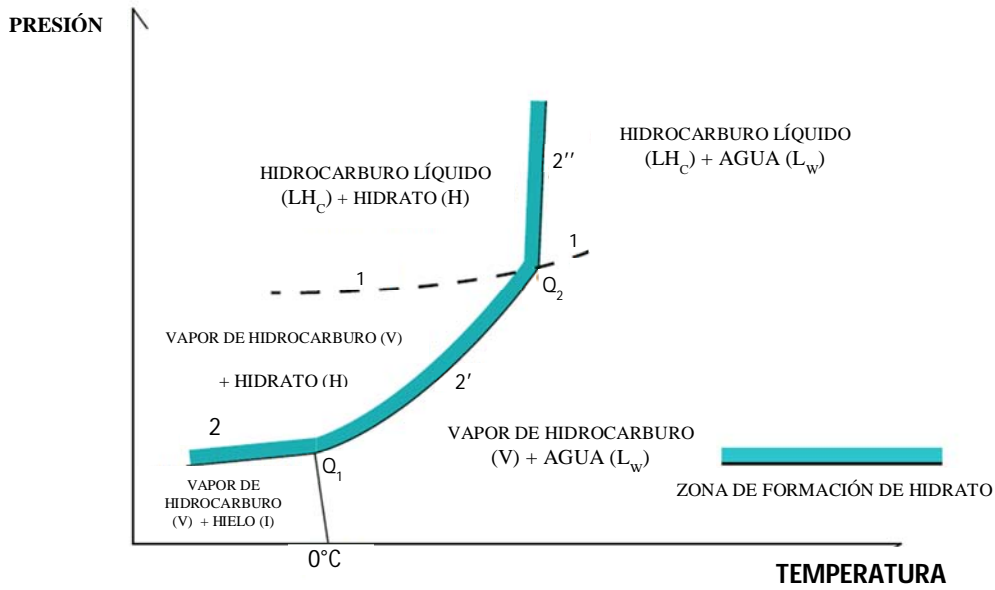
Las ecuaciones fundamentales para realizar la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos, fueron derivadas por van der Waals y Platteew en 1959, se basan en una combinación de la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción, y es la base principal de la mayoría de métodos predictivos de las condiciones de formación incipiente de hidratos existentes en la literatura.

También existen métodos más simples basados en cálculos aritméticos y diagramas de fase. Diagramas de cómputo disponibles basados en modelos termodinámicos estadísticos, tales como CSMHYD (1998) o PVTsim pueden predecir condiciones de equilibrio para fases de hidratos [97].

El primer cambio de pendiente en la Figura I.37 (curva de estabilidad del hidrato  $2 - 2' - 2''$ ) se lleva a cabo en el punto cuádruple inferior,  $Q_1$ , donde coexisten cuatro fases al mismo tiempo: el agua líquida (Lw), hielo (I), hidrato (H), y vapor de hidrocarburos (V). Por debajo de  $Q_1$ , los hidratos se forman a partir de hielo en lugar de agua líquida.

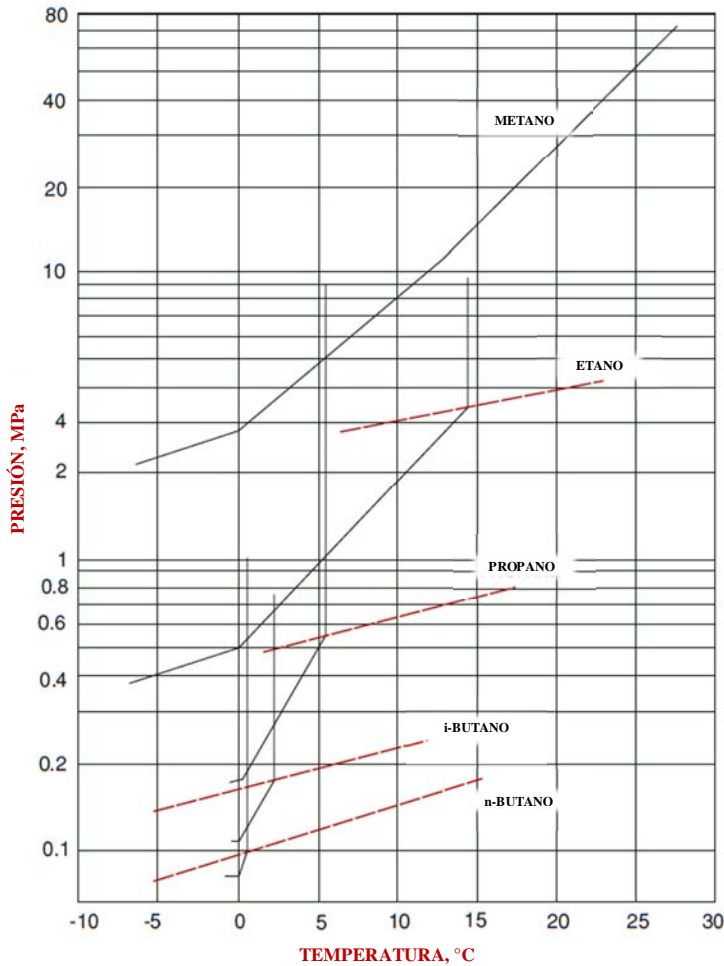
El segundo cambio en la pendiente se produce en  $Q_2$  (punto cuádruple superior). En  $Q_2$ , el agua líquida (Lw), el hidrato (H), los vapores de hidrocarburos (V), y los hidrocarburos líquidos (LHC) coexisten. La curva punteada (1) representa la curva de presión de vapor de la mezcla, donde se produce la transición de hidrocarburos a partir del vapor a la fase líquida.

Después de  $Q_2$ , la curva de formación de hidratos se vuelve muy empinada, que equivale a dar un límite superior de temperatura para la formación de hidratos. Los puntos cuádruples son típicos en sistemas formadores de hidratos y cada uno de ellos se produce a una condición específica de presión – temperatura. La curva de estabilidad de los hidratos  $2 - 2' - 2''$  conecta los puntos cuádruples y es una línea donde las 3 fases están en coexistencia [16].



**FIGURA I.37** Diagrama P – T para una formación típica de hidratos de hidrocarburo y agua [16].

En la Figura I.38 se presentan algunos diagramas P – T para sistemas de hidratos puros.



**FIGURA I.38** Diagrama P – T para hidrocarburos del metano al butano [16].

## **I.9 PREVENCIÓN DE HIDRATOS [16]**

El objetivo de la producción de petróleo y gas es el producir hidrocarburos, los cuales contienen formadores de hidratos. El agua usualmente se encuentra presente durante ésta producción. A lo largo del tiempo de vida de un pozo, el contenido de agua tiende a incrementarse.

Las altas presiones están presentes debido a la cabeza hidrostática (profundidad) y las presiones de operación de la tubería para el flujo. Las bajas temperaturas pueden encontrarse a partir del ambiente externo, por ejemplo, tuberías en el fondo marino, o el enfriamiento por el efecto de Joule – Thompson durante la expansión del gas. En el océano, las tuberías pueden recorrer decenas de kilómetros. Debajo de los 500 – 1000 m de profundidad, la temperatura del océano es bastante uniforme y se enfría a alrededor de los 3°C.

Los métodos tradicionales para prevenir la formación de hidratos caen dentro de los siguientes tres métodos:

- Remoción de agua de la mezcla de gas.
- Control de temperatura.
- Adición de inhibidores.

El mantener la presión baja, y por tanto el flujo del fluido, podría ser otro método para prevenir la formación de hidratos en algunas situaciones. Sin embargo, éste método generalmente no es económicamente factible. La despresurización es una técnica utilizada para remediar y remover un bloqueo de hidrato.

### **I.9.1 REMOCIÓN DE AGUA [16]**

La eliminación de agua (deshidratación) es teóricamente el mejor método para asegurar que los hidratos no se formen, ya que se retira un componente necesario para la formación de hidratos. Los gases secos se pueden lograr mediante ciertos procesos de ingeniería bien conocidos (por ejemplo, la absorción por glicol, la adsorción en sólidos, la permeación a través de membranas, etc). Los requerimientos del secado son bastante rigurosos, ya que la formación de hidratos puede presentarse directamente del vapor de agua, incluso en un rango de partes por millón.

La formación de hidratos a partir de vapor de agua es un proceso lento, debido a la limitada cantidad de agua, y a la disminución de la temperatura de estabilización del hidrato para una presión dada. Se debe tener cuidado al decidir el nivel de secado requerido para una corriente de gas en particular. Las correlaciones que definen el máximo contenido de agua en base al punto de rocío, no son completamente confiables, ya que no toman en cuenta el equilibrio entre los hidratos y el vapor de agua. Los modelos termodinámicos pueden incluso ser inexactos.

Por tanto, especificar un gas basado únicamente en el punto de rocío puede no ser suficiente. Un método más lógico, basado en la experiencia, es establecer un límite en el contenido de humedad. Aunque las técnicas para secar son bien conocidas, puede ser desafiante desde un punto de vista económico dados los grandes volúmenes que necesitan ser tratados. Esto es especialmente cierto en el caso de la producción en ubicaciones remotas, instalaciones marinas, y conexiones entre pozos e instalaciones de proceso.

## I.9.2 CONTROL DE TEMPERATURA [16]

Los hidratos son controlados con la temperatura, al calentar una zona para asegurar que la temperatura no caiga debajo de la temperatura de estabilidad del hidrato. Sin embargo, el calentar eléctricamente o con fluidos calientes no es usualmente factible o práctico, considerando que algunas líneas pueden encontrarse en la región de formación de hidratos en secciones de cientos de kilómetros de largo.

Un método para disminuir la región de formación de hidratos en la producción marina, es enterrar la tubería o aislarla. Sin embargo, cualquier interrupción en la producción que se prolongue por varias horas, le permitirá al fluido en la tubería enfriarse hasta una región de formación de hidrato. La puesta en marcha de la producción en estas situaciones es particularmente peligrosa, debido a la formación de hidratos y la presencia de bloqueos.

## I.9.3 ADICIÓN DE INHIBIDORES [16]

Cuando calentar o secar el fluido no es posible, o no es económicamente factible (lo cual desafortunadamente es el caso más usual), los aditivos (o inhibidores) se pueden agregar para prevenir la formación de hidratos. Su uso resulta conveniente en ubicaciones tales, como tuberías marinas, donde otros aditivos de forma rutinaria se adicionan (inhibidores de corrosión, inhibidores de ceras).

Para entender por qué los inhibidores son efectivos en la prevención de la formación de hidratos, se debe saber cómo funcionan. A partir de un punto de vista termodinámico, se presenta una transición de fase, en base a la energía libre de Gibbs del sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5)$$

Para prevenir la formación del hidrato (esto implica mover la estabilidad del hidrato a temperaturas más bajas a una cierta presión), se debe tratar de incrementar la energía libre del sistema al introducir un aditivo. En éste caso, el término de energía  $\Delta H$  (entalpía), permanece relativamente constante incluso con aditivos. Sin embargo, el término estructural  $\Delta S$  para la transición de fase *gas + agua*  $\leftrightarrow$  *hidrato*, a una presión y temperatura dadas, es probable que cambie, sí el aditivo interrumpe los enlaces de las moléculas de agua y las estructuras mismas. Éste incremento en el desorden provoca que el término de entropía llegue a ser más negativo, resultando en un incremento general de la energía libre.

## I.9.4 PRINCIPALES CLASES DE INHIBIDORES

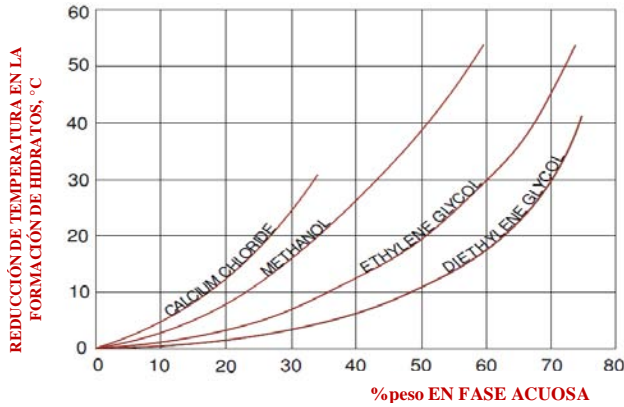
### I.9.4.1 INHIBIDORES TERMODINÁMICOS [16]

Los inhibidores termodinámicos son compuestos que disminuyen la temperatura de formación cuando se mezclan con el agua. El efecto es similar al que se tiene cuando se adiciona sal a las carreteras en el invierno, el descongelante (principalmente NaCl y MgCl<sub>2</sub>) en los aviones y el glicol a los radiadores de automóvil. Estos aditivos químicos interrumpen los puentes de hidrógeno en el agua y el punto de congelamiento del agua es abatido (o deprimido) y por tanto el hielo ya no es estable a los 0 °C.

En base al aditivo elegido (incluyendo sales, glicoles y alcoholes) se puede modificar el abatimiento del punto de congelación que desee lograrse. Debido a su efectividad, bajo costo y fácil disponibilidad, el metanol es mayormente utilizado para prevenir los tapones de hidratos (mediante una inyección continua en la línea) o para remediar (disociar) un tapón de hidrato que se haya formado.

Dentro de los glicoles comúnmente utilizados, el monoetilenglicol (MEG) es el más efectivo, basado en su peso molecular. Sin embargo, el dietilenglicol (DEG) puede ser justificado ya que es más fácil su recuperación y mejor al deshidratar el gas natural.

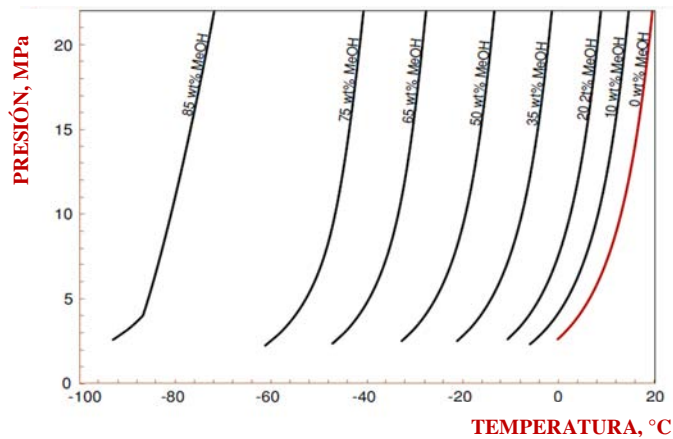
La medición típica de la efectividad del inhibidor es el subenfriamiento (diferencia entre la temperatura de formación del hidrato con el inhibidor y la temperatura de formación sin inhibidor). La Figura I.39 muestra el subenfriamiento para diversos inhibidores como función de la concentración acuosa, se aprecia que la concentración del inhibidor aumenta el subenfriamiento logrado.



**FIGURA I.39** Efecto de algunos inhibidores de hidratos termodinámicos en la estabilidad del hidrato de metano como una función de la concentración. El hidrato es estable a la izquierda de cada curva [16].

Como se mencionó, el metanol es ampliamente utilizado en los pozos y líneas de extracción, sin embargo, también tiene desventajas. Las cantidades que se requieren son de hecho, enormes (Figura I.40). Toneladas por día pueden ser utilizadas incluso en operaciones marinas pequeñas y medianas. Además, por ser inflamable y bastante volátil, el metanol es un compuesto tóxico y no es fácilmente biodegradable.

**FIGURA I.40** Efecto del metanol (MeOH) en la inhibición a diferentes presiones y temperaturas. La temperatura de formación del hidrato (para una presión dada) disminuye conforme la concentración aumenta, dada como % peso en la fase acuosa [16].



Debido a su naturaleza química, el metanol tiende a particionarse en mayor medida dentro de la fase del hidrocarburo que cualquier otro inhibidor, por lo que, se le considera una pérdida y no contribuye a la inhibición de la formación de hidratos. Existen también restricciones en la cantidad de metanol en la corriente de hidrocarburo permitida al llegar a las refinerías. Se imponen multas para hidrocarburos cuyas concentraciones de metanol se encuentren sobre las 100 ppm.

Si se enfoca en el gas licuado de petróleo (LPG), que contiene principalmente propano y butano, el metanol conduce a la formación de azeótropos y los productos ya no pueden ser completamente separados utilizando destilación. El metanol puede inclusive remover los inhibidores de corrosión adicionados al petróleo, sin embargo, él mismo es un corrosivo ligero. A la larga, su uso puede conducir a problemas de corrosión.

Como se mencionó, incluso los sólidos iónicos (como las sales inorgánicas) inhiben la formación de hidratos. El efecto de la salmuera en la formación de hidratos puede ser descrito como una primera aproximación mediante la ecuación propuesta por McCain, la cual es válida para concentraciones salinas de hasta 20 % en peso y densidades de gas entre 0.55 y 0.68.

$$\Delta T = AS + BS^2 + CS^3 \quad (1.6)$$

Donde  $\Delta T$  es el subenfriamiento ( $^{\circ}\text{F}$ ),  $S$  es la salinidad (% en peso) y los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  son funciones de la densidad del gas  $\gamma$ :

$$A = 2.20919 - 15.5746\gamma + 12.160\gamma^2 \quad (1.7)$$

$$B = -0.106056 + 0.722692\gamma - 0.85093\gamma^2 \quad (1.8)$$

$$C = 0.00347221 - 0.0165564\gamma + 0.049764\gamma^2 \quad (1.9)$$

Sin embargo, las sales no se adicionan a las tuberías debido al aumento de problemas que provocan por la corrosión y el sarro [16].

#### I.9.4.2 INHIBIDORES DE BAJA DOSIS [16]

El uso del metanol y otros inhibidores termodinámicos requieren cantidades significativas del inhibidor en las líneas. A comienzos de los 1990's, el trabajo sobre nuevas clases de inhibidores de hidratos inició. En vez de prevenir el crecimiento basado en la termodinámica, estos inhibidores intentan retrasar la nucleación y el crecimiento, previniendo así la aglomeración del hidrato con el fin de evitar la formación de tapones de hidratos.

Éstos nuevos inhibidores son efectivos a dosis mucho menores que los inhibidores termodinámicos, por lo que, son llamados inhibidores de baja dosis (LDHI). Los beneficios, tanto de un punto de vista económico y ambiental, pueden ser significativos y la industria ha mostrado un notable interés en su desarrollo. Los inhibidores de baja dosis se clasifican en base a su mecanismo para prevenir los tapones de hidratos. Existen los inhibidores de hidratos cinéticos y los inhibidores anti – aglomerantes.

##### I.9.4.2.1 INHIBIDORES CINÉTICOS [16]

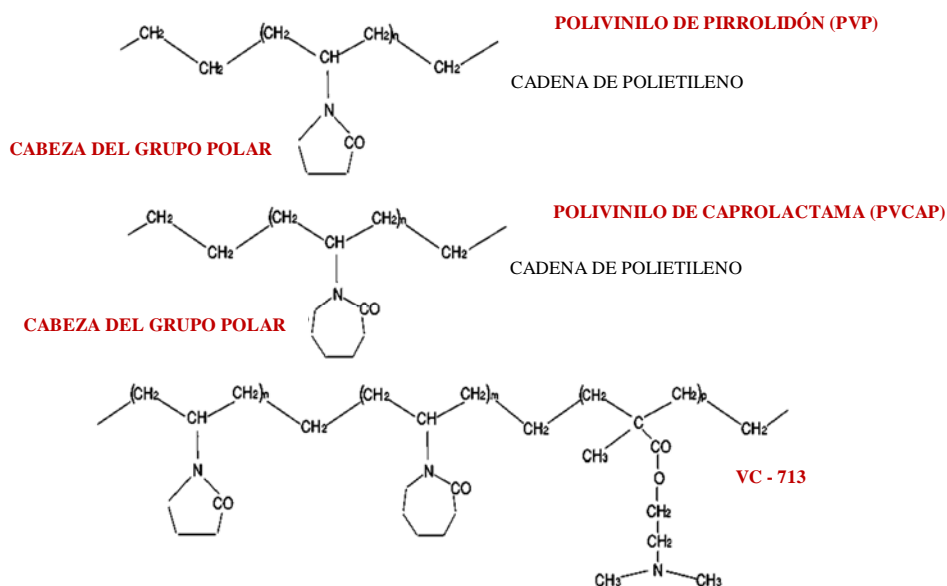
Los inhibidores cinéticos (KHIs) afectan al tiempo de inducción y ralentizan la formación de los hidratos. Funcionan al unirse a la superficie del hidrato, oponiéndose a la formación y crecimiento del núcleo cristalino del hidrato. El objetivo es suprimir la formación del hidrato más allá del tiempo de residencia del agua en la región de formación del hidrato. Los KHIs generalmente son polímeros de bajo peso molecular, usualmente una cadena principal de polietileno (o polivinilo) con grupos polares (típicamente amidas con números de carbono de 5 – 7).



El mecanismo exacto de los KHIs no está completamente entendido. Se piensa que cuando el inhibidor está en contacto con un hidrato, los grupos polares interactúan con las cavidades parcialmente formadas en la superficie del hidrato. La cadena del polímero se extiende sobre la superficie del hidrato, impidiendo su crecimiento. Sin embargo, los KHIs no son absorbidos dentro del hidrato. Investigación reciente sobre KHIs se desarrolló al final de los 1980s con la introducción de moléculas como el polivinilo de pirrolidón (PVP) y el polivinilcaprolactama (PVCap), ver Figura I.41.

Mientras el costo en peso de los KHIs es generalmente mayor que los inhibidores termodinámicos tradicionales, las concentraciones de los KHIs requeridas son generalmente menores a 1 % en peso, contra 10 – 60 % en peso para el metanol. Esto conlleva a un ahorro del 50 % cuando se utilizan los KHIs.

Los inhibidores híbridos son también estudiados, estos compuestos del tipo poliéter aminas, tienen efectos sinérgicos<sup>5</sup> sobre las propiedades de inhibición de hidratos cuando son aplicados al mismo tiempo que los inhibidores cinéticos o los inhibidores termodinámicos.



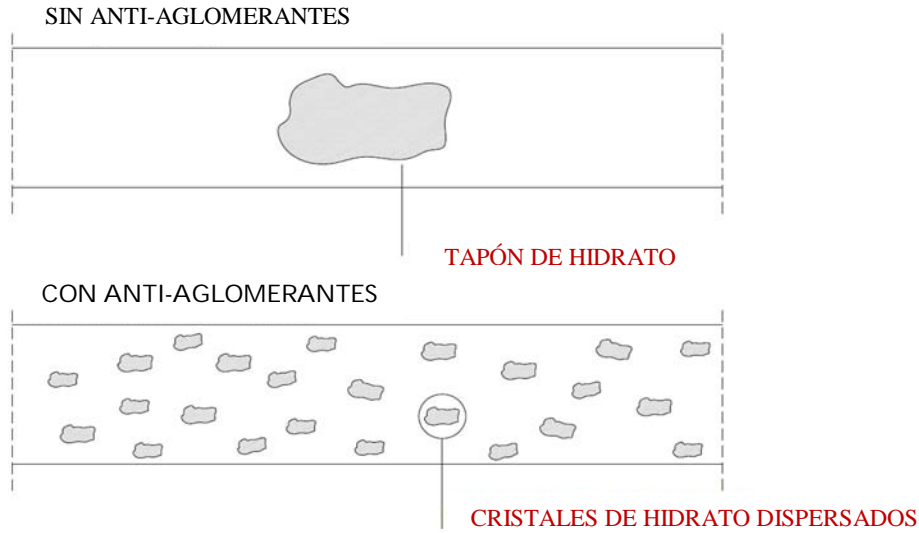
**FIGURA I.41** Estructuras moleculares de algunos inhibidores cinéticos constituidos de una cadena polimérica y uno o más grupos polares [16].

#### I.9.4.2.2 ANTI – AGLOMERANTES [16]

La técnica de inhibición al utilizar anti – aglomerantes se basa en prevenir que los cristales de hidrato se mantengan unidos y/o se depositen en las paredes de las tuberías. Son utilizados básicamente para formar una suspensión de partículas de hidratos que pueden fluir a través de la tubería. El objetivo aquí, no es prevenir la formación del hidrato, sino prevenir que los hidratos aumenten su tamaño y tapen la tubería, ver Figura I.42.

<sup>5</sup> Unión de varias fuerzas, causas, etc., para lograr una mayor efectividad [105].

De forma general, para ser efectivo, deben ser solubles en petróleo. El interés en estos compuestos comenzó en los 1980s, por el Instituto del Petróleo Francés (IFP) y de forma industrial por Shell, quienes se percataron que los inhibidores cinéticos de hidratos tienen limitaciones.



**FIGURA I.42** Efecto de los anti – aglomerantes dentro de una tubería [16].

Su trabajo comenzó con surfactantes clásicos, como los compuestos alcalisulfónicos, y siguieron con otros tipos más efectivos, como el amonio cuaternario y las sales de fosfonio. A partir de esto, se definió que los anti – aglomerantes son efectivos cuando sus estructuras contienen dos o tres cadenas cortas de butilo o pentilo y una o dos cadenas más largas (más de ocho carbonos de largo).

En la práctica, los anti – aglomerantes efectivos contienen una cabeza hidrofílica (grupo polar) y una cola hidrofóbica (base de hidrocarburos). Se posicionan en la interfase entre el agua y el hidrocarburo cuando los hidratos se comienzan a formar.

El obstáculo estérico de las largas cadenas en la fase del hidrocarburo previene que el hidrato crezca o que se aglomeren las partículas del hidrato. Aunque mucha menos cantidad de estos compuestos se requiere en comparación con los inhibidores de hidratos termodinámicos, la mayoría son aun considerados tóxicos para el medio ambiente y su uso está limitado.

### **I.9.5 LA TERMODINÁMICA DE LOS INHIBIDORES [36]**

El potencial químico del agua en su fase líquida,  $\alpha$ , a partir de la definición de potencial químico de una sustancia  $i$  en función de la temperatura y de las relaciones del coeficiente de fugacidad:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i \quad (1.10)$$

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P; \quad f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (1.11)$$

puede ser expresada como:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^\circ + RT \ln f_w^\alpha = \mu_w^\circ + RT \ln(x_w^\alpha \phi_w^\alpha P) \quad (1.12)$$

donde  $f$  representa la fugacidad y  $\phi$  el coeficiente de fugacidad. Si la concentración de agua es pequeña manteniendo un coeficiente de fugacidad constante, el potencial químico del agua disminuirá. La fracción mol del agua  $x_w$  puede ser pequeña al adicionar una sustancia soluble en agua como por ejemplo, un alcohol o un glicol. Al disminuir el potencial químico del agua en la fase acuosa, se vuelve menos favorable la formación de hidratos. Para una presión establecida, esto implica que la temperatura de formación del hidrato se vuelve menor para una fase de agua diluida que para una fase de agua pura.

Existen un número de relaciones empíricas para calcular el efecto de adicionar un inhibidor de hidratos. La correlación más conocida es la de Hammerschmidt:

$$W_{inhibidor} = \frac{100 \Delta T}{\frac{K}{M_{inhibidor}} + \Delta T} \quad (1.13)$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre la temperatura de formación del hidrato si no hay inhibidor presente y la temperatura de formación del hidrato si la fase de agua contiene un porcentaje en peso de inhibidor ( $W_{inhibidor}$ ),  $M_{inhibidor}$  es el peso molecular del inhibidor y  $K$  es una constante dependiente del tipo de inhibidor. Estos valores han sido encontrados a partir de la depresión de datos del punto de congelación para mezclas binarias de agua y el inhibidor dado (Tabla I.11).

**TABLA I.11** Valores de K en la ecuación de Hammerschmidt para los inhibidores frecuentemente utilizados [36].

Inhibidor	K (kg K/kmol)	Referencia
MeOH	1623.96	Lide (1981) y Dean (1999)
NaCl	3695.32	Lide (1981)
KCl	3241.29	Lide (1981)
CaCl <sub>2</sub>	9106.73	Lide (1981)

En la Tabla I.12 se muestran las propiedades de algunos inhibidores termodinámicos.

**TABLA I.12** Principales características de algunos inhibidores termodinámicos [16].

	Metanol	EG*	DEG**
Fórmula	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
Peso Molecular	32	62	106
Punto de ebullición (°C)	64.7	198	245
Presión de Vapor a 20°C (kPa)	12.5	0.01	<0.01
Punto de Fusión (°C)	-98	-13	-10
Densidad a 20°C (g/l)	792	1,116	1,118
Viscosidad a 20°C (cP)	0.59	21	35.7

\*EG = Etilenglicol HO – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – OH

\*\*DEG = Dietilenglicol HO – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – OH

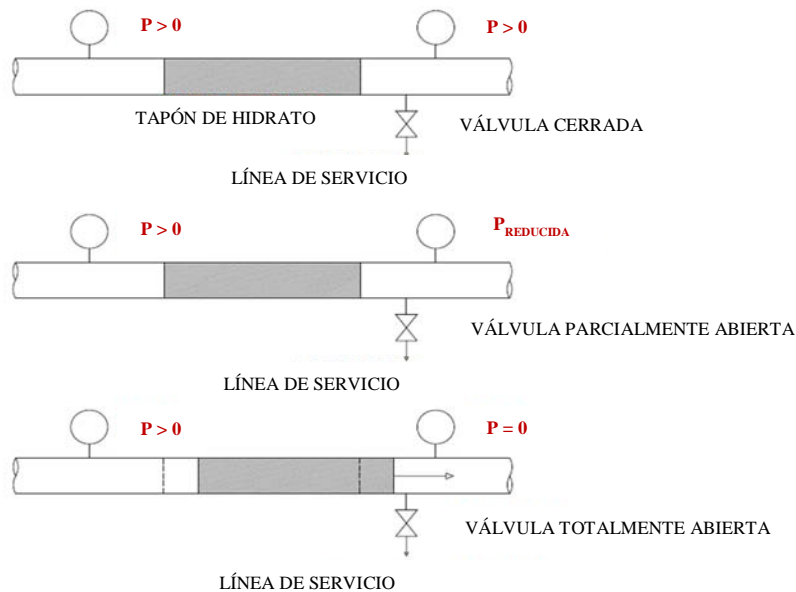
**I.9.6 CORRECCIÓN Y ELIMINACIÓN DE TAPONES DE HIDRATOS [16]**

Una vez que un tapón se ha formado en una tubería, debe ser remediado tan rápido como sea posible con el fin de minimizar pérdidas económicas. Existe un número de opciones disponibles y la estrategia de corrección recomendada se selecciona (típicamente por un ingeniero de aseguramiento de flujo) en base a una situación en específico.

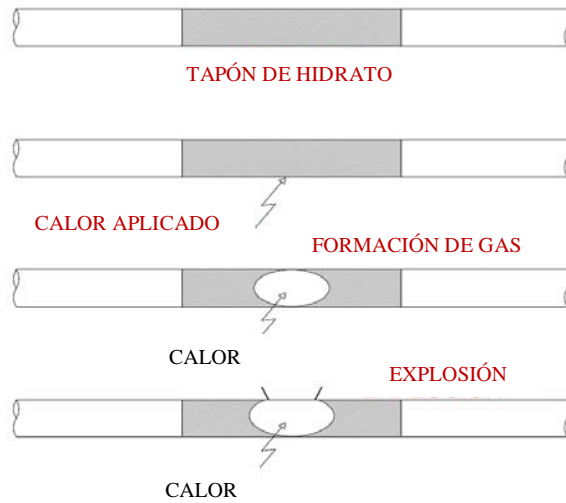
Si la formación del hidrato es gradual y el flujo aún es posible, una de las opciones es utilizar una trampa de diablos. Una trampa de diablos es una herramienta que es utilizada para arrastrar y limpiar las tuberías. Son utilizadas para remover depósitos, como cera, y pueden ser utilizadas para los hidratos también. Otras opciones incluyen la inyección de inhibidores, calentar o despresurizar.

Durante el proceso de despresurización, el tapón de hidrato puede desalojarse de la pared de la tubería y volverse móvil. Si únicamente un lado es despresurizado, el gradiente de presión a lo largo del tapón puede convertirlo en un proyectil de alta velocidad.

Cualquier curvatura, válvula, u otras restricciones pueden conducir a la ruptura de la tubería por una *bala* de hidrato, ver Figura I.43. Al calentar el tapón de hidrato, debe considerarse que cada volumen del hidrato de gas puede contener 160 volúmenes de gas, por lo que se debe tomar un cuidado extremo para evitar una acumulación de presión excesiva y la tubería pueda explotar, ver Figura I.44. Estos escenarios ayudan a resaltar el riesgo que los hidratos poseen tanto para los hombres como para el equipo. En ocasiones pueden emplearse combinaciones de los métodos descritos, teniendo en cuenta que cada método tiene sus riesgos potenciales.



**FIGURA I.43** Despresurización corriente abajo de un tapón de hidrato, lo cual puede provocar que el tapón se libere como un proyectil peligroso en la tubería [16].



**FIGURA I.44** Ruptura de una tubería debido a la acumulación excesiva de presión generada por la disociación del hidrato [16].

# CAPÍTULO II

## FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA CLÁSICA

*Cuando llamas misteriosa a una cosa, significa que no la has comprendido.*

Lord Kelvin

## II.1 INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA CLÁSICA

La ciencia cambia nuestra percepción del mundo y contribuye a la comprensión de nuestro lugar en él. La ingeniería puede ser considerada como una profesión que aplica creativamente la ciencia para el desarrollo de procesos y productos en beneficio de la humanidad [24]. Los principios de la termodinámica encuentran aplicaciones en todas las ramas de la ingeniería y las ciencias [13]. La termodinámica encarna la ciencia e ingeniería en su forma más pura [23].

El nombre termodinámica tiene su origen de las palabras griegas *therme* (calor) y *dynamis* (fuerza) [18]. Lord Kelvin inventó el nombre para dirigir la atención a la naturaleza dinámica del calor y para contrastar esta perspectiva con las concepciones previas del calor como un tipo de fluido. El nombre ha permanecido, aunque las aplicaciones de la ciencia son mucho más amplias que cuando Kelvin creó su nombre [22].

La termodinámica emergió como una ciencia después de la construcción y operación de las máquinas de vapor en 1697 por Thomas Savery y en 1712 por Thomas Newcomen en Inglaterra. Más tarde, Carnot, Rankine, Clausius, Kelvin, Gibbs, y muchos otros desarrollaron formulaciones de los principios termodinámicos para la descripción de la conservación y transformación de la energía [13].

La termodinámica es una de las partes básicas de la física teórica. El objeto de la termodinámica es el estudio de las leyes<sup>6</sup> de las transformaciones mutuas de distintos tipos de energía, ligadas a los pasos de energía en forma de calor y de trabajo entre los cuerpos. Centrando la atención en el calor y el trabajo como formas de paso de energía en los diferentes procesos, la termodinámica estudia muchos vínculos y dependencias energéticas entre distintas propiedades de la sustancia y da generalizaciones de aplicación sumamente amplias que se denominan principios (leyes) de la termodinámica.

A la parte de la termodinámica que brinda las bases teóricas para el estudio de las máquinas térmicas; se le llama termodinámica técnica. La termodinámica química se ocupa del estudio de los procesos químicos, desde el punto de vista termodinámico, y es una de las principales ramas de la fisicoquímica.

La termodinámica solo considera cuerpos compuestos por gran cantidad de moléculas, llamados *sistemas macroscópicos*; es más, la termodinámica en su forma clásica no tiene en cuenta el comportamiento y las propiedades de las moléculas aisladas [18].

Las leyes fundamentales de la termodinámica, emanadas del experimento y generalizadoras del mismo, se ligan a las propiedades de las moléculas por métodos de la física estadística, cuya parte correspondiente se denomina termodinámica estadística [22].

A diferencia de la termodinámica estadística, la termodinámica clásica es construida en forma deductiva, partiendo de las leyes básicas, que se consideran como generalización del experimento, se le considera termodinámica fenomenológica<sup>7</sup>. En sus resultados concretos, estas dos tendencias, naturalmente concuerdan.

---

<sup>6</sup> Una ley, en esencia, condensa una enorme cantidad de experiencia y conocimientos en una declaración general. Ponemos a prueba nuestro conocimiento a través experimentos y utilizamos las leyes para ampliar nuestros conocimientos y hacer predicciones [24].

<sup>7</sup> La fenomenología es la teoría de los fenómenos o de lo que aparece [101].

Aunque las descripciones del cambio químico están permeadas con los términos y lenguaje de la teoría molecular, los conceptos de la termodinámica clásica son independientes de la teoría molecular; por tanto, estos conceptos no requieren modificación aunque nuestro conocimiento de la estructura molecular cambie [22]. La termodinámica describe un sistema de interés en términos de sus propiedades de conjunto. Solamente son necesarias unas cuantas variables para describir el sistema y son, generalmente accesibles a través de medidas. Una descripción termodinámica de la materia no hace referencia a su estructura y comportamiento a nivel microscópico [14]. Esta característica es una ventaja en un sentido formal, pero es también una clara limitación debido a que no podemos obtener información a nivel molecular a partir de la termodinámica clásica [22].

La física estadística (mecánica estadística, o también conocida como termodinámica estadística) es otra parte de la física teórica, en cierto grado opuesta a la termodinámica clásica, por su método y que simultáneamente, la completa en el estudio de las propiedades de los cuerpos materiales compuestos de muchas moléculas, es decir, relaciona las propiedades de las moléculas individuales y sus interacciones con los resultados empíricos de la termodinámica clásica. Es característico para la misma, la consideración de las propiedades de moléculas individuales, y a partir de esto, la deducción de las propiedades de sistemas macroscópicos, con métodos basados en la teoría de las probabilidades (métodos estadísticos) [18], [22].

Los métodos de la física estadística abarcan, tanto los estados termodinámicos, como los fenómenos cinéticos, por ello el ámbito de su aplicación es más amplio que el de la termodinámica clásica. Sin embargo, en vista de que las propiedades de las moléculas individuales y, en especial, las leyes de su interacción son insuficientemente conocidas por el momento, así como en relación con las dificultades matemáticas, las tesis de partida de la física estadística siempre encierran en sí suposiciones insuficientemente fundamentadas y simplificaciones esenciales. Como consecuencia de esto, las deducciones finales de la física estadística son, en general, inexactas, al aplicarlas a un sistema concreto. Estas se justifican solo para sistemas relativamente sencillos [18].

En contraste con la teoría molecular, la termodinámica clásica se ocupa únicamente con las propiedades de la materia medibles (por ejemplo, la presión, la temperatura, el volumen, la susceptibilidad magnética<sup>8</sup> y la capacidad calorífica). Es una ciencia empírica y fenomenológica, y en éste sentido, guarda una gran semejanza con la mecánica clásica, ya que también le concierne el comportamiento de sistemas macroscópicos, por ejemplo, la posición y la velocidad de un cuerpo como una función del tiempo, sin considerar la naturaleza molecular del cuerpo [22].

La formulación teórica de la termodinámica clásica es un conjunto de leyes naturales que gobiernan el comportamiento de los sistemas macroscópicos; estas leyes conducen a un gran número de ecuaciones y axiomas que son exactas, basadas enteramente en la lógica, y unidas a las limitaciones bien definidas [18].

Las leyes de la termodinámica se basan en la observación de la naturaleza y se consideran verdad, en base de nuestra experiencia cotidiana [24]. Estas leyes no tienen demostración en el sentido matemático; su validez se sustenta en la ausencia de experiencia contraria a lo establecido por ellas. Así, la termodinámica forma parte, junto con la mecánica y el electromagnetismo, del conjunto de leyes básicas de la física [44].

---

<sup>8</sup> Grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético [105].



A partir de estas leyes, podemos derivar la totalidad de la termodinámica utilizando el rigor de las matemáticas. La termodinámica es autónoma en el sentido de que no necesita aventurarse fuera de su propio campo para desarrollar su estructura fundamental. Por un lado, en virtud de su generalidad, los principios de la termodinámica constituyen una estructura poderosa para resolver una miríada de problemas ingenieriles de la vida real [24].

La aplicación de la termodinámica a cualquier problema real comienza con la identificación de un cuerpo particular de materia como foco de atención. Este cuerpo de materia recibe el nombre de sistema, y el estado termodinámico de éste se define en términos de unas cuantas propiedades macroscópicas medibles. Estas propiedades dependen de las dimensiones fundamentales utilizadas en ciencia, de las cuales la longitud, el tiempo, la masa, la temperatura y la cantidad de sustancia son las de mayor interés [44].

## II.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Puesto que las leyes termodinámicas se refieren a la energía, son aplicables a todos los fenómenos de la naturaleza. Se cumplen estrictamente porque están basadas en el comportamiento de sistemas macroscópicos, es decir, sistemas comparativamente grandes y que implican un gran número de moléculas, más que en el comportamiento de sistemas microscópicos en los cuales interviene un número comparativamente reducido de moléculas [29].

La primera ley es esencialmente el principio de conservación de la energía. Antes de que pudiese ser formulada, fue necesario comprender la naturaleza del calor. En la actualidad se sabe que el calor es una forma de energía, pero se requirió mucho tiempo para comprender esto y aceptarlo de manera general.

Solo hasta fines del siglo XVIII se obtuvo evidencia sólida de que el calor se relaciona con el movimiento, y es por lo tanto, una forma de energía. Los experimentos del científico inglés James Prescott Joule<sup>9</sup> (1818 – 1887) condujeron en particular a la conclusión de que *la energía del universo permanece constante* [26].

La primera ley de la termodinámica establece que mientras que la energía se puede cambiar de una forma a otra, la cantidad total de energía,  $E$ , en el universo es constante. Esta declaración se puede expresar cuantitativamente la siguiente manera:

$$\Delta E_{universo} = 0 \quad (2.1)$$

Sin embargo, sería inconveniente tener que considerar todo el universo cada vez que se tenga que hacer un cálculo. Como ya se señaló, podemos descomponer el universo en la región que nos interesa (el sistema) y al resto del universo (los alrededores). El sistema se separa de los alrededores mediante su frontera. Ahora se puede replantear la primera ley diciendo que el cambio de energía del sistema debe ser igual a la energía transferida a través de su frontera con los alrededores [24].

---

<sup>9</sup> El enunciado de Joule sobre la conservación de la energía: *Es manifiestamente absurdo suponer que el poder con el cual dios ha dotado a la materia puede ser destruido más de los que pueden ser creados por la acción del hombre* [22].

La energía puede ser transferida mediante calor<sup>10</sup>,  $Q$ , trabajo<sup>11</sup>,  $W$ , y, en el caso de sistemas abiertos, por la energía asociada con la masa que fluye dentro y fuera del sistema. En esencia, la primera ley entonces nos permite ser los contadores de la energía en el sistema, mediante el seguimiento de las *contribuciones* y *pérdidas* de la misma manera como lo hacen los bancos con cada cliente [24].

*Aunque la energía adopta muchas formas, la cantidad total es constante, y cuando desaparece en una forma, aparecerá simultáneamente en otras* [44].

En su forma más básica, la primera ley se establece como:

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) + \Delta(\text{Energía de los alrededores}) = 0 \quad (2.2)$$

Esto significa que el sistema<sup>12</sup> puede cambiar en su energía interna, en su potencial o energía cinética, así como en la energía potencial o cinética de sus partes finitas. Sin embargo nuestra atención se enfoca al sistema, no nos interesa la naturaleza de los cambios en la energía de los alrededores [44].

La primera ley es un procedimiento de contabilidad riguroso que describe los cambios de la energía del sistema [20].

Un sistema físico puede poseer energía de diversas formas, algunas clases de energía son [9]:

- Energía cinética: aquella que posee un cuerpo en virtud de su movimiento.
- Energía potencial: aquella que posee un cuerpo en virtud de su posición en un campo de fuerzas; por ejemplo, una masa en un campo gravitacional, una partícula cargada en un campo eléctrico.
- Energía térmica: aquella que posee un cuerpo en virtud de su temperatura.
- Energía que posee una sustancia en virtud de su constitución: un compuesto tiene una energía *química*, un núcleo tiene energía *nuclear*.
- Energía que posee un cuerpo en virtud de su masa, la equivalencia relativista masa – energía.

La energía interna<sup>13</sup> está formada por energías de traslación, rotación, vibración, electrónica y nuclear, así como por interacciones intermoleculares [11].

---

<sup>10</sup> En termodinámica, se define el *calor* como una cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado en virtud de una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno y que fluye de un punto de temperatura mayor a otro de temperatura menor. Debe hacerse hincapié que el calor solo aparece en la frontera del sistema, y *durante* un cambio de estado, y se manifiesta por un efecto en el entorno.

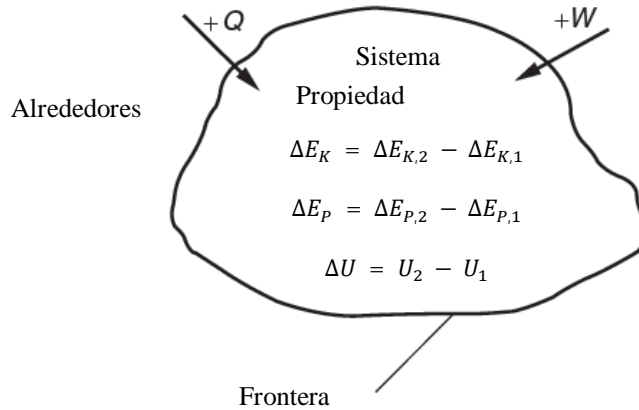
<sup>11</sup> En termodinámica, *trabajo* se define como cualquier cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado y que puede usarse por completo para elevar un cuerpo en el entorno. Debe señalarse que el trabajo solo aparece en la frontera de un sistema, solo aparece *durante* un cambio de estado, y se manifiesta por su efecto en el entorno [7].

<sup>12</sup> Un sistema simple es un sistema de estado único sin fronteras internas, y no está sujeto a campos de fuerza externos o fuerzas inerciales. Un sistema compuesto, sin embargo, tiene al menos dos sistemas simples separados por una barrera restrictiva a alguna forma de energía o materia. El límite del volumen separa al sistema de sus alrededores [13].

<sup>13</sup> La energía interna del sistema es una función unívoca, continua y finita del estado del sistema, es decir, la energía interna del sistema, que se encuentra en un estado dado, tiene un solo valor determinado y no depende de las variaciones a que se ha sometido el sistema antes de encontrarse en dicho estado [18].

Cualquier incremento de la energía interna del sistema, al pasar de un estado a otro, no depende de la trayectoria del proceso, sino que depende solamente del estado inicial y final del sistema<sup>14</sup> [18]. Los cambios en un sistema pueden darse en su energía interna, en su energía potencial o cinética y en la energía potencial o cinética de sus partes finitas.

Si la frontera de un sistema no permite el transporte de materia entre el sistema y sus alrededores, entonces se dice que el sistema es *cerrado*<sup>15</sup> y su masa es necesariamente constante. En este caso no puede haber transporte de energía interna a través de la frontera del sistema (Figura II.1). Todo el intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores se hace como calor y trabajo, y el cambio en la energía total de los alrededores es igual a la energía neta transferida hacia o desde él como calor y trabajo [44].



**FIGURA II.1.** Ilustración de un sistema cerrado y la convención de signos para el calor y el trabajo. Las tres formas de energía son consideradas [24].

El segundo término de la ecuación (2.2) puede, por tanto, remplazarse por [44]:

$$\Delta (\text{Energía de alrededores}) = \pm Q \pm W \quad (2.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{cambio en} \\ \text{la energía} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{energía transferida} \\ \text{de los alrededores} \\ \text{al sistema} \end{array} \right\}$$

Las propiedades del lado izquierdo de la expresión anterior dependen únicamente de los estados iniciales y finales. Pueden ser calculadas utilizando la trayectoria real o cualquier trayectoria hipotética creada. Los términos del lado derecho son procesos dependientes y debe utilizarse la trayectoria real del sistema [24].

La selección de los signos utilizados con  $Q$  y  $W$  dependen de la dirección del transporte considerada como positiva. El primer término de la ecuación (2.2) puede desarrollarse para mostrar cambios de energía en distintas formas.

<sup>14</sup> Una *función de estado* es aquella que depende únicamente de las propiedades actuales del sistema y no de la historia del sistema. Ejemplos de funciones de estado incluyen la densidad, la temperatura, y la presión. Mientras que una *función de trayectoria* es una función que depende de la historia del sistema. Ejemplos de funciones de trayectoria incluyen al trabajo y al calor [27].

<sup>15</sup> Contrariamente en un sistema *abierto*, el contenido de materia y energía es variable, y los sistemas intercambian libremente masa y energía con sus alrededores. Los sistemas *aislados* no pueden intercambiar energía ni materia. Al sistema y a sus alrededores se les considera el universo [13].

Sí la masa del sistema es constante y sólo participan cambios en las energías interna, cinética y potencial.

$$\Delta (\text{Energía del sistema}) = \Delta U^t + \Delta E_{\text{cinética}} + \Delta E_{\text{potencial}} \quad (2.4)$$

donde  $U^t$  es la energía interna total del sistema. Con esto, la ecuación (2.2) puede reescribirse como:

$$\Delta U^t + \Delta E_{\text{cinética}} + \Delta E_{\text{potencial}} = \pm Q \pm W \quad (2.5)$$

La convención moderna del signo, tanto para el calor  $Q$  como para el trabajo  $W$ , hace que los valores numéricos de ambas cantidades sean positivos para el transporte, de los alrededores hacia el sistema, a través de la frontera. Con esto en mente, puede escribirse:

$$\Delta U^t + \Delta E_{\text{cinética}} + \Delta E_{\text{potencial}} = Q + W \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6) indica que el cambio total de energía de un sistema de masa constante es igual a la energía neta transportada hacia él como calor y trabajo.

Los sistemas cerrados a menudo experimentan procesos que no causan ningún cambio en su energía potencial o cinética externas, sino solamente en su energía interna. Para tales procesos la ecuación (2.6) se reduce a [44]:

$$\Delta U^t = Q + W \quad (2.7)^{16}$$

Ya que la composición del sistema cerrado permanece constante, la ecuación anterior se puede reescribir utilizando propiedades intensivas al dividir por el número de moles totales.

$$\Delta u^t = q + w \quad (2.8)$$

Las ecuaciones (2.7) y (2.8) son las formas extensivas e intensivas, respectivamente de los balances de energía *integral* para un sistema cerrado.

La primera ley puede también escribirse en forma diferencial a partir de cada paso diferencial del tiempo durante el proceso. Las soluciones numéricas se obtienen mediante la integración del balance de energía diferencial. De forma análoga a las ecuaciones presentadas, las formas comunes del balance de energía sobre un elemento diferencial son [24]:

$$dU + dE_{\text{cinética}} + dE_{\text{potencial}} = \delta Q + \delta W \quad \text{extensiva [Joule]} \quad (2.9)$$

$$du + de_{\text{cinética}} + de_{\text{potencial}} = \delta q + \delta w \quad \text{intensiva} \left[ \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} \right] \quad (2.10)$$

O, al omitir la energía cinética y potencial,

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.11)$$

$$du = \delta q + \delta w \quad (2.12)$$

<sup>16</sup> El calor y el trabajo se refieren a la cantidad de energía ya transferida; por lo que sería incorrecto escribir  $\Delta Q$  o  $\Delta W$  [24].

Se utiliza la diferencial exacta  $d$ , para indicar que los términos de energía dependen únicamente de los estados inicial y final; en contraste, se utiliza la diferencial inexacta  $\delta$  con el calor y el trabajo para recordar que se debe seguir la trayectoria cuando se integra para obtener dichas cantidades.

Los balances de energía mostrados, usualmente diferenciados respecto del tiempo, producen:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.13)$$

$$\frac{du}{dt} = \dot{q} + \dot{w} \quad (2.14)$$

Donde las tasas de transferencia de calor y trabajo, se escriben con un punto sobre la variable correspondiente [24].

La primera ley de la termodinámica no da la posibilidad de encontrar el valor total de la energía interna de un sistema en un determinado estado, puesto que las ecuaciones que expresan la primera ley llevan al cálculo solo de las variaciones de la energía del sistema en los diferentes procesos. Exactamente de la misma manera, es imposible medir directamente la variación de la energía interna en los procesos macroscópicos; se puede solo calcular estas variaciones, teniendo en cuenta las magnitudes medibles del proceso dado, que son el calor y el trabajo [13].

### II.3 LA ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La energía a través de su conversión y degradación es la causa de que los procesos físicos y químicos ocurran. Todo proceso tiene lugar en un sistema.

La clasificación de los procesos de acuerdo con Planck, considera tres procesos independientes infinitesimales; los procesos naturales, los procesos no naturales y los procesos reversibles. Los procesos naturales ocurren sin intervención y lo hacen siempre en una dirección hacia el equilibrio. Los procesos no naturales son aquellos que proceden en una dirección lejos del equilibrio que nunca ocurre. Un proceso reversible es un caso entre los procesos naturales y no naturales, y procede en cualquier dirección a través de una serie continua de estados de equilibrio [13].

Para los científicos, el interés primario en la termodinámica se encuentra en predecir la dirección espontánea de los procesos naturales, químicos o físicos, donde *espontáneo* se refiere a aquellos cambios que ocurren irreversiblemente en la ausencia de fuerzas restrictivas, por ejemplo, la libre expansión de un gas, o la vaporización de un líquido sobre su punto de ebullición.

La primera ley de la termodinámica, la cual es útil al tomar en cuenta los balances de calor y energía, no hace distinción entre los procesos reversibles e irreversibles y no hace una declaración sobre la dirección natural de una transformación química o física [22].

La mayoría de los cambios espontáneos, pero no todos, van acompañados de una reducción de la energía. Por tanto, una reducción de la energía en un cambio no es suficiente para determinar si este es o no espontáneo.

Desafortunadamente, la primera ley de la termodinámica tiene que ver exclusivamente con cambios de energía, sin embargo, esta consideración es insuficiente para determinar si los cambios en el sistema son espontáneos. La primera ley no puede resolver esta cuestión en particular [3].

La segunda ley de la termodinámica trata de la dirección de los procesos naturales. En combinación con la primera ley, permite predecir la dirección natural de cualquier proceso y, como resultado, permite pronosticar la situación de equilibrio [9].

La segunda ley es necesaria para describir la dirección del proceso, lo cual se logra mediante una propiedad del sistema que caracteriza el desorden, la desorganización o la incertidumbre de dicho sistema.

La propiedad que describe la desorganización o incertidumbre recibe el nombre de *entropía*. La dirección del proceso o cambio de estado especificado por un cambio de la entropía, está ligada a la dirección de la transferencia de calor [20].

Al estudiar la entropía, evidentemente, se puede predecir el sentido del proceso. Si en un sistema aislado la entropía aumenta para cierto proceso, entonces este proceso es posible (puede transcurrir espontáneamente); si la entropía de un sistema aislado debe disminuir de acuerdo a los cálculos, entonces tal proceso es imposible (negativo). Cuando la entropía permanece constante, el proceso es de equilibrio, el sistema se encuentra infinitamente cerca del equilibrio [18].

La propiedad entropía fue concebida por Rudolph Clausius en 1865, basándose en gran medida en el trabajo de Sadi Carnot sobre la maximización de la eficiencia de los procesos cíclicos. Clausius acuñó el término *entropía* de la palabra griega que significa *transformación*, eligiendo deliberadamente una palabra que sonaba como energía para enfatizar su igual importancia. Clausius relacionó la entropía con la transferencia de calor reversible y la temperatura. Esta definición es la base de la entropía en la termodinámica clásica.

En 1877, Ludwig Boltzmann conceptualizó la entropía en términos del comportamiento de las moléculas. Esta formulación es la base de la mecánica estadística. En este contexto, la entropía está relacionada, en el sentido más general, con la probabilidad molecular y la estadística [24].

La segunda ley de la termodinámica se aplica estrictamente a un sistema aislado, en el que no ocurre ningún otro cambio perceptible en alguna función de estado termodinámica.

En dichos sistemas, los procesos espontáneos ocurren si van acompañados de un incremento en la entropía del sistema. Pero la mayoría de los sistemas no se encuentran aislados (de hecho, el único sistema en verdad aislado es el universo en su totalidad) y la mayoría de los cambios implican más de una variación de la entropía.

Muchos procesos ocurren con un cambio simultáneo en la energía. Por lo que una definición apropiada de un proceso espontáneo toma en cuenta ambos cambios en la energía y en la entropía [3].

Estrictamente hablando, los procesos reversibles no son posibles en la naturaleza, pues requerirían un tiempo infinito para su realización. En consecuencia, todos los procesos que ocurren naturalmente tienen que ser irreversibles [50]. La única conexión entre el proceso hipotético reversible y un proceso real, es que los procesos reversibles originan el mismo cambio de estado que el proceso real.

En general, un proceso es reversible cuando la fuerza impulsora neta sólo es de tamaño diferencial. Por ejemplo, el calor se transfiere en forma reversible cuando fluye desde un objeto finito a temperatura  $T$  hacia otro objeto a la temperatura  $T - dT$  [78].

La propiedad termodinámica entropía,  $S$ , se define en términos del calor absorbido durante un proceso reversible. En forma diferencial, el cambio en la entropía de una sustancia sometida a un proceso reversible es igual al incremento de calor que se absorbe dividido por la temperatura, es decir [24]:

$$dS = \frac{\delta Q_{reversible}}{T} \quad (2.15)$$

La entropía es una función de estado y es por tanto una medida conveniente de la pérdida de capacidad de un sistema para realizar trabajo [43].

Un proceso que ocurre en un sistema aislado (sin transferencia de energía o materia entre el sistema y los alrededores), entonces el proceso es adiabático<sup>17</sup>, ya que el aislamiento implica que  $Q = 0$ , y, por extensión  $dQ = 0$ . Por tanto,  $\frac{dQ}{T}$  es igual a cero. Por ende se tiene [3]:

$$dS = 0 \text{ si el proceso es reversible} \quad (2.16)$$

Sin embargo, como ya se mencionó todos los procesos reales son irreversibles, es decir, son procesos disipativos que transforman parte de la energía de un sistema en una forma diferente de energía. Una vez que inicia el proceso, ningún cambio infinitesimal en las condiciones externas puede invertir su dirección [44].

Y de acuerdo a uno de los enunciados de la segunda ley de la termodinámica del químico estadounidense Gilbert Newton Lewis: en todo proceso irreversible, aumenta la entropía total de todos los cuerpos que intervienen, es decir [11]:

$$\frac{dS}{dt} > 0 \quad (2.17)$$

Por lo anterior, se puede establecer que el cambio de entropía en cualquier proceso siempre es positivo, tendiendo a cero como límite cuando el proceso se vuelve reversible, es decir:

$$\Delta S_{total} \geq 0 \quad (2.18)$$

Este enunciado matemático de la segunda ley afirma que cualquier proceso sigue su curso en una dirección tal que el cambio en la entropía total asociado con éste, es positivo; el valor límite de cero se alcanza únicamente para un proceso reversible. Y que no es posible un proceso para el cual la entropía total disminuya [44].

La entropía es precisamente útil debido a que es una función de estado de un sistema; su variación es igual a la suma de los calores reducidos, absorbidos por el sistema en un proceso de equilibrio [59]. Debe su existencia a la segunda ley, a partir de la cual aparece de la misma manera en que la energía interna aparece de la primera ley [44].

<sup>17</sup> La entropía de un sistema es constante durante un proceso adiabático reversible, y se dice entonces que el proceso es isoentrópico [3].

La segunda ley, al establecer que cualquier proceso espontáneo (aquellos que ocurren en un sistema aislado sin alguna relación con el ambiente) debe ir acompañado de un aumento de la entropía total, indica una condición para el equilibrio<sup>18</sup> ya que un sistema no puede experimentar algún cambio espontáneo [26]. En el equilibrio ningún proceso espontáneo es posible: esto implica que no es posible incrementar la entropía  $S$  mediante la reorganización microscópica del sistema mientras que el estado macroscópico permanece invariable. La entropía tiene máximo valor posible a las condiciones dadas, es decir:

$$S = S_{max} \quad (2.19)$$

El equilibrio en un sistema aislado implica que  $S$  posee su máximo valor [48].

## II.4 RELACIONES FUNDAMENTALES

Las ecuaciones fundamentales relacionan todas las propiedades extensivas<sup>19</sup> de un sistema termodinámico, y por lo tanto contienen toda la información termodinámica del sistema [13].

### II.4.1 DEFINICIÓN DE ENTALPÍA [11]

En un laboratorio, la mayor parte de los procesos químicos y físicos se efectúan bajo presión constante, y no a volumen constante. En tales casos se puede escribir la primera ley como

$$\Delta U = q + w = q_p - P\Delta V \quad (2.20)$$

O también

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1) \quad (2.21)$$

Donde el subíndice  $p$ , indica que el proceso se realiza a presión constante. Al reordenar la ecuación anterior se tiene

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (2.22)$$

Aunque  $q$  no es una función de estado,  $U$ ,  $P$  y  $V$  si lo son. Se puede definir una función llamada *entalpía*  $H$  como

$$H = U + PV \quad (2.23)$$

<sup>18</sup> En termodinámica el término *equilibrio* significa no solo la ausencia de un cambio sino de cualquier tendencia hacia el cambio en una escala macroscópica. Un sistema se encuentra en equilibrio cuando no puede ocurrir ningún cambio de estado, es decir no existe una fuerza impulsora de uno u otro tipo, todas las fuerzas están en un balance exacto. El cambio de cualquier sistema depende de la resistencia al cambio y de la fuerza impulsora [44].

<sup>19</sup> Las propiedades de un sistema son aquellos atributos físicos que se perciben por los sentidos o que pueden hacerse perceptibles mediante ciertos métodos experimentales de investigación [9]. Las propiedades se dividen en dos clases: extensivas e intensivas. Una *propiedad extensiva* es una característica de un sistema que es proporcional al tamaño del sistema. Es decir, si duplicamos el tamaño del sistema, entonces el valor de una propiedad extensiva debería también duplicarse. Ejemplos de propiedades extensivas incluyen el volumen total, la masa total, la energía interna total, etc. Una *propiedad intensiva* es una característica de un sistema que no depende del tamaño del sistema. Es decir, al duplicar el tamaño del sistema, el valor de una propiedad intensiva se mantiene invariable. Ejemplos de propiedades intensivas son la presión, la temperatura, la densidad, el volumen molar, etc. Por definición, una propiedad intensiva puede únicamente ser una función de otra propiedad intensiva. No pueden ser una función de propiedades que son extensivas debido a que dependería del tamaño del sistema [27].



Por tanto, se puede definir al cambio de  $H$  como

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \quad (2.24)$$

Pero para el caso de un proceso a presión constante, es decir con  $P_2 = P_1 = P$

$$\Delta H = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p \quad (2.25)$$

Es decir

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (2.26)$$

De igual modo, para el caso de un cambio infinitesimal que sucede en condiciones de presión constante, con la presión externa igual a la presión interna

$$dH = dU + PdV \quad (2.27)$$

Ya que los cambios de energía de muchos procesos se miden bajo condiciones de presión constante, el cambio de entalpía en un proceso normalmente es más fácil de medir que el cambio de energía interna. Así, aunque la energía interna es la variable más fundamental, la entalpía se presenta con más frecuencia [13]. La entalpía es también denominada como la función de calor o contenido de calor, ya que el cambio de entalpía para procesos a presión constante es igual al intercambio de calor [48].

#### II.4.2 TEMPERATURA Y PRESIÓN CONSTANTES: LA ENERGÍA DE GIBBS [26]

Los procesos químicos en general se llevan a cabo en recipientes abiertos a presión constante, en cuyo caso la condición para el equilibrio derivada de la segunda ley es,

$$dq - TdS = 0 \quad (2.28)$$

Y de acuerdo a la condición de presión constante, se puede igualar el término  $dq$  al cambio de entalpía  $dH$ , obteniendo

$$dH - TdS = 0 \quad (2.29)$$

Al tomar en cuenta esta relación, el físico estadounidense Josiah Williard Gibbs (1839 – 1903) definió una nueva función termodinámica que en la actualidad se conoce como *función de Gibbs* o *energía de Gibbs* o *entalpía libre* [25] y que se representa mediante el símbolo  $G$

$$G \equiv H - TS \quad (2.30)$$

A temperatura constante,

$$dG = dH - TdS \quad (2.31)$$

### II.4.3 TEMPERATURA Y VOLUMEN CONSTANTES: LA ENERGÍA DE HELMHOLTZ [26]

Para procesos en los que el volumen se mantenga constante, la condición de equilibrio

$$dq - TdS = 0 \quad (2.32)$$

Permite igualar  $dq$  a  $dU$ , obteniendo

$$dU - TdS = 0 \quad (2.33)$$

La cantidad  $U - TS$ , que también es una función de estado, se llama *función de Helmholtz* o *energía de Helmholtz*<sup>20</sup>, en honor del fisiólogo y físico alemán Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821 – 1894), y se representa por el símbolo  $A$ :

$$A \equiv U - TS \quad (2.34)$$

### II.4.4 DEFINICIONES TERMODINÁMICAS [27], [26]

Al combinar la primera y la segunda leyes de la termodinámica para un sistema cerrado, en el cual solo se efectuó trabajo  $PV$  se obtiene:

$$dU \leq TdS - PdV \quad \text{con el número de moles constante} \quad (2.35)$$

Para cualquier cambio espontáneo (proceso) en el sistema, la desigualdad dada en la ecuación anterior, se satisface. Para un proceso reversible, donde el sistema está siempre infinitesimalmente cercano al equilibrio, la igualdad de la ecuación anterior se cumple. La ecuación resultante es conocida como *la ecuación fundamental de la termodinámica*.

$$dU = TdS - PdV \quad \text{con el número de moles } N \text{ constante} \quad (2.36)$$

Para  $dH$  se tiene, de forma similar:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP \quad (2.37)$$

$$dH = (-PdV + TdS) + PdV + VdP \quad (2.38)$$

$$dH = VdP + TdS \quad (2.39)$$

De manera semejante, para las energías de Gibbs y de Helmholtz se tiene,

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT \quad (2.40)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (2.41)$$

Y

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT \quad (2.42)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.43)$$

<sup>20</sup> En ocasiones se le denota con la letra  $F$ , y también se le conoce como potencial isocoro – isotérmico, energía libre de un sistema o potencial isocoro simplemente [18].

De lo anterior se tiene que:

$$U = U (V, S) \quad (2.44)$$

$$H = H (P, S) \quad (2.45)$$

$$A = A (V, T) \quad (2.46)$$

$$G = G (P, T) \quad (2.47)$$

Y de acuerdo a la diferencial total de una función de dos variables, podemos establecer las siguientes igualdades:

$$dU = -PdV + TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \quad (2.48)$$

$$dH = VdP + TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \quad (2.49)$$

$$dA = -PdV - SdT = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \quad (2.50)$$

$$dG = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad (2.51)$$

Lo que permite igualar los coeficientes y obtener:

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (2.52) \quad y \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (2.53)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (2.54) \quad y \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (2.55)$$

$$-P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (2.56) \quad y \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (2.57)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (2.58) \quad y \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (2.59)$$

Las ecuaciones anteriores son las definiciones termodinámicas de algunas propiedades en términos del cambio de energía.

Relaciones adicionales entre las propiedades termodinámicas y sus derivadas se pueden desarrollar a partir de las segundas derivadas de las relaciones de propiedades fundamentales. De acuerdo al criterio de existencia para una expresión diferencial:

Sea  $f(x, y)$ , con diferencial total  $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$ . Al volver a derivar las expresiones parciales, se encuentra que

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad (2.60)$$

De acuerdo a la ecuación (2.48), al volver a derivar sus expresiones parciales:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \right]_{S,V} = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \right]_{V,S} \quad (2.61)$$

Mediante las ecuaciones (2.52) y (2.53), se establece que:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial S} (-P) \right]_{V} = \left[ \frac{\partial}{\partial V} (T) \right]_{S} \quad (2.62)$$

Haciendo el tratamiento análogo con las ecuaciones (2.49), (2.50) y (2.51), y con ayuda de las ecuaciones (2.54), (2.55), (2.56), (2.57), (2.58) y (2.59), se obtienen las siguientes relaciones, conocidas como las *relaciones de Maxwell*:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P} \quad (2.63)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T} \quad (2.64)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T} \quad (2.65)$$

## II.5 EQUILIBRIO [24]

Una gran parte de la termodinámica se ocupa de predecir el estado en el que los sistemas alcanzarán el equilibrio. El equilibrio se refiere a una condición en la cual el estado no cambia con el tiempo, ni tiene una tendencia a cambiar de forma espontánea. En el equilibrio, no hay una fuerza motriz neta para el cambio. En otras palabras, todas las fuerzas motrices opuestas se compensan.

Se utiliza el término *fuerza motriz* como un término genérico que representa algún tipo de influencia para el cambio de un sistema. Si el estado de equilibrio es estable, el sistema volverá a ese estado cuando cualquier pequeña perturbación sea impuesta sobre el sistema. Un sistema al que le es suministrado o retirado masa, no puede estar en equilibrio, puesto que debe existir una fuerza motriz neta para mover dichas especies.

Por lo tanto, el equilibrio puede únicamente ocurrir en un sistema *cerrado*. En general, cualquier sistema sujeto a flujos netos no puede estar en equilibrio.

Se puede distinguir entre un sistema en un estado de equilibrio y un proceso en estado estacionario. Sí el estado de un sistema abierto no cambia con el tiempo a medida que se somete a un proceso, se dice que se encuentra en un estado estacionario; sin embargo, no está en equilibrio ya que debe haber una fuerza motriz neta para ingresar y retirar la masa del sistema.

### II.5.1 TIPOS DE EQUILIBRIO

Sí un sistema está en equilibrio con sus alrededores, sus propiedades se mantendrán constantes con el tiempo. Por otro lado, un sistema que no está en equilibrio cambiará de forma espontánea para avanzar hacia su estado de equilibrio [24].

Al analizar la ecuación fundamental de la termodinámica, ecuación (2.36), el primer término del segundo miembro es el calor absorbido por el sistema ( $TdS = \delta Q_{rev}$ ), y el segundo término es el trabajo realizado por el sistema ( $\delta W_{rev} = PdV$ ). La forma de la ecuación implica que el sistema está caracterizado por dos variables independientes o grados de libertad, representados por  $S$  y  $V$ . Si la interacción entre el sistema y los alrededores ocurre irreversiblemente, se aplica la desigualdad.

$$dU < TdS - PdV \quad (2.66)$$

En este caso  $\delta W = PdV$ , pero  $\delta Q \neq TdS$ . Sin embargo, si el sistema se mantiene, de alguna manera, en un estado de equilibrio interno durante la interacción irreversible, esto es, si tiene propiedades uniformes, es un sistema caracterizado por dos variables independientes, y puede aplicarse la igualdad. Por consiguiente, esta ecuación puede ser aplicada ya sea el proceso externamente reversible o irreversible; pero, en el último caso, los términos  $TdS$  y  $PdV$  no pueden ser ya identificados con el calor transferido y el trabajo, respectivamente.

Un aspecto importante de la relación fundamental de la termodinámica es que presenta a  $U$  como una función potencial. Si la variación  $dU$  se lleva a cabo en condiciones de  $S$  y  $V$  constantes, entonces:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (2.67)$$

La Ecuación anterior dice que, a  $S$  y  $V$  constantes,  $U$  tiende hacia un mínimo, en un proceso real o irreversible que se produzca en un sistema cerrado; y permanece constante si el proceso es reversible. Puesto que los procesos reales tienden hacia un estado de equilibrio, todo acercamiento al equilibrio, a entropía y volumen constantes, viene acompañado de una disminución de la energía interna del sistema. Por tanto, proporciona un criterio de equilibrio en un sistema cerrado [38].

### II.5.2 EQUILIBRIO TÉRMICO [20]

En termodinámica clásica, la temperatura se define como

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (2.53)$$

Considérese un sistema aislado constituido por dos subsistemas (A y B) que se encuentran a diferentes temperaturas. Al entrar en contacto ambos subsistemas, comienza el flujo de calor hasta un punto donde ambos subsistemas quedan en equilibrio térmico.

La primera ley establece que

$$dU = d(U_{\text{subsistema A}} + U_{\text{subsistema B}}) = 0 \quad (2.68)$$

Es decir

$$dU_A = -dU_B \quad (2.69)$$

En tanto que la segunda ley establece que

$$dS = d(S_{\text{subsistema A}} + S_{\text{subsistema B}}) \geq 0 \quad (2.70)$$

Cuando el sistema realiza un proceso de transferencia de calor irreversible hasta alcanzar el estado final de equilibrio, el cambio de entropía es positivo. Cuando se consideran desviaciones infinitesimales del estado final de equilibrio, entonces el cambio de entropía es igual a cero. Para el equilibrio térmico, en un sistema aislado el cambio de entropía es

$$dS = d(S_A + S_B) = 0 \quad (2.71)$$

Y de acuerdo a la generalidad  $S = S(U, V)$ , suponiendo que los volúmenes permanezcan constantes la relación queda como  $S = S(U)$  y al efectuar la diferencial total al sistema compuesto por los subsistemas A y B se tiene

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B} dU_B = 0 \quad (2.72)$$

Aplicando la primera ley

$$dS = \left[ \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B} \right] dU_A = 0 \quad (2.73)$$

Al comparar la definición de temperatura con las derivadas parciales, se puede reescribir

$$dS = \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] dU_A = 0 \quad (2.74)$$

El equilibrio térmico resulta cuando  $dS = 0$ , lo que requiere que

$$T_A = T_B \quad (2.75)$$

Lo que corresponde al requisito físico esperado para el equilibrio térmico.

### II.5.3 EQUILIBRIO MECÁNICO [20]

La definición formal de la presión es

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (2.52)$$

De forma semejante al caso del equilibrio térmico, al considerar un sistema aislado compuesto por dos subsistemas que presentan presiones diferentes, separados por un pistón móvil, donde los subsistemas (A y B) también se comunican térmicamente. Con el transcurso del tiempo, las presiones de ambos sistemas comienzan a modificarse hasta el punto en el que se alcanza el equilibrio mecánico.

La primera ley de la termodinámica señala que

$$dU_A = -dU_B \quad (2.76)$$

Y ya que el volumen total del sistema (la cámara que contiene a los subsistemas) es constante,

$$dV = d(V_A + V_B) = 0 \quad (2.77)$$

Es decir

$$dV_A = -dV_B \quad (2.78)$$

Y de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, el estado final de equilibrio está definido por

$$dS = d(S_A + S_B) = 0 \quad (2.79)$$

El postulado de estado conduce a la relación  $S = S(U, V)$ , por lo que la diferencial total queda como

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U_A} dV_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B}\right)_{U_B} dV_B = 0 \quad (2.80)$$

Y de acuerdo a la primera ley y a que el volumen de la cámara permanece constante, se puede reescribir

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B}\right] dU_A + \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B}\right)_{U_B}\right] dV_A = 0 \quad (2.81)$$

Y al utilizar la identidad de los productos para el caso de derivadas parciales

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \quad (2.82)$$

Poniéndola en términos de entropía, energía interna y volumen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -1 \quad (2.83)$$

Que arreglando la identidad, se obtiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} \quad (2.84)$$

Al comparar con las definiciones de temperatura y presión formales, podemos decir que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (2.85)$$

Al sustituir la relación anterior y la definición de temperatura se obtiene

$$dS = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right] dU_A + \left[\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right] dV_A = 0 \quad (2.86)$$

Sin embargo,  $dU_A$  y  $dV_A$  son independientes, para que se cumpla la igualdad, las expresiones dentro de los corchetes deben ser cero, es decir

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad o \quad T_A = T_B \quad (2.87)$$

Y

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad o \quad P_A = P_B \quad (2.88)$$

La última expresión es la igualdad requerida por el equilibrio mecánico.

#### II.5.4 LA ENERGÍA DE GIBBS Y HELMHOLTZ COMO CRITERIOS DE EQUILIBRIO

La energía libre de Gibbs proporciona una prueba estricta de espontaneidad o no espontaneidad de un proceso.

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.43)$$

Esta ecuación implica ciertas variables naturales, esto es  $T$  y  $P$ , y conforme a la condición de equilibrio derivada de la segunda ley, se deduce que la condición de espontaneidad es [3]:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.89)$$

Esta es la condición de espontaneidad a  $T$  y  $P$  constantes, es decir

$$\text{Si } \Delta G < 0, \quad \text{el proceso es espontáneo} \quad (2.90)$$

$$\text{Si } \Delta G > 0, \quad \text{el proceso no es espontáneo} \quad (2.91)$$

$$\text{Si } \Delta G = 0, \quad \text{el sistema se encuentra en equilibrio} \quad (2.92)$$

Como  $G$  está formada por  $H, T$  y  $S$ , que son funciones de estado, entonces también  $G$  es una función de estado.

Debe señalarse que para toda función de estado, se tiene que [3]:

$$\int dG = \Delta G, \quad \text{NO } G \quad (2.93)$$

De forma análoga, la condición para el equilibrio a  $T$  y  $V$  constantes para la energía de Helmholtz es [26]:

$$dA = 0 \quad (2.94)$$

En dichas condiciones, los sistemas tienden a desplazarse hacia un estado de energía de Helmholtz mínima, y no pueden ocurrir cambios espontáneos [43].

El estado de equilibrio de un sistema cerrado a  $P$  y  $T$  dadas, es aquel para el cual la energía libre de Gibbs del sistema está en un mínimo con respecto a todos los cambios posibles. Sin embargo, uno puede preguntarse qué cambios en un sistema cerrado es probable que experimente, a  $P$  y  $T$  fijas. Sin tener en consideración a las reacciones químicas, el sistema puede formar una fase homogénea o puede separarse en dos o más fases diferentes. Esto último será el caso si el sistema pueda aun disminuir su energía libre de Gibbs a través de una separación de fases en comparación con  $G$  del estado de una sola fase [36].

Un sistema puede estar en un estado de equilibrio estable, metaestable, inestable. En un sistema estable, una perturbación provoca pequeñas desviaciones de las condiciones originales, que son recuperables. En un equilibrio inestable, incluso una pequeña perturbación provoca grandes cambios irreversibles. Un sistema metaestable puede ser estable o inestable de acuerdo con el nivel y la dirección de la perturbación. Todos los equilibrios termodinámicos son estables o metaestables, pero no inestables [13].



De forma condensada, algunas condiciones de equilibrio son [13]:

- i. Para un sistema aislado térmicamente con un cambio infinitesimal a volumen constante:  $dS = 0, dV = 0, dU = 0,$
- ii. Para un sistema aislado térmicamente con un cambio infinitesimal a presión constante:  $dS = 0, dP = 0, dH = 0,$
- iii. Para un sistema aislado térmicamente con un cambio infinitesimal a volumen y temperatura constante:  $dA = 0, dV = 0, dT = 0,$  y
- iv. Para un sistema aislado térmicamente con un cambio infinitesimal a presión y temperatura constante:  $dG = 0, dT = 0, dP = 0.$

## II.6 PROPIEDADES MOLARES PARCIALES Y TEOREMA DE GIBBS – DÜHEM [24]

Existen formas de tratar termodinámicamente las propiedades de las especies en las mezclas. En términos de las posibles combinaciones de las interacciones intermoleculares, las mezclas son inherentemente más complejas que las especies puras. Para una especie pura  $i$ , todas las interacciones moleculares son idénticas. Las propiedades termodinámicas resultantes, como  $V_i, U_i, S_i, H_i,$  y  $G_i,$  son una manifestación de dichas interacciones. Ya que una mezcla contiene más de una especie, sus propiedades están determinadas únicamente en parte por un promedio de las interacciones de las especies puras ( $i - i$ ). Se debe también tomar en cuenta como las especies interactúan con otras especies en la mezcla, es decir, las distintas interacciones ( $i - j$ ).

Por lo que las propiedades de una mezcla dependen de la naturaleza y la cantidad de cada especie dentro de la mezcla. Los valores de las propiedades de mezcla serán afectados no solo por cómo se comportan las especies con otras, sino también por cómo interactúan entre ellas.

Cuando una especie llega a ser parte de una mezcla, pierde su identidad; sin embargo, todavía contribuye a las propiedades de la mezcla, ya que las propiedades de la disolución total, dependen de la cantidad presente de cada especie y sus interacciones resultantes.

Surge la necesidad de desarrollar una manera de cuantificar cuanto de una propiedad de la disolución ( $V, H, U, S, G, \dots$ ) puede ser asignada a cada especie de la mezcla. Esto se logra a partir de las denominadas *propiedades molares parciales*.

Las cantidades molares parciales nos permiten expresar el total de las propiedades extensivas, como volumen, entalpía, la energía interna, y la energía de Gibbs de una disolución de cualquier composición [11].

Considérese una mezcla integrada por  $j$  componentes y sean  $n_1, n_2, \dots, n_j$  los números de moles respectivos. Además, sea  $F$  una propiedad extensiva cualquiera del sistema. Entonces,  $F$  debe ser función de  $P, T$  y de los números de moles de los diversos componentes, o sea [29]:

$$F = F(P, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (2.95)$$

La derivación total de la ecuación anterior da para  $dF$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_i} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{P,T,n_i} dn_j \quad (2.96)$$

Donde  $n_j$  representa en cada caso todas las  $n$  excepto aquella con respecto a la cual se deriva  $F$ . Haciendo el siguiente cambio de variable

$$\bar{F}_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_i} \quad (2.97)$$

$$\bar{F}_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_i} \quad (2.98)$$

$$\bar{F}_j = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{P,T,n_i} \quad (2.99)$$

La derivación total para  $F$  queda

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots + \bar{F}_j dn_j \quad (2.100)$$

Y con presión y temperatura constantes, los dos primeros términos son nulos, obteniendo

$$dF = \bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots + \bar{F}_j dn_j \quad (2.101)$$

Mediante el teorema de Euler para funciones homogéneas<sup>21</sup>, la ecuación anterior se puede integrar dando como resultado:

$$F = \bar{F}_1 n_1 + \bar{F}_2 n_2 + \dots + \bar{F}_j n_j \quad (2.102)$$

La ecuación anterior indica que es posible expresar una propiedad extensiva de una disolución, con  $T$  y  $P$  constantes, como una suma de productos  $\bar{F}_n$  para los componentes de la disolución.

<sup>21</sup> El teorema de Euler nos dice que si  $E(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$  es una función homogénea de grado uno respecto de las variables  $n_i (i = 1, 2, \dots, k)$ , se cumple que [18]:

$$n_1 \frac{\partial E}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial E}{\partial n_2} + \dots + n_k \frac{\partial E}{\partial n_k} = E$$

O lo que es lo mismo,

$$E = \sum_K n_k \frac{\partial E}{\partial n_k}$$

$$\bar{e} = \sum_K x_k \frac{\partial E}{\partial n_k} = \sum_K x_k \bar{e}_k$$

A partir de lo anterior podemos decir que siempre que una variable extensiva sea una función homogénea de grado uno respecto de las variables  $n_i (i = 1, 2, \dots, k)$ , se tiene que

$$E = \sum_i n_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \sum_i n_i \bar{e}_i$$

Por otra parte, puesto que en cada producto,  $n$  representa un factor de capacidad  $\bar{F}$ , que es una *cantidad molar parcial*, que debe representar un factor de intensidad. En consecuencia, las cantidades molares parciales tienen que ser propiedades intensivas de una mezcla [29].

Cuando se determina la diferencial total de la ecuación integrada gracias al teorema de Euler, se tiene

$$dF = \bar{F}_1 dn_1 + n_1 d\bar{F}_1 + \bar{F}_2 dn_2 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots + \bar{F}_j dn_j + n_j d\bar{F}_j \quad (2.103)$$

$$dF = (\bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots + \bar{F}_j dn_j) + (n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots + n_j d\bar{F}_j) \quad (2.104)$$

Pero como lo establece la diferenciación parcial de  $F$ , a  $T$  y  $P$  constantes,  $dF$  está dado por el primer término entre paréntesis del segundo miembro de la ecuación anterior, y en consecuencia, su segundo término debe ser cero, por tanto se tiene que

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots + n_j d\bar{F}_j = 0 \quad (2.105)$$

La ecuación anterior se conoce como la *ecuación de Gibbs –Dühem*, la cual indica que las cantidades molares parciales no son independientes entre sí y que la variación de una cantidad molar parcial afecta a las otras en la forma indicada por la misma ecuación.

Por ejemplo, de forma particular para una disolución binaria la ecuación de Gibbs – Dühem queda

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 = 0 \quad (2.106)$$

O bien,

$$d\bar{F}_1 = - \frac{n_2}{n_1} d\bar{F}_2 \quad (2.107)$$

Y la cual señala que si  $d\bar{F}_1$  es positiva, es decir,  $\bar{F}_1$  aumenta, y por tanto,  $d\bar{F}_2$  debe ser negativa y  $\bar{F}_2$  tiene que disminuir al mismo tiempo y viceversa.

Debe también visualizarse que la ecuación general de Gibbs – Dühem (a  $T$  y  $P$  variables) es [54]:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{F}_i = 0 \quad (2.108)$$

La razón por la que la ecuación de Gibbs – Dühem es tan útil es porque proporciona restricciones entre las propiedades molares parciales de diferentes especies en una mezcla. Por ejemplo, en una mezcla binaria, si conocemos los valores de una propiedad molar parcial de una de las especies, podemos aplicar la ecuación de Gibbs – Dühem para calcular de forma simple los valores de las propiedades molares parciales para la otra especie [24].

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.109)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{siempre en terminos} \\ \text{de } n_i, \text{ nunca } x_i \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{siempre mantiene} \\ \text{a las propiedades intensivas} \\ P \text{ y } T \text{ constantes} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{el número de moles de todas} \\ \text{las otras especies excepto } i \\ \text{se mantienen constantes} \end{array} \right\}$

Como puede observarse, las magnitudes parciales son las derivadas parciales de una propiedad extensiva de la fase (el volumen, el potencial isobárico, la entropía, etc.) con respecto a la masa del componente, a temperatura, presión y masas de los demás componentes constantes.

Las magnitudes parciales pueden ser molares o específicas, en dependencia de como estén expresadas las masas, en moles o en gramos [18].

### II.6.1 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES TOTALES Y LAS PROPIEDADES MOLARES PARCIALES [27]

Cualquier propiedad extensiva de un sistema puede ser escrita en términos de sus cantidades molares parciales. Se debe recordar que una propiedad extensiva es una propiedad que escala proporcionalmente con el tamaño del sistema. Si el sistema duplica su tamaño, entonces el valor de la propiedad extensiva debería duplicarse. Si el tamaño del sistema se incrementa por un factor  $t$ , entonces el valor de la propiedad extensiva debería incrementarse por el factor  $t$ . Es decir, supongamos una propiedad total  $X$ ; puede esperarse que si la propiedad  $X$  se incrementa por un factor  $t$ , el número de moles totales en el sistema debe incrementarse por el mismo factor  $t$ , manteniendo fija la composición del sistema. Matemáticamente se expresa como:

$$t X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = X(T, P, tn_1, tn_2, \dots, tn_i) \quad (2.110)$$

Derivando la expresión anterior con respecto al factor  $t$ , manteniendo las demás variables constantes:

$$X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial tn_i} \right)_{T, P, tn_j} * \left( \frac{\partial tn_i}{\partial t} \right)_{n_i} \quad (2.111)$$

$$X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i \bar{X}_i n_i \quad (2.112)$$

El valor de cualquier propiedad extensiva de un sistema es igual a la suma de las propiedades parciales molares de cada componente multiplicado por la cantidad de cada componente en el sistema. Por lo que, se puede *dividir* la propiedad de una mezcla, como el volumen o la entalpía, entre sus componentes individuales de acuerdo a sus propiedades molares parciales.

### II.6.2 LA ENERGÍA MOLAR PARCIAL DE GIBBS [26]

Las funciones termodinámicas, como  $U, H, A$  y  $G$ , son propiedades extensivas ya que su valor depende de la cantidad de sustancia presente.

Para la función de Gibbs  $G = G(T, P, n_i)$  la diferencial total obtenida es:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i \quad (2.113)$$

Y de acuerdo a las relaciones termodinámicas deducidas anteriormente, se obtiene:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i \quad (2.114)$$

La energía molar parcial de Gibbs del  $i$  – ésimo componente de la disolución  $\bar{G}_i$  esta dada por:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.115)$$

$\bar{G}_i$  es el coeficiente que señala el incremento de la energía de Gibbs de la disolución al agregar 1 mol del componente  $i$ , a temperatura y presión constantes, a una gran cantidad de disolución de una concentración especificada [11].

Josiah Willard Gibbs introdujo un nuevo símbolo con el que se representa a la energía molar parcial de Gibbs, renombrándola como *potencial químico*<sup>22</sup>,  $\mu_i$  para el  $i$  – ésimo componente, se puede escribir [26]

$$\bar{G}_i = \mu_i \quad (2.116)$$

Por lo que la ecuación queda como

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.117)$$

Debido a que  $\mu_i$  es la derivada de una variable extensiva respecto a otra, es una propiedad *intensiva* del sistema y debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio [9].

Las derivadas de las funciones de energía  $U, H, A$  y  $G$  con respecto al número de moles se denominan también *potenciales químicos* y por convención tienen símbolos especiales. Debe señalarse que solo se les consideran propiedades molares parciales, cuando las propiedades independientes son la temperatura y la presión. Las formas particulares del potencial químico, correspondiente a las cuatro ecuaciones fundamentales son:

$$d\bar{U} = Td\bar{S} - Pd\bar{V} + \sum \mu_i dn_i \quad (2.118)$$

$$d\bar{H} = Td\bar{S} + \bar{V}dP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.119)$$

$$d\bar{A} = -Sd\bar{T} - Pd\bar{V} + \sum \mu_i dn_i \quad (2.120)$$

$$d\bar{G} = -SdT + \bar{V}dP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.121)$$

Debido a la importancia de T y P como propiedades independientes, el potencial químico es más comúnmente conocido como la derivada de la energía de Gibbs con respecto al número de moles, que también es la energía de Gibbs molar parcial [88]. Obteniéndose las siguientes expresiones [26]:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (2.122)$$

<sup>22</sup> Comúnmente se conoce a la función de Gibbs molar parcial como *potencial electroquímico*, *potencial isobárico parcial* o simplemente *potencial químico* [20]. A las energías libres se les llama potenciales termodinámicos; los cuales tienen un mínimo en el equilibrio. El término *libre* se le da, porque representa la cantidad de energía que está disponible para ser tomada del sistema [48].

A partir de las expresiones anteriores puede observarse que el potencial químico  $\mu_i$  es el cambio en la energía del sistema cuando la entropía, el número de partículas de los componentes  $j \neq i$ , y el volumen se mantienen constantes, y una molécula del componente  $i$  se adiciona al sistema. Por tanto es la suma de las energías cinética y de interacción de una molécula en un sistema.

El potencial químico depende de la temperatura del sistema (cuánta energía cinética posee una molécula), de la presión (qué tan cercana una molécula esta de otras), y de la composición (con qué tipo de moléculas interactúa nuestra molécula  $i$ ). Aunque es difícil imaginar cómo se podría efectuar un experimento donde la entropía permanezca constante [48].

De forma física la materia fluye espontáneamente de una región de potencial químico alto a una de potencial bajo, así como la corriente eléctrica fluye espontáneamente de una región de alto potencial eléctrico a una de bajo potencial, o la masa fluye espontáneamente de una posición de alto potencial gravitacional a una de bajo potencial. Otro nombre que suele darse a  $\mu_i$  es *tendencia de escape* de  $i$ . Si el potencial químico de un componente en un sistema es alto, este tiene gran tendencia de escape, mientras que si es bajo, su tendencia de escape es pequeña [9].

El potencial químico es un concepto abstracto; no puede medirse directamente. Sin embargo, la relación entre el potencial químico y el transporte de masa es idéntica a la relación entre la temperatura y el transporte de energía o la presión y el transporte de momentum.

Dos cuerpos con diferente temperatura, al colocarlos en contacto, habrá una transferencia de energía (calor) desde aquel de alta temperatura hacia el de baja temperatura, hasta que las temperaturas se vuelvan iguales y se haya alcanzado el equilibrio térmico. Bien se podría llamar a la temperatura *potencial térmico*, ya que proporciona la fuerza motriz hacia el equilibrio térmico. Sin embargo, ya se conoce a esta propiedad a partir de la experiencia física como la temperatura, así que se seguirá usando ese nombre [24].

El hecho de que los  $\mu_i$  sean propiedades intensivas implica que solo pueden depender de otras propiedades intensivas tales como temperatura, presión y de variables intensivas de composición como las razones o las fracciones mol. Dado que  $\mu_i$  depende de los números de moles solo a través de variables de composición intensiva, es fácil deducir una relación importante [9].

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.123)$$

En este caso, la energía libre de Gibbs total  $G$ , puede ser expresada en términos de los potenciales químicos  $\mu_i$  de cada componente (energía libre de Gibbs molar parcial).

Al dividir la ecuación anterior por  $n$ , el número de moles totales en el sistema, se encuentra que las propiedades molares están de forma similar relacionadas con las propiedades molares parciales,

$$\frac{G}{n} = \bar{G} = \sum_i \mu_i x_i \quad (2.124)$$

Donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  [47].

La regla de adición de la ecuación anterior es una propiedad muy importante de los potenciales químicos. Conociendo los potenciales químicos y el número de moles de cada constituyente de una mezcla puede calcularse, empleando la regla de adición, la energía de Gibbs total,  $G$  de la mezcla a temperatura y presión especificadas.

Sí el sistema contiene sólo una sustancia, entonces la regla de adición se reduce a:

$$G = n * \mu \quad \text{o} \quad \mu = \frac{G}{n} \quad (2.125)$$

De acuerdo a la expresión anterior, el  $\mu$  de una sustancia pura es simplemente la *energía de Gibbs molar*; por esta razón se introdujo el símbolo  $\mu$  para la energía de Gibbs [9].

En sustancias puras, el potencial químico es sencillamente igual al cambio en la energía libre de Gibbs del sistema, conforme la cantidad de sustancia varia. En sistemas de más de un componente, el potencial químico no es igual al cambio en la energía libre del material puro, en virtud de que cada componente interactúa con el otro, lo cual afecta la energía total del sistema. Si todos los componentes fueran ideales, esto jamás sucedería, y las cantidades molares parciales serían las mismas para cualquier componente del sistema [3].

Un estado de equilibrio se caracteriza por tener una entropía máxima o una función de energía al mínimo, con valores especificados de las otras dos propiedades de la ecuación fundamental particular. Los posibles extremos en equilibrio se identifican en la Tabla II.1 [49]:

**TABLA II.1** Criterios de equilibrio [49].

VARIABLES INDEPENDIENTES	PROPIEDAD	
	MÁXIMA	MÍNIMA
$U, V$	S	-----
$S, V$	-----	U
$P, H$	S	-----
$P, S$	-----	H
$T, V$	-----	A
$P, T$	-----	G

## II.7 TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES [38]

Una de las características de las ciencias modernas es la abstracción, es decir describir un problema difícil del mundo real en términos matemáticos para poder encontrar una solución en función, no de la realidad física inmediata, sino de magnitudes matemáticas. La termodinámica proporciona ese lenguaje que permite la obtención de las soluciones abstractas del problema del equilibrio de fases.

La solución de un problema de equilibrio de fases, utilizando la termodinámica, requiere tres etapas:

- I. El problema real se traduce en uno abstracto, matemático.
- II. Se encuentra la solución al problema matemático.
- III. La solución matemática se vuelve a traducir en términos con verdadero significado físico.

La etapa I define apropiada y adecuadamente las funciones matemáticas que facilitan la resolución de la etapa II, la cual gracias a una función definida por Gibbs en 1875, el *potencial químico*, hace posible su resolución, por último la solución matemática del problema de equilibrio de fases está dada por la igualdad de potencial químico de cada componente, en cada una de sus fases, es decir cuando se alcanza el equilibrio.

Gracias a Gibbs, las primeras dos etapas no presentan problemas. Un teórico puro puede no necesitar nada más, pero quien esté interesado en obtener respuestas numéricas y útiles a los problemas reales, debe hacer frente a la tarea de transformar los resultados abstractos de la etapa II al lenguaje de la realidad física.

La etapa más difícil es la III. La termodinámica clásica proporciona una información muy importante pero limitada sobre la relación entre el potencial químico abstracto y las magnitudes reales, experimentalmente accesibles, la temperatura, la presión, la composición, etc. Para obtener resultados numéricos cuantitativos, la termodinámica clásica no es suficiente. La etapa III tiene que utilizar conceptos de la termodinámica estadística, de la física molecular y de la química física.

Los primeros termodinámicos sólo trabajaron con sistemas de un componente, y hasta la aparición del monumental trabajo de J. Willard Gibbs, no se había demostrado que los métodos termodinámicos eran aplicables al estudio de sistemas multicomponentes. Gibbs fue quien primero se dio cuenta de la aplicabilidad general de la termodinámica, demostrando que los procedimientos termodinámicos pueden utilizarse en un gran número de situaciones, incluyendo el comportamiento de los sistemas químicos.

El problema clásico del equilibrio de fases que considera el equilibrio interno respecto a tres procesos:

1. Transferencia de calor entre dos fases cualesquiera en un sistema heterogéneo.
2. Desplazamiento de una interfase.
3. Transferencia de masa de cualquier componente del sistema a través de la interfase.

Los potenciales que rigen los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente, y se supone un conocimiento previo de su existencia; sin embargo, el potencial que rige el tercer proceso no se supone conocido, a priori, siendo una de las primeras responsabilidades de la termodinámica clásica del equilibrio de fases, descubrir y utilizar el potencial químico más apropiado.

Para procesos tales como la destilación, la absorción y extracción, en los cuales se ponen en contacto fases de diferente composición, la masa se transfiere entre ellas alterando sus composiciones [44] hasta un punto en el que la composición de cada fase alcanza un valor constante; cuando se alcanza este estado, decimos que las fases están en equilibrio.

Tanto la extensión del cambio como la rapidez de transferencia dependen de la desviación del sistema del equilibrio, por lo que para un tratamiento cuantitativo de la transferencia de masa es necesario conocer  $T$ ,  $P$  y las composiciones de fase en el equilibrio [52]. Las composiciones de equilibrio de dos fases frecuentemente son muy diferentes entre sí, y precisamente esta diferencia es la que nos permite separar mezclas por destilación, por extracción, o por otras operaciones en las que se ponen en contacto fases distintas.

La termodinámica del equilibrio de fases trata de establecer las relaciones entre las distintas propiedades (particularmente, entre temperatura, presión y composición) que se cumplen finalmente cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio, en el que cesa cualquier tendencia hacia futuros cambios.



Para el diseño de los procesos de separación se requieren las propiedades de equilibrio; y aquéllos, a su vez, son parte esencial de una planta química. En una planta química típica, de tamaño grande, la inversión en operaciones de separación se acerca al 50 por ciento de la inversión total, y a veces es considerablemente superior.

El objetivo es establecer relaciones cuantitativas entre las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que pueden intercambiar libremente materia y energía.

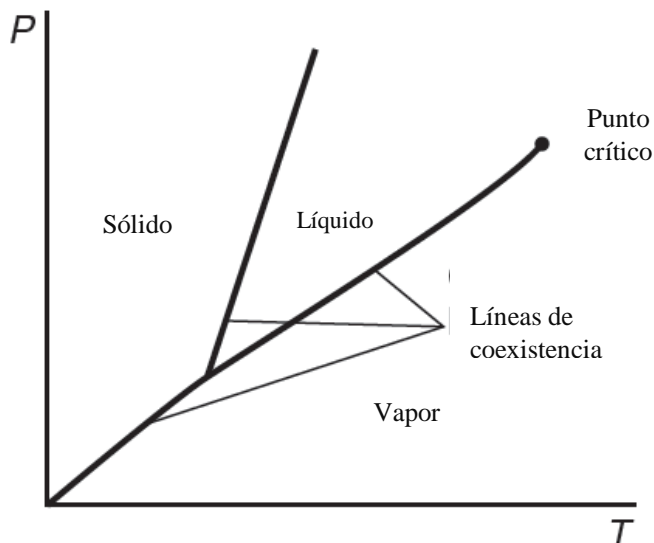
Sin embargo, también es importante tener en cuenta las limitaciones de este campo. La termodinámica del equilibrio no nos dice nada acerca de los mecanismos o las tasas de los procesos físicos o químicos. Así, mientras que el diseño final de un proceso químico o biológico requiere el estudio de la cinética de las reacciones químicas y las tasas de transporte, la termodinámica define la fuerza motriz para el proceso y nos proporciona una herramienta clave en el análisis y diseño ingenieril [24].

## II.7.1 EL POTENCIAL QUÍMICO COMO CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO DE FASES

### II.7.1.1 SISTEMAS DE UN SÓLO COMPONENTE [24]

Uno de los objetivos de la termodinámica es el desarrollar un criterio que indique cuando dos o más fases pueden coexistir en equilibrio o, a la inversa, cuando sólo una fase sea estable. La segunda ley de la termodinámica da la clave para responder a esta cuestión.

En la Figura II.2 se indican tres líneas de coexistencia; éstas líneas indican los pares de valores de presión y temperatura, donde más de una fase puede estar presente en el equilibrio. En todos los demás valores de P y T, solo una sola fase es la más estable, y por tanto, no se tiene un equilibrio de fases.



**FIGURA II.2.** Identificación de las líneas de coexistencia en un diagrama P – T. A lo largo de las líneas, dos fases pueden coexistir en el equilibrio de fases [24].

El estado de equilibrio ocurre cuando la entropía del sistema tiene un valor máximo. Por lo tanto, se puede determinar si una especie pura a una temperatura  $T$  y una presión  $P$  existirá en una sola fase o si puede existir con dos (o tres) fases presentes en el equilibrio mediante el cálculo, en cuyo caso la entropía del sistema sea mayor.

La energía de Gibbs es una propiedad que es útil porque con sólo *mirar* la de cada fase en el sistema, se puede determinar si cualquiera de las fases es más estable, o bien, si las dos fases pueden coexistir en equilibrio.

Imaginando un sistema compuesto por dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$ ; se puede escribir la energía total de Gibbs como:

$$G = n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta \quad (2.126)$$

Donde  $n_i^\alpha$  y  $n_i^\beta$  se refieren al número de moles de  $i$  en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. Al diferenciar esta expresión y aplicando la desigualdad del criterio de equilibrio de la energía de Gibbs para sistemas cerrados, se obtiene:

$$dG = d(n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta) = n_i^\alpha \overset{0}{d}g_i^\alpha + g_i^\alpha dn_i^\alpha + n_i^\beta \overset{0}{d}g_i^\beta + g_i^\beta dn_i^\beta \leq 0 \quad (2.127)$$

Dos propiedades independientes que limitan el estado de cada fase de la sustancia pura  $i$ ; por tanto, a una temperatura y presión dadas,  $g_i^\alpha$  y  $g_i^\beta$  son constantes. En consecuencia, tanto el primer y tercer términos son nulos.

Ya que se tiene un sistema cerrado, cualquier especie que deje una fase se adiciona a la otra fase, por lo que,

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (2.128)$$

Al sustituir en la ecuación anterior, se obtiene:

$$(g_i^\beta - g_i^\alpha) dn_i^\beta \leq 0 \quad (2.129)$$

A partir de la ecuación anterior se puede inferir como las especies en un sistema responden para alcanzar el equilibrio. Al considerar un sistema que inicialmente tiene componentes tanto en su fase  $\alpha$  como en  $\beta$ . Si  $g_i^\beta$  es mayor que  $g_i^\alpha$ ,  $dn_i^\beta$  debe ser menor a cero para satisfacer la desigualdad. Físicamente, los componentes  $i$  se transferirán de la fase  $\beta$  a la fase  $\alpha$ , disminuyendo la energía de Gibbs,  $G$ , del sistema. Los componentes se transferirán hasta que únicamente se encuentre presente la fase  $\alpha$ , y por tanto no habrá equilibrio de fases. Inversamente, si  $g_i^\alpha$  es mayor que  $g_i^\beta$ , únicamente la fase  $\beta$  estará presente en el equilibrio.

Sin embargo, si las energías de Gibbs de las dos fases son iguales, esta ecuación se convierte en una igualdad y el sistema no tiene el impulso para cambiar. Esta condición representa equilibrio. Por lo tanto, el criterio para el equilibrio químico es cuando la energía de Gibbs tiene un valor mínimo [24]:

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \quad (2.130)$$

Es decir,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.131)$$

De forma análoga se puede generalizar a más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos, el resultado para  $\pi$  fases es [44]:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.132)$$

### II.7.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN EN EL POTENCIAL QUÍMICO [9]

Para un sistema en equilibrio, el potencial químico debe ser el mismo en cualquier parte del sistema. Para un sistema de un componente,  $\mu = \frac{G}{n}$ ; dividiendo la ecuación fundamental por  $n$  se obtiene:

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \quad (2.133)$$

Donde  $\bar{S}$  y  $\bar{V}$  son la entropía molar y el volumen molar.

Matemáticamente, se puede observar las dependencias de los cambios tanto de presión y temperatura, manteniendo los procesos tanto a temperatura como presión constante, es decir:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \quad (2.134) \quad y \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (2.135)$$

Las derivadas anteriores, son las pendientes de las curvas  $\mu$  vs  $T$ , y  $\mu$  vs  $P$ , respectivamente. La primera expresión señala que la energía de Gibbs molar de un sistema a presión constante *disminuye* al aumentar la temperatura; la segunda expresión dice que el potencial de un sistema siempre aumenta con la presión a temperatura constante. Estas ecuaciones permiten el cálculo del efecto de la temperatura y la presión sobre la energía de Gibbs parcial (o potencial químico).

Son propiedades parciales análogas de las ecuaciones  $S = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{P,x}$  y  $V = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_{T,x}$ . Más aún, para cualquier ecuación que proporciona una relación lineal entre las propiedades termodinámicas de una disolución de composición constante, existe una ecuación que conecta las propiedades parciales correspondientes de cada especie en la solución.

Según la tercera ley de la termodinámica, la entropía de una sustancia siempre es positiva. En consecuencia, la gráfica de  $\mu$  vs  $T$  a presión constante es una curva con una pendiente siempre negativa.

Para las tres fases de una sustancia simple, se tiene

$$\left(\frac{\partial\mu_{sólido}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{sólido} \quad (2.136)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{líquido}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{líquido} \quad (2.137) \quad \left(\frac{\partial\mu_{gas}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{gas} \quad (2.138)$$

A cualquier temperatura,  $\bar{S}_{gas} \gg \bar{S}_{líquido} > \bar{S}_{sólido}$ . La entropía del sólido es pequeña, de modo que en la Figura II.3, la curva S (para el sólido), tiene una pendiente ligeramente negativa, la curva L (para el líquido) tiene una pendiente un poco más negativa que la del sólido, y ya que la entropía del gas es mucho mayor que la del líquido, la curva G tiene un valor negativo mayor.

Las condiciones termodinámicas para el equilibrio entre fases a presión constante se pueden deducir fácilmente de la Figura II.3. Los estados sólido y líquido coexisten en equilibrio cuando  $\mu_{\text{sólido}} = \mu_{\text{líquido}}$ , esto es, en los puntos de intersección de las curvas S y L. La temperatura correspondiente es  $T_m$ , o sea, la de fusión. De forma análoga, los estados líquido y gaseoso coexisten en equilibrio a la temperatura  $T_b$ , el punto de intersección de las curvas L y G, en el cual  $\mu_{\text{líquido}} = \mu_{\text{gas}}$ .

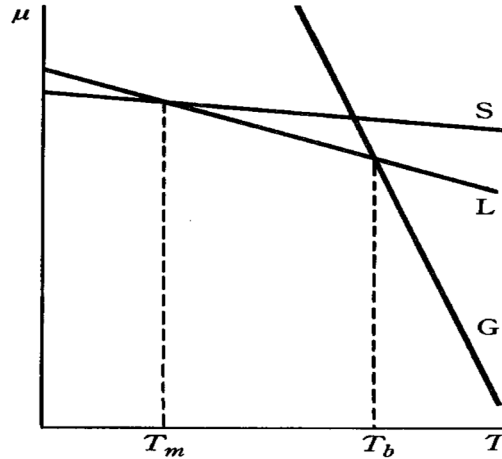


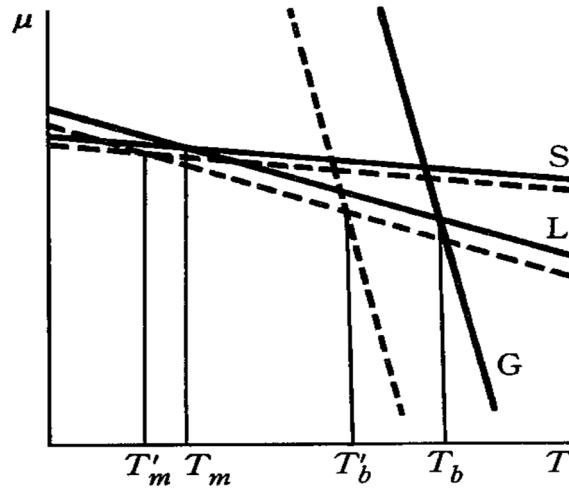
FIGURA II.3. Potencial químico contra temperatura a presión constante [9].

El eje de la temperatura está dividido en tres intervalos. Por debajo de  $T_m$ , el sólido tiene el potencial químico más bajo. Entre  $T_m$  y  $T_b$ , el líquido tiene el mínimo potencial químico. Por encima de  $T_b$ , el gas tiene el potencial químico más bajo. *La fase con el potencial químico más bajo es la fase estable* [9].

En cuanto al caso del efecto en el cambio de presión, se puede tomar la ecuación  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$ , en su forma  $d\mu = \bar{V}dP$ . Si disminuye la presión, y  $dP$  es negativa,  $\bar{V}$  siempre es positivo, por tanto,  $d\mu$  es negativo y el potencial químico disminuye proporcionalmente al volumen de la fase. Como los volúmenes molares del líquido y del sólido son muy pequeños, el valor de  $\mu$  disminuye muy poco. El volumen del gas es aproximadamente 1000 veces mayor que el del sólido o el del líquido, por eso el  $\mu$  del gas disminuye considerablemente. Las curvas a presiones menores se indican en la Figura II.4 como líneas discontinuas paralelas a las líneas originales. Se puede apreciar que las temperaturas de equilibrio (puntos de intersección) se han desplazado; el desplazamiento en la temperatura de fusión es pequeño, mientras que en la de ebullición es relativamente grande. La disminución de la temperatura de ebullición de un líquido por la disminución de la presión se ilustra claramente.

Por lo tanto, en general, un incremento de la presión externa eleva el punto de fusión y el de ebullición de una sustancia; también es válida la situación inversa, es decir, la disminución de la presión reduce tanto el punto de fusión como el de ebullición.

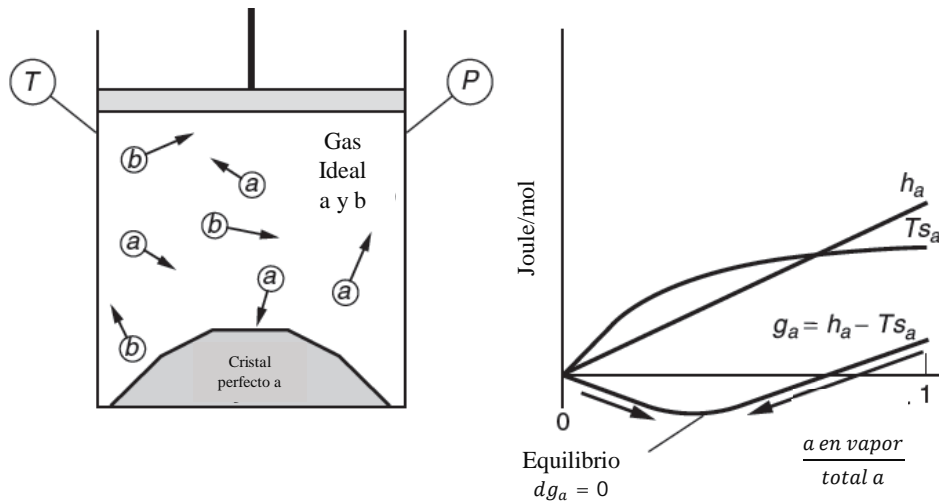
Es claro que existe alguna presión a la cual las tres curvas se intersectan a la misma temperatura. Ésta temperatura y presión definen al *punto triple*; las tres fases coexisten en equilibrio en el punto triple.



**FIGURA II.4.** Efecto de la presión en los puntos de ebullición y fusión. La línea continua indica alta presión; la línea punteada baja presión [9].

**II.7.3 EL PAPEL DE LA ENERGÍA Y LA ENTROPIA EN EL EQUILIBRIO DE FASES [24]**

Al mirar la representación de un sistema en la Figura II.5 se pueden apreciar las implicaciones del criterio expuesto anteriormente. Específicamente, la interacción entre los efectos energéticos y los efectos entrópicos en la determinación de la energía de Gibbs. La Figura II.5 muestra un sistema en el que un gas ideal y un cristal perfecto coexisten a la temperatura  $T$  y a la presión  $P$ . El sólido se compone de un puro  $a$ , mientras que el gas ideal está compuesto de tanto  $a$  y  $b$ . La especie  $b$  es no condensable y por tanto no se incorpora en la estructura del sólido.



**FIGURA II.5.** Esquema de un problema simple del equilibrio de fases, y una gráfica de algunas propiedades termodinámicas a una temperatura tal que tanto la fase sólida y vapor coexisten en el equilibrio [24].

Como se mencionó, el sistema obtiene el equilibrio en el estado en el que se minimiza la energía de Gibbs. Sin embargo, la energía de Gibbs se puede ser disminuida tanto por disminuir  $h$  o aumentar  $s$ . El lado derecho de la Figura II.5, muestra gráficos de diversas propiedades de  $a$  en este sistema contra la fracción de la especie  $a$  en el vapor. En éstas gráficas, la entalpía se relaciona con la energética del sistema.

Primero, se debe considerar la entalpía del sistema. Puesto que tenemos un gas ideal, no hay energía potencial intermolecular en la fase gas, únicamente energía cinética molecular, que es únicamente una función de la temperatura. Por otra parte, el sólido es más estable que el gas y tiene menor entalpía debido a las fuerzas de atracción entre los átomos  $a$  unidos. La entalpía en todo el sistema puede estar relacionada con la fracción de átomos en el sólido. Considérese el proceso de vaporización. Un enlace en el sólido se rompe para aumentar la fracción de  $a$  en el vapor, el sistema aumenta en energía potencial molecular en una cantidad proporcional a la entalpía de unión. Cada átomo que deja el sólido aumenta la entalpía en el sistema por la misma cantidad. Este aumento proporcional se manifiesta en una relación lineal entre la entalpía y la fracción de  $a$  en la fase vapor, como se ilustra en la Figura II.5.

Consideremos ahora a la entropía del sistema. La entropía no aumentará de forma lineal, como lo hace la entalpía. En el caso de que todo  $a$  se encuentre en el sólido y todo el vapor sea  $b$ , tenemos un sistema tan ordenado cómo es posible.

El primer átomo del sólido que se evapora causará un gran aumento de *desorden*, o más precisamente el gas será capaz de tomar muchas más configuraciones diferentes. A medida que más y más átomos se vaporizan, entran a un gas que tiene cada vez más  $a$ ; por tanto, por cada átomo adicional, el aumento adicional de la entropía es cada vez menor. Intuitivamente, podemos ver que hay mucho más aleatoriedad introducida por el primer átomo que dejó al sólido puro e ingresó en el vapor, que cuando ya hay muchos de los átomos  $a$  en la fase gaseosa.

En éste sistema, hay dos tendencias que se oponen entre sí. El cristal perfecto sin fracción de  $a$  en el vapor es el sistema de mínima energía (o entalpía), pero el gas con todo  $a$  vaporizado maximiza la entropía. Para ver el estado que el sistema obtendrá en el equilibrio, se tiene que determinar el grado en que cada efecto domina. Para ello, basta considerar la energía de Gibbs ( $g_a = h_a - Ts_a$ ) para el sistema.

El compromiso óptimo entre la entalpía mínima y máxima entropía se produce con parte del sólido y parte del vapor. En fracciones de vapor bajas, el aumento en la entropía causada por la introducción de  $a$  en la fase gas compensa el aumento de la entalpía causada por romper un enlace en el sólido. Por lo tanto, la energía de Gibbs se reduce, por lo que este proceso se producirá de forma espontánea, y el sistema tenderá a sublimar. Inversamente, con fracciones altas de vapor, el aumento en la estabilidad causada por la formación de un sólido compensa adecuadamente la disminución de la entropía asociada con la pérdida de un átomo del vapor; Así, el gas tenderá a cristalizar.

Considerando una temperatura mucho menor. Dado que la entropía es multiplicada por la temperatura, el efecto de aleatoriedad (entropía) no puede competir con la minimización de entalpía; en este caso, el estado de equilibrio ( $g$  mínima) se produce cuando existe el sistema como un sólido puro sin  $a$  en el vapor. Por lo tanto todo el vapor cristaliza. Por el contrario, a temperaturas muy altas, el efecto de la entropía domina y sólo existe la fase vapor. Este comportamiento es coherente con nuestra experiencia. Los sólidos existen a baja temperatura y a medida que aumenta la temperatura, subliman (o se funden).

La segunda ley establece que la entropía va a un máximo; sin embargo, si nuestro sistema se encontrara en un valor máximo de entropía, no existiría la fase sólida.

#### II.7.4 EL EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTE [44]

A partir del criterio de equilibrio químico, ecuación (2.130). El cambio diferencial en la energía total Gibbs se puede escribir como la suma del cambio diferencial en cada fase:

$$d(nG) = d(nG)^\alpha + d(nG)^\beta + \dots + d(nG)^\pi = 0 \quad (2.139)$$

Cuando se tiene un sistema cerrado que consiste de dos fases en equilibrio, se puede considerar que cada fase individual es un sistema abierto, es decir, libre para transferir masa al otro, por lo que la para cada fase se puede escribir:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.140)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.141)$$

En donde los superíndices  $\alpha$  y  $\beta$  identifican a cada fase y asumiendo que cada propiedad del sistema total puede expresarse por una ecuación de la forma [52]:

$$nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta \quad (2.142)$$

Por tanto, el cambio en la energía de Gibbs total del sistema de dos fases es la suma de dichas ecuaciones, obteniendo:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.143)$$

Y ya que en el equilibrio,  $T$  y  $P$  son uniformes a través de todo el sistema [14],

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.144)$$

Los cambios  $dn_i^\alpha$  y  $dn_i^\beta$  resultan de la transferencia de masa entre las fases, pero la conservación de la masa requiere que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (2.145)$$

Por lo que

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (2.146)$$

Y ya que los  $dn_i^\alpha$  son independientes y sus valores son arbitrarios, la única manera en que se cumpla la igualdad, es que el término entre paréntesis sea cero, por lo que para que eso ocurra:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.147)$$

Donde  $N$  es el número de especies presentes en el sistema; de forma análoga se puede generalizar a más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos, el resultado para  $\pi$  fases es:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.148)$$

La ecuación anterior aplica a todas las especies  $N$  en el sistema; es decir, hay  $N$  ecuaciones diferentes [43].

Puesto que  $\mu_i$  es el potencial intensivo que gobierna la transferencia de masa, se puede esperar que  $\mu_i$  tenga un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo en equilibrio con respecto a ese proceso. Gibbs demostró este criterio en 1875, usando la función  $U$  como punto de partida, prefiriéndola a  $H$ ,  $A$  o  $G$ , probablemente por la simetría de la expresión para  $dU$  en la ecuación (2.113); cada diferencial del segundo miembro es la diferencial de una magnitud extensiva, y cada coeficiente es una magnitud intensiva. Esto significa que se puede probar la uniformidad de todos los potenciales intensivos, en el equilibrio, considerando únicamente la función  $U$  [38].

## II.8 LA REGLA DE LAS FASES

Se dice que un sistema se encuentra en un cierto estado (termodinámico) cuando todas sus propiedades tienen valores específicos. Los valores de estas propiedades se denominan variables de estado [22].

El estado de un fluido puro homogéneo queda determinado cada vez que se dan valores definidos a dos propiedades termodinámicas intensivas. En contraste, cuando dos fases<sup>23</sup> están en equilibrio, el estado del sistema es determinado cuando se especifica una de dichas propiedades [44].

El número de variables independientes que debe fijarse de manera arbitraria para establecer el estado *intensivo*<sup>24</sup> de cualquier sistema, esto es, el número de grados de libertad  $F$  del sistema, está dado por la célebre *regla de las fases* de J. Willard Gibbs, quien la dedujo en 1875 a partir de consideraciones puramente teóricas.

Las variables de la regla de las fases son propiedades intensivas, independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. Por tanto, la regla de las fases proporciona la misma información para un sistema grande que para uno pequeño, así como para cantidades relativas distintas entre las fases presentes.

Por otra parte, las únicas composiciones que son variables de la regla de las fases son las de cada fase. Las composiciones globales o totales no son variables de la regla de las fases cuando existe más de una fase.

<sup>23</sup> Una *fase* es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un cristal sólido son ejemplos de fases. Una fase no necesita ser continua, se puede tener una fase dispersa distribuida a lo largo de una fase continua. En la frontera entre fases siempre ocurre un cambio abrupto en las propiedades. Si bien puede darse la coexistencia entre fases, para poder aplicar la regla de las fases es necesario que éstas se encuentren en equilibrio [52].

<sup>24</sup> El estado *intensivo* de un sistema en el equilibrio queda establecido cuando se fijan la temperatura, la presión y las composiciones de todas sus fases. Por tanto, éstas son las variables de la regla de las fases, pero no todas ellas son independientes [44].



La regla de las fases para sistemas sin reacción establece que el número de variables que se fijan en forma independiente en un sistema en equilibrio es la diferencia entre el número total de variables que caracterizan el estado termodinámico del sistema y el número de ecuaciones independientes que se escriben al relacionar las variables [44].

El estado termodinámico de un sistema  $PVT$  con  $N$  especies químicas y  $\pi$  fases en equilibrio se caracteriza por las variables intensivas, temperatura  $T$ , presión  $P$  y  $N - 1$  fracciones mol para cada fase [44]. Y debido a la condición de equilibrio para el transporte de materia entre fases, así como el equilibrio químico entre las fases, requiere que el valor del potencial químico  $\mu_i$  para cada componente  $i$  sea igual en cada fase a  $T$  y  $P$  constantes, es decir [26]:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^\pi \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^\pi \\ \mu_3^\alpha &= \mu_3^\beta = \mu_3^\gamma = \dots = \mu_3^\pi \\ \vdots &= \vdots = \vdots = \dots = \vdots \\ \mu_N^\alpha &= \mu_N^\beta = \mu_N^\gamma = \dots = \mu_N^\pi \end{aligned} \right\} \quad (2.149)$$

En cualquier fase que contenga  $N$  componentes, la composición se especifica totalmente por  $(N - 1)$  términos de concentración si estos se expresan en *fracciones molares* o en *porcentaje en peso*, y esto es porque el ultimo termino se determina automáticamente a partir de la fracción molar restante o el porcentaje peso restante. Así, para un sistema con  $\pi$  fases, se requieren  $(N - 1)(\pi)$  términos de concentración para definir totalmente la composición, y se requieren dos términos adicionales para la temperatura y la presión del sistema. Por lo que, se necesitan  $[(N - 1)(\pi) + 2]$  términos, pero de acuerdo al sistema de ecuaciones anterior, se ve que cada línea contiene  $(\pi - 1)$  ecuaciones independientes que especifican el estado del sistema. Cada signo de igualdad es una condición impuesta al sistema, la cual reduce por uno el número de datos necesarios. Como hay  $N(\pi - 1)$  de estas expresiones que definen  $N(\pi - 1)$  variables independientes, el número total de variables por definir (o sea, el número de grados de libertad) es [26]:

$$F = [2 + (N - 1)(\pi)] - [(\pi - 1)(N)] \quad (2.150)$$

Al simplificarla se obtiene:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.151)$$

El número mínimo de grados de libertad para cualquier sistema es cero, es decir  $F = 0$ , cuyo sistema se denomina *invariante*, y la regla se transforma en  $\pi = 2 + N$ ; es cuando el valor de  $\pi$  se convierte en el número máximo de fases que tienden a coexistir en equilibrio para un sistema que contiene  $N$  especies químicas. Un ejemplo característico es un punto triple, es decir solo existe una especie química,  $N = 1$ , y  $\pi = 3$ , como en el caso del agua, donde el líquido, el vapor y la forma común de hielo existen juntos en equilibrio (0.01 °C y 0.0061 bar); cualquier cambio en las condiciones provocara que desaparezca al menos una de estas fases [44].

## II.9 FUGACIDAD

El potencial químico proporciona el criterio fundamental para el equilibrio de fases, (también cierto para el equilibrio de reacciones químicas) pero presenta características que desalientan su uso. La energía de Gibbs, y por tanto  $\mu_i$ , se define en relación con la energía interna y la entropía, ambas cantidades primitivas para las cuales los valores absolutos son desconocidos y por tanto no existen valores absolutos para  $\mu_i$ .

La aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción de un concepto por el fisicoquímico estadounidense Gilbert Newton Lewis (1875 – 1946), la *fugacidad termodinámica o fugacidad generalizada* (del latín *fugare*, que significa volar) a la que asignó el símbolo  $f$ ; una cantidad que toma el papel de  $\mu_i$  pero sin exhibir sus características menos convenientes.

Debe recordarse que para sustancias puras

$$\frac{G}{n} = \bar{G} \text{ (energía molar de Gibbs)} = \mu \text{ (potencial químico)} \quad (2.152)$$

De una de las relaciones fundamentales, ecuación (2.43) en su forma molar

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (2.153)$$

A cambio isotérmico, y poniéndola en términos del potencial químico

$$d\mu = \bar{V}dP \quad (2.154)$$

Para gases ideales se sabe que

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} \quad (2.155)$$

Al sustituir en la ecuación (2.154)

$$d\mu = RT \frac{dP}{P} \quad (2.156)$$

Sin embargo,

$$\int \frac{dP}{P} = \ln P \quad (2.157)$$

Y al diferenciar ambos miembros de la expresión anterior

$$d \int \frac{dP}{P} = d \ln P \quad (2.158)$$

Donde la diferencial y la integral se anulan para obtener la siguiente identidad

$$\frac{dP}{P} = d \ln P \quad (2.159)$$

Al sustituirla en la ecuación (2.156)

$$d\mu = RT d \ln P \quad (2.160)$$

Sin embargo, la ecuación anterior, es válida únicamente para gases ideales, que gracias a la función de fugacidad, se puede generar una expresión general para  $d\mu$  para cualquier sistema, es decir, para un gas real, con la ecuación de estado  $P\bar{V} = ZRT$ , la ecuación (2.154) se transforma en:

$$d\mu = ZRT \frac{dP}{P} = ZRT d \ln P \quad (2.161)$$

Es decir:

$$d\mu = RT d \ln f \quad (2.162)$$

De las ecuaciones (2.161) y (2.162) se puede establecer la relación existente entre la fugacidad, el factor de compresibilidad y la presión del sistema:

$$Z = \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln P} \right)_T \quad (2.163)$$

Lewis definió la fugacidad, escribiendo para el cambio isoterma de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (2.164)$$

Aunque tanto  $\mu_i^\circ$  como  $f_i^\circ$  son arbitrarios, no se pueden escoger los dos independientemente; cuando se escoge uno, el otro queda fijado.

El gas ideal no es sólo un caso límite conveniente en termodinámica, sino que, además, es un modelo físico bien desarrollado basado en la teoría cinética de la materia. El concepto de fugacidad, por consiguiente, ayuda a llevar a cabo la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares; si la fugacidad es una *presión corregida*, estas correcciones son debidas a la no idealidad que puede ser interpretada con consideraciones moleculares. La relación entre la fugacidad y el potencial químico proporciona una ayuda conceptual al hacer la traslación desde las variables termodinámicas a las variables físicas [38].

Puede notarse que para gases ideales, la integración de la ecuación (2.160) entre dos estados arbitrarios

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.165)$$

Sin embargo, si al estado 1 se le sustituye por un estado de referencia (un estado estándar) con  $P_1 = P^\circ = 1 \text{ bar}$  y  $\mu_1 = \mu^\circ$  (un potencial químico de estado estándar del sistema a la temperatura de interés) y al estado 2 por un estado cualquiera de interés, se obtiene

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (2.166)$$

En el caso de un gas real, a baja presión, el gas se comporta de manera ideal y la fugacidad es igual a la presión, pero si aumenta la presión ocurre una desviación. Como se aprecia en la Figura II.6, la fugacidad de un gas ideal es 1 bar cuando la presión es 1 bar.

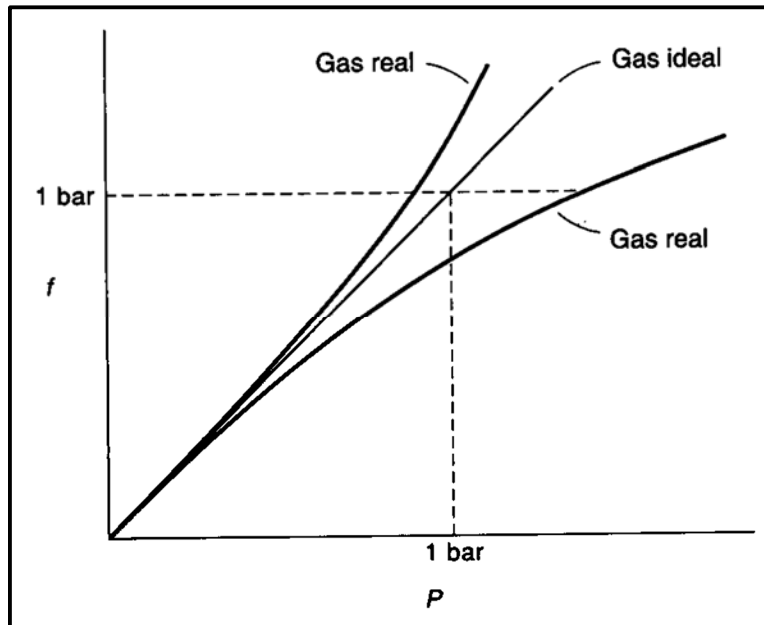
El estado estándar de la fugacidad de un gas real se define como el estado en el cual la fugacidad sería 1 bar si el gas se comportara de forma ideal, desde presiones bajas, hasta la presión de 1 bar [11].

Es decir,

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P \quad (2.167)$$

Sustituyendo para el caso de un gas real puro.

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right) \quad (2.168)$$



**FIGURA II.6** Fugacidad ( $f$ ) contra presión ( $P$ ) en los casos de gases reales e ideales. El estado estándar es el gas a una presión de 1 bar en un estado hipotético en el que muestra comportamiento de gas ideal [11].

La fugacidad de un gas real, depende de la presión y la temperatura, y cuyas unidades corresponden a las de la presión [44].

La función fugacidad puede definir el equilibrio de fases y el equilibrio químico. Para un gas ideal, la fugacidad de una especie en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial [13].

Para una mezcla de gases, la ecuación (2.162) se transforma en:

$$d\mu_i = RT \, d \ln f_i \quad (2.169)$$

Para el  $i$  – ésimo componente; y la fugacidad total está dada por:

$$f = \sum f_i \quad (2.170)$$

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para el componente  $i$  de una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial  $y_i P$ .

Puesto que todos los sistemas a muy bajas presiones, ya sean de un solo componente o mezclas, se acercan al comportamiento de gas ideal, la definición de fugacidad se completa con el límite [38].

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad (2.171)$$

Donde  $\hat{f}_i$  representa la fugacidad de las especies  $i$  en la mezcla, y no una propiedad parcial, y  $y_i$  es la fracción mol de las especies  $i$  en la fase gas.  $\hat{f}_i$  depende de la composición, de la temperatura y de la presión [13].

## II.10 ECUACIONES DE ESTADO [38]

La relación matemática entre el volumen, la presión, la temperatura y la composición se denomina *ecuación de estado*, y la mayor parte de las ecuaciones de estado son explícitas en la presión.

Para calcular, con fiabilidad, las fugacidades de una mezcla gaseosa es conveniente usar una ecuación de estado cuyos parámetros tengan significado físico, es decir, con parámetros que puedan relacionarse directamente con las fuerzas intermoleculares.

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado, y cada año aparecen algunas nuevas en la literatura, pero la mayor parte de ellas son total o parcialmente empíricas. Todas las ecuaciones de estado empíricas se basan en suposiciones más o menos arbitrarias, que no son de validez general.

Por sí misma, una ecuación de estado *PVT* adecuada puede ser utilizada para evaluar muchas propiedades importantes de las sustancias puras y de mezclas, incluyendo las siguientes:

1. Densidades de las fases líquida y vapor.
2. Presión de vapor.
3. Las relaciones de equilibrio líquido – vapor.
4. Desviación de entalpía de la idealidad.
5. Desviación de la entropía de la idealidad.

En la actualidad no existe una ecuación de estado que sea igualmente adecuada para el cálculo de todas estas propiedades en una gran variedad de sustancias, pero muchos resultados útiles de alcance limitado se han logrado.

La historia de las relaciones cuantitativas entre presión, volumen y temperatura comenzó con los experimentos de Boyle con el aire (1662), de los que dedujo que a una temperatura dada el volumen de un gas es inversamente proporcional a su presión, o que  $PV = \text{Constante}$ . El efecto de la temperatura fue cuantificado por Charles y por Gay-Lussac (1802), quien encontró la relación lineal  $V = V_0(1 + kT)$ . Estos dos resultados fueron combinados por Clapeyron (1834) en el primer enunciado de la ley de los gases ideales como  $PV = R(T + 267)$ . Posteriormente se demostró que el número debía ser 273.2 cuando la temperatura se encuentra en °C.

Desde el principio se pudo percatar que la ley del gas ideal a menudo es sólo una aproximación del comportamiento real. Las desviaciones fueron atribuidas a los volúmenes finitos ocupados por las propias moléculas y a sus fuerzas de repulsión y atracción entre las mismas. Ambos factores fueron tomados en cuenta de forma cuantitativa por van der Waals (1873) en una ecuación que es la base de muchas relaciones *PVT* actualmente aceptadas. En un sentido cualitativo esta ecuación predice la coexistencia de fases líquida y vapor y el estado crítico. Un gran logro de este trabajo es el principio de estados correspondientes.

Previo al trabajo de van der Waals, se propusieron cientos de ecuaciones que representan el comportamiento *PVT* de los gases. Los estudios continuos sobre las fuerzas entre las moléculas llevaron a Ursell (1927) a la derivación mecánica-estadística de la ecuación virial de estado, la cual en realidad había sido propuesta mucho antes sobre una base puramente empírica por Thiesen (1885) y desarrollada intensamente por Onnes (1901).

Se han hecho decenas de modificaciones de la ecuación de van der Waals. Una de gran éxito es debida a Redlich y Kwong (1949) y de las más recientes, la de Soave (1972) y la de Peng-Robinson (1976). Estas son ecuaciones cúbicas cuyos parámetros son básicamente expresables en términos de propiedades críticas pero incluyen modificaciones para la temperatura y otras propiedades, como la compresibilidad crítica o el factor acéntrico.

La mayoría de las modificaciones de estas ecuaciones han sido empíricas y arbitrarias, con parámetros que son ajustables para adaptarse a ciertos tipos de datos experimentales, tales como las presiones de vapor, densidades o entalpías. Recientemente, sin embargo, algunas teorías mecánicas estadísticas han aplicado a la mejora de ecuaciones cúbicas de estado [49].

El conocimiento del comportamiento de los líquidos es menos cuantitativo que el de los gases, sin embargo, se está haciendo mucho trabajo, tanto teórico como correlativo, a lo largo de estas líneas. Muchas ecuaciones de estado, sobre todo la compleja BWR (1940) y la más simple Peng – Robinson (1976) y Hanmens – Knapp (1980), también se han diseñado para una buena representación de las densidades de líquidos. Un logro particularmente notable ha sido la predicción del comportamiento de mezclas líquidas no ideales en términos de sus estructuras moleculares por los métodos ASOG y UNIFAC.

Las ecuaciones de estado siguen teniendo un campo activo de investigación, principalmente en tres áreas:

1. Ecuaciones de alta precisión con muchas constantes para las sustancias puras o mezclas importantes tales como el aire, el agua, el amoníaco, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros y fluidos criogénicos.
2. Ecuaciones complejas o algoritmos informáticos para mezclas encontradas en las industrias del gas natural y del petróleo.
3. Ecuaciones más simples, como las cúbicas, que pueden ser adaptadas para hacer los cálculos repetidos del equilibrio de fases y funciones de desviación para el diseño del proceso de separación multietapas de mezclas, sin imponer exigencias extremas en términos computacionales.

Algunas ecuaciones son mejores para el comportamiento *PVT*, otras para equilibrio de fases, y algunas otras para las desviaciones de la entalpía o la entropía. Existe poca esperanza de que algún día sea descubierta una ecuación universal de estado de complejidad moderada.

El aumentar el número de constantes en las ecuaciones de estado tiene a menudo, pero no siempre, a ampliar su cobertura. Hay casos en que una ecuación de dos parámetros es superior a algunas que utilizan ocho o más parámetros; esto no se puede generalizar, ya que, algunas ecuaciones multiparámetros hoy en día se utilizan ampliamente, en particular desde que las computadoras las han hecho manejables.

Se pueden reconocer cuatro tipos principales de ecuaciones de estado [49]:

1. Ecuaciones que son específicas para sustancias individuales, tales como el agua, o mezclas definidas, tales como el aire. Ya que se requiere una gran precisión sobre una amplia gama de condiciones, las ecuaciones tienen muchas constantes.
2. Ecuaciones de una forma particular con diferentes coeficientes numéricos; para diferentes sustancias. Por lo general, las reglas de mezclado para los compuestos puros amplían el uso de las ecuaciones a mezclas.
3. Ecuaciones con parámetros universales que se evalúan en términos de propiedades fácilmente conocidas de sustancias puras.
4. Ecuaciones de los dos tipos anteriores aplicadas a mezclas e incorporando parámetros de interacción binaria obtenidos a partir de datos experimentales sobre mezclas binarias.

### II.10.1 ESTADOS CORRESPONDIENTES [14]

Los gases reales difieren entre sí, principalmente en el valor del volumen molecular y en la profundidad del potencial atractivo. Debido a que las moléculas que tienen una interacción atractiva más fuerte existen como líquidos a elevadas temperaturas, se podría pensar que la temperatura crítica es una medida de la profundidad del potencial atractivo. Similarmente, se podría pensar que el volumen crítico es una medida del volumen molecular. Si es así, los diferentes gases se comportarían de forma similar si  $T$ ,  $V$  y  $P$  se miden relativos a sus valores críticos.

Estas consideraciones sugieren la siguiente hipótesis. *Diferentes gases tienen la misma ecuación de estado si cada gas se describe mediante las variables reducidas adimensionales*

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c}, \quad y \quad V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}} \quad (2.172)$$

Si dos gases tienen los mismos valores de  $T_r$ ,  $P_r$  y  $V_{mr}$ , están en estados correspondientes.

Cuando van der Waals escribió su ecuación de estado en términos de propiedades reducidas,

$$\left( P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r \quad (2.173)$$

Hizo la primera declaración del principio de estados correspondientes (PCS): Sustancias a presiones y temperaturas reducidas iguales, poseen volúmenes reducidos iguales [49].

Guggenheim observó que si las propiedades de una cierta clase de fluidos son graficados en términos de variables reducidas, los datos pueden caer dentro de una curva única, independiente de la identidad del fluido. Esto se puede apreciar en las gráficas de la Figura II.7.

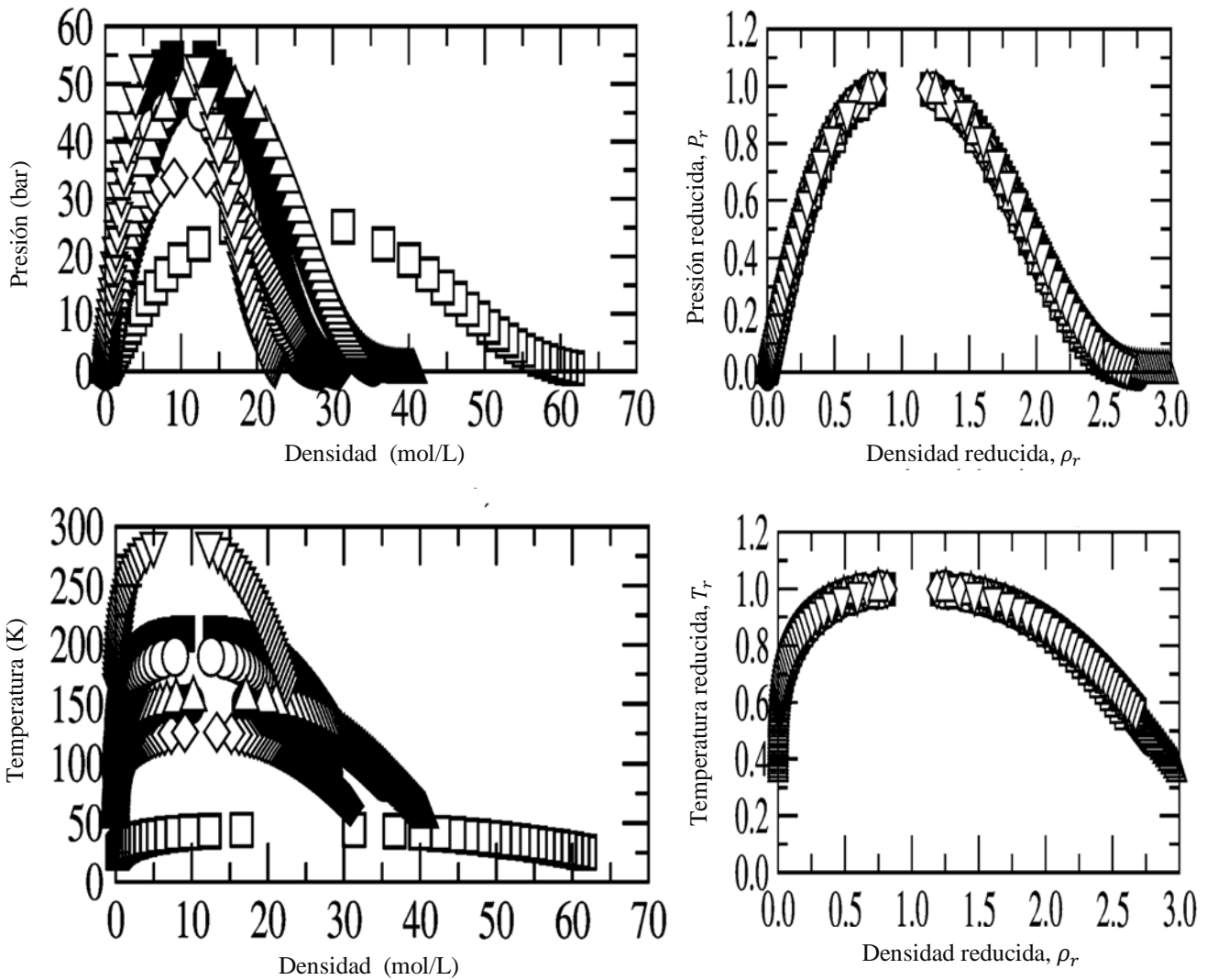
Esta observación implica que las propiedades termodinámicas de todos los materiales están dadas por una función única, *universal*, independiente de la identidad del material. Por ejemplo, al definir el factor de compresibilidad  $Z$  como:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.174)$$

El principio de estados correspondientes implica que

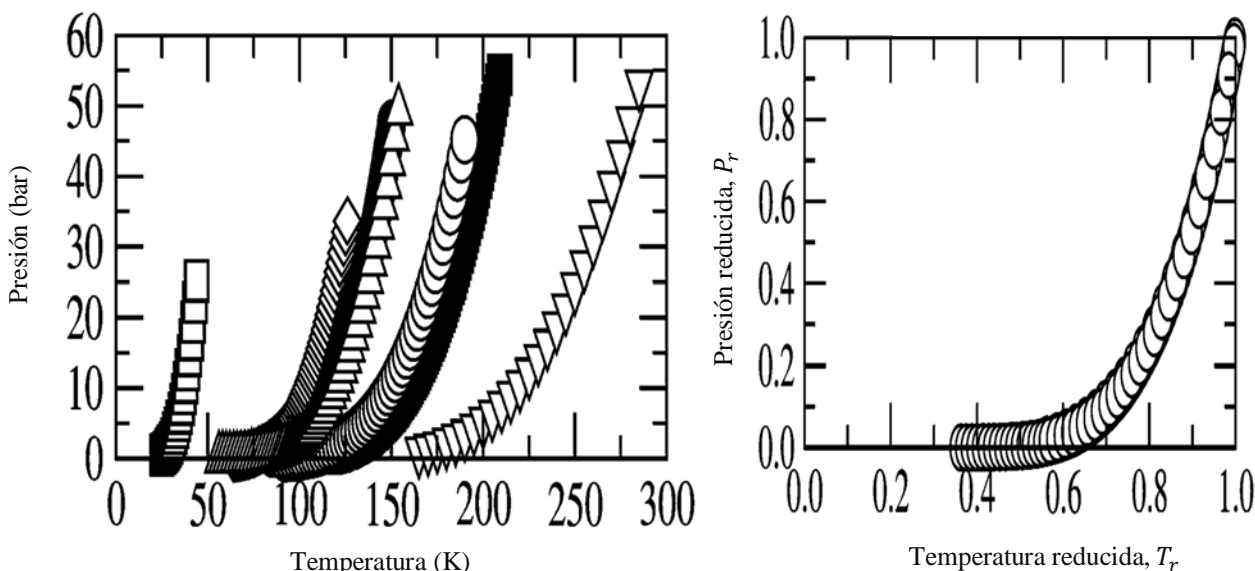
$$Z = Z(T_r, P_r) \quad (2.175)$$

Guggenheim observó que este principio en realidad se ajusta muy bien para muchos fluidos simples, fluidos compuestos de moléculas que son aproximadamente esféricas. Sin embargo, en general, este principio no se ajusta a cualquier fluido arbitrario en particular [27].



**FIGURA II.7.** Curvas de coexistencia líquido – vapor para el neón (cuadrados sin relleno), el argón (círculos rellenos), el kriptón (cuadrados rellenos), el xenón (triángulos hacia abajo sin relleno), el metano (círculos sin relleno), el nitrógeno (rombos sin relleno) y el oxígeno (triángulos hacia arriba sin relleno) [27].





**FIGURA II.7 (continuación).** Curvas de coexistencia líquido – vapor para el neón (cuadrados sin relleno), el argón (círculos rellenos), el kriptón (cuadrados rellenos), el xenón (triángulos hacia abajo sin relleno), el metano (círculos sin relleno), el nitrógeno (rombos sin relleno) y el oxígeno (triángulos hacia arriba sin relleno) [27].

### II.11 EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR Y EQUILIBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO [49]

La coexistencia de fases de vapor y líquido se produce con tanta frecuencia y es de enorme importancia que los equilibrios de este tipo sean intensamente estudiados, y quizás, sean los mejor entendidos.

Su estudio implica encontrar el estado de equilibrio entre las fases líquida y de vapor cuando se especifican las condiciones o propiedades particulares. Las propiedades en cuestión pueden ser las composiciones y cantidades relativas de las fases, la temperatura, la presión, la entalpía, la entropía, o alguna otra propiedad termodinámica. El equilibrio se expresa en general, en términos de fugacidad y coeficientes de actividad.

El número posible de mezclas líquidas y en vapor dentro de los procesos tecnológicos es enorme, y no es razonable esperar que una fracción significativa de datos experimentales líquido – vapor o líquido – líquido estarán disponibles. Además, el obtener buenos datos experimentales requiere de una apreciable habilidad experimental, experiencia y paciencia. Por tanto, es una necesidad económica el considerar técnicas para el cálculo de equilibrios de fase para mezclas multicomponentes a partir de pocos datos experimentales.

El equilibrio líquido – vapor y el líquido – líquido dependen de la naturaleza de los componentes presentes, de sus concentraciones en ambas fases, y de la temperatura y presión del sistema.

En el equilibrio líquido – vapor, si la composición de una fase está dada, existen básicamente cuatro tipos de problemas, caracterizados por aquellas variables que son especificadas y aquellas que deben ser calculadas. Establezcamos  $x_i$  como la fracción mol del componente  $i$  en la fase líquida y a  $y_i$  como la fracción mol del componente  $i$  en la fase vapor.

Para una mezcla que contiene  $N$  componentes, los cuatro tipos de problemas se pueden organizar de la siguiente forma:

<i>DADOS</i>	<i>ENCONTRAR</i>
$P, x_1, x_2, \dots, x_N$	$T, y_1, y_2, \dots, y_N$
$T, x_1, x_2, \dots, x_N$	$P, y_1, y_2, \dots, y_N$
$T, y_1, y_2, \dots, y_N$	$P, x_1, x_2, \dots, x_N$
$P, y_1, y_2, \dots, y_N$	$T, x_1, x_2, \dots, x_N$

En cada uno de estos problemas, hay  $N$  incógnitas; y la temperatura o la presión es desconocida y existen  $N - 1$  fracciones desconocidas.

Para el equilibrio líquido – vapor, las ecuaciones de equilibrio que se deben satisfacer son de la forma

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.176)$$

Donde  $f_i^V$  es la fugacidad del componente  $i$  en la fase vapor y  $f_i^L$  es la fugacidad en la fase líquida. Hay  $N$  ecuaciones de la forma de la ecuación anterior. La fugacidad  $f_i^V$  es una función de  $T, P, y_1, y_2, \dots, y_N$  y la fugacidad  $f_i^L$  es una función de  $T, P, x_1, x_2, \dots, x_N$ . Una vez que estas funciones se establecen, el problema, en principio, está resuelto. La solución de estas  $N$  ecuaciones simultáneas, sin embargo, requiere cálculos iterativos tediosos, los cuales pueden efectuarse únicamente mediante computadoras [37].

En el equilibrio líquido – líquido, las ecuaciones de equilibrio que se deben satisfacer son de la forma:

$$f_i' = f_i'' \quad (2.177)$$

Donde  $f_i'$ , la fugacidad del componente  $i$  en la fase  $'$ , es una función de  $T, P, x_1', x_2', \dots, x_N'$ , y  $f_i''$ , la fugacidad del componente  $i$  en la fase  $''$ , es una función de  $T, P, x_1'', x_2'', \dots, x_N''$ . De igual forma al equilibrio líquido – vapor, existen  $N$  ecuaciones de la forma de la ecuación anterior, y una vez establecidas estas funciones el problema está en principio, resuelto. Sin embargo, para los equilibrios líquido – líquido multicomponente, los problemas son más severos que los encontrados en el equilibrio líquido – vapor multicomponente.

Físicamente, es conveniente considerar a la fugacidad como una presión termodinámica, ya que en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En las mezclas reales, la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial, corregida para un comportamiento no ideal [37].

### II.11.1 COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y DE ACTIVIDAD

A partir de la misma relación fundamental ocupada para introducir a la fugacidad, se puede deducir una expresión general para un proceso a temperatura constante en términos del potencial químico

$$d\mu = \bar{V}dP \quad (2.154)$$

Que para el caso de un gas ideal puede expresarse como

$$d\mu^{id} = \bar{V}^{id}dP \quad (2.178)$$

Al restar de la expresión general, la del gas ideal e integrar entre una presión muy baja  $P^*$  y una presión de interés  $P$ , se tiene

$$\int_{P^*}^P d(\mu - \mu^{id}) = \int_{P^*}^P (\bar{V} - \bar{V}^{id})dP \quad (2.179)$$

Al evaluar el primer miembro

$$(\mu - \mu^{id})|_P - (\mu^* - \mu^{*id})|_{P^*} = \int_{P^*}^P (\bar{V} - \bar{V}^{id})dP \quad (2.180)$$

Pero como la presión  $P^*$  es muy baja, es decir,  $P^* \rightarrow 0$ , por tanto  $\mu^* = \mu^{*id}$ , y se obtiene

$$(\mu - \mu^{id})|_P = \int_{P^*}^P (\bar{V} - \bar{V}^{id})dP \quad (2.181)$$

Al sustituir las expresiones que permiten definir el potencial químico de un gas ideal y de un gas real, y tomando el caso limite en el que  $P = 0$ ,

$$\left[ \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right) \right] - \left[ \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right] = \int_0^P (\bar{V} - \bar{V}^{id})dP \quad (2.182)$$

Que al reorganizar, se obtiene

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \left(\frac{1}{RT}\right) \int_0^P (\bar{V} - \bar{V}^{id})dP \quad (2.183)$$

Donde el cociente  $\left(\frac{f}{P}\right)$  representa la variación del comportamiento de la fugacidad de un gas real, respecto de la presión de un gas ideal, y es conocido como *coeficiente de fugacidad*, representado por el símbolo  $\phi$ <sup>25</sup>.

Y de acuerdo a la definición del factor de compresibilidad  $Z$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (2.174)$$

<sup>25</sup> Sí  $\phi < 1$ , indica que las fuerzas intermoleculares de atracción son las dominantes. Por el contrario, sí  $\phi > 1$ , significa que las fuerzas intermoleculares de repulsión son las dominantes [11].

Junto con la ley del gas ideal, la ecuación general para calcular  $\phi$  y  $f$  de un gas real queda como

$$\ln \phi = \left(\frac{1}{RT}\right) \int_0^P \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (2.184)$$

Al simplificar

$$\ln \phi = \left(\frac{1}{RT}\right) \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (2.185)$$

La ecuación anterior puede ser combinada con alguna ecuación de estado para deducir las ecuaciones correspondientes para calcular  $\phi$  y  $f$ .

Por ejemplo, con la ecuación de Soave – Redlich – Kwong (SRK) se tiene

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{\bar{V}} \right) \right] - \frac{a \alpha}{b R T} \ln \left( 1 + \frac{b}{\bar{V}} \right) \quad (2.186)$$

O bien

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.187)$$

Algunas de las ecuaciones de estado que son adecuadas bajo ciertas condiciones para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de ambas fases son la de Soave, la de Peng – Robinson, BWR, y la de Plöcker – Lee – Kesler [49].

Los dos coeficientes de fugacidad parciales individuales que se encuentran a partir de la ecuación de Soave [16],

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{\bar{V}} \right) \right] + \frac{b_i}{b} (Z - 1) + \frac{a \alpha}{b R T} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2\sqrt{(a \alpha)_i}}{\sqrt{a \alpha}} \right] \ln \left( 1 + \frac{b}{\bar{V}} \right) \quad (2.188)$$

Para que la fugacidad tenga utilidad práctica, debe existir una expresión que relacione las cantidades experimentalmente accesibles ( $x, y, T$  y  $P$ ). La expresión deseada se logra mediante dos funciones auxiliares; la primera de ellas, es el ya definido coeficiente de fugacidad  $\phi$ , el cual relaciona la fugacidad de la fase vapor  $f_i^V$  con la fracción mol  $y_i$  y con la presión total  $P$ . Y es definido como [37]:

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i * P} \quad (2.189)$$

La segunda función auxiliar es el coeficiente de actividad  $\gamma$ , el cual relaciona la fugacidad de la fase líquida  $f_i^L$  con la fracción mol  $x_i$  y con la fugacidad de estado estándar  $f_i^{\circ L}$ . Y es definido como:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i * f_i^{\circ L}} \quad (2.190)$$

Por tanto, la ecuación de equilibrio para cualquier componente  $i$ , cumple la siguiente expresión:

$$\phi_i * y_i * P = x_i * f_i^{\circ L} * \gamma_i \quad (2.191)$$

La expresión anterior es la ecuación clave para los cálculos de equilibrio liquido-vapor multicomponente. De forma análoga, la ecuación clave para los cálculos del equilibrio liquido-liquido multicomponente es:

$$(\gamma_i * x_i)' = (\gamma_i * x_i)'' \quad (2.192)$$

Existe una relación rigurosa entre la fugacidad de un componente en una fase vapor y las propiedades volumétricas de dicha fase; estas propiedades son expresadas convenientemente en la forma de una ecuación de estado. Hay dos tipos comunes de ecuaciones de estado: en la primera, el volumen como una función de la temperatura, la presión, y el número de moles (explícita en el volumen) mientras que el otro tipo expresa a la presión como una función de la temperatura, volumen, y el número de moles (explícita en la presión).

La última forma es más común pero, ya que la presión (más que el volumen), es una variable independiente preferida, resulta más conveniente, siempre que sea posible, utilizar una ecuación de estado explícita en el volumen.

Como se indica en la expresión que define al coeficiente de actividad, este queda completamente definido únicamente si la fugacidad de estado estándar  $f_i^{\circ L}$ , está claramente especificada. La definición de  $f_i^{\circ L}$ , sin embargo, es arbitraria y estipulada únicamente por conveniencia. Es necesario que  $f_i^{\circ L}$  sea la fugacidad del componente i, a la misma temperatura de la disolución, a una composición establecida, y a una presión especificada; las últimas dos variables, sin embargo, pueden ser elegidas a voluntad.

La presión a la cual las fugacidades de estado estándar son convenientemente evaluadas, son sugeridas mediante consideraciones basadas en la ecuación de Gibbs – Dühem, la cual dice que a temperatura y presión constante:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.193)$$

La ecuación anterior se satisface mediante varias formas algebraicas simples que relacionan el  $\ln \gamma$  con  $x$ ; ejemplos bien conocidos son las ecuaciones de Margules y de van Laar, y más recientemente la ecuación UNIFAC, aunque existen muchas otras [37].

Cualquier caso de equilibrio entre las fases requiere la igualdad de T, P y las fugacidades parciales de los componentes individuales a lo largo de todo el sistema, es decir [49]:

$$T_{(1)} = T_{(2)} = \dots = T_{(j)} \quad \text{para todas las fases } (j) \quad (2.194)$$

$$P_{(1)} = P_{(2)} = \dots = P_{(j)} \quad \text{para todas las fases} \quad (2.195)$$

$$\hat{f}_{i(1)} = \hat{f}_{i(2)} = \dots = \hat{f}_{i(j)} \quad \text{para todas las fases} \quad (2.196)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n \text{ componentes})$$

## II.12 REGLAS DE MEZCLADO

Tienen el propósito de representar una propiedad de una mezcla en términos de la composición y las propiedades de la mezcla pura, siendo las interacciones binarias, las que tienen el mayor impacto en el comportamiento de la mezcla. La justificación extendida para la elaboración de las reglas de mezclado depende, por supuesto, de la precisión que se necesite [16]. Un ejemplo de reglas de mezclado, son las reglas lineales de los parámetros de covolumen  $b$ , y el de energía  $a$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (2.197) \quad y \quad b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2.198)$$

A diferencia de las reglas de mezclado, las reglas de combinación se ocupan para estimar parámetros binarios relativos a interacciones distintas, por ejemplo la regla de Lorentz [86]:

$$b_{ij} = \frac{1}{8} \left( b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3} \right)^3 \quad (2.199)$$

En relación con las ecuaciones de estado, el interés principal está en las reglas para propiedades pseudocríticas, y en aquellas que son ocupadas para la evaluación directa de los parámetros [49].

Marie – José Huron y Jean Vidal en 1979 introdujeron de forma original reglas de mezclado basadas en la energía de Gibbs de exceso, en las ecuaciones de estado, al formalmente igualar la energía de Gibbs de exceso de la ecuación de estado a una presión infinita con una expresión preescrita independientemente para la energía de Gibbs de exceso  $g^{E*}$  [54].

Su procedimiento produjo la siguiente regla de mezclado para el parámetro  $a$  [54]:

$$\left( \frac{a}{bRT} \right)_{mezcla} = \sum_{i=1}^c \left( \frac{a_{ii}}{b_{ii}RT} \right) - \frac{1}{\ln 2} \frac{g^{E*}}{RT} \quad (2.200)$$

$$\alpha_{mezcla} = \left( \frac{a}{bRT} \right)_{mezcla} \quad (2.201)$$

El método de Huron – Vidal para derivar reglas de mezclado para ecuaciones de estado a partir de los modelos de energía de Gibbs de exceso tiene en cuenta las siguientes suposiciones [75] [62]:

- Que una energía de Gibbs de exceso calculada a partir de una ecuación de estado a presión infinita es igual a una energía de Gibbs de exceso calculada a partir de un modelo de coeficiente de actividad de fase líquida.

$$g^E|_{Ec.Estado} = g^E|_{Modelo\ de\ g} \quad \text{a presión infinita [58].}$$

- Que el parámetro de volumen de van der Waals (covolumen)  $b$  es igual al volumen molar  $v$  a una presión infinita en la mezcla y  $v_i = b_i$  en los fluidos puros antes del mezclado.

$$V = b \quad \text{a presión infinita [58].}$$

- Y que el volumen de exceso es cero [64].

$$V^E = 0 \quad [58]$$

El modelo resultante era capaz de correlacionar altas temperaturas de equilibrio de fases pero no podía utilizar directamente las tablas de parámetros para los modelos de  $g^E$  existentes, correlacionados a partir de datos de baja temperatura [72].

El método de Huron – Vidal es tortuoso ya que, aunque miles de conjuntos de datos de baja presión han sido correlacionados mediante modelos de coeficientes de actividad, estas correlaciones aplican a fluidos a presiones bajas de estado estándar, no a presiones infinitas, y no pueden ser ocupadas directamente en sus expresiones de presión infinita. Su enfoque es calcular el cambio de energía libre en el mezclado de fluidos a presión infinita al igualar un modelo de energía de Gibbs de exceso a partir de una ecuación de estado a presión infinita con un modelo de energía de Gibbs de exceso a partir de un modelo de coeficiente de actividad a presión moderada. Sin embargo, la validez de la ecuación de estado a presión infinita no está asegurada [62].

Michael J. Michelsen en 1990 repitió el procedimiento de igualación de Hurón – Vidal, utilizando una presión de referencia de cero. El resultado dio la siguiente regla de mezclado implícita.

$$q(\alpha) = - \sum_{i=1}^c z_i q(\alpha_{ii}) + \frac{g^{E*}}{RT} + \sum_{i=1}^c z_i \ln\left(\frac{b}{b_{ii}}\right) \quad (2.202)$$

Donde la función  $q(\alpha)$  esta dada por:

$$q(\alpha) = -1 - \ln(u - 1) - \alpha \ln\left(\frac{u + 1}{u}\right) \quad (2.203)$$

Con

$$u = \left(\frac{v}{b}\right)_{p=0} = \frac{1}{2} \left( (\alpha - 1) - \sqrt{\alpha^2 - 6\alpha + 1} \right) \quad (2.204)$$

La ecuación (2.202) no puede ser utilizada para la evaluación del parámetro  $\alpha$  bajo todas las condiciones, ya que la función  $q(\alpha)$  está definida únicamente para  $\alpha > 3 + 2\sqrt{2}$ .

Para reproducir el comportamiento del modelo  $g^E$ , es adecuada una aproximación para  $q(\alpha)$ , igualando la ecuación (2.203) en un rango de  $10 < \alpha < 13$ . Fuera de este rango, la aproximación únicamente tiene que establecer una relación uno a uno entre  $q$  y  $\alpha$ , cumpliendo las condiciones apropiadas de continuidad.

La aproximación más simple es la relación lineal:

$$q(\alpha) = q_0 + q_1 \alpha \quad (2.205)$$

Al substituir ésta expresión en la ecuación (2.202), se obtiene la siguiente regla de mezclado explícita [54]:

$$\alpha_{mezcla} = \sum_{i=1}^c z_i \alpha_{ii} + \frac{1}{q_1} \left[ \frac{g^{E*}}{RT} + \sum_{i=1}^c z_i \ln\left(\frac{b}{b_{ii}}\right) \right] \quad (2.206)$$

La regla de mezclado presentada, puede ser ocupada sin problemas formales a todas las condiciones de presión y temperatura. Debido a que la incorporación de la información de la energía de Gibbs de exceso a baja temperatura es únicamente aproximada [73].

La ecuación anterior es sorpresivamente similar a la regla de mezclado original de Hurón – Vidal, por lo que se le denomina la regla de mezclado de Hurón – Vidal modificada de primer orden (MHV1). Esta regla proporciona una reproducción adecuada del modelo de  $g^{E*}$ , pero al aproximar  $q(\alpha)$  a un polinomio de segundo grado permite la reproducción de datos de baja temperatura con una precisión completamente comparable con la del modelo de  $g^E$ , es decir, con:

$$q(\alpha) = q_0 + q_1 \alpha + q_2 \alpha^2 \quad (2.207)$$

Produciendo

$$q_1 \left( \alpha_{mezcla} - \sum_{i=1}^c z_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left( \alpha_{mezcla}^2 - \sum_{i=1}^c z_i \alpha_{ii}^2 \right) = \frac{g^{E*}}{RT} + \sum_{i=1}^c z_i \ln \left( \frac{b}{b_{ii}} \right) \quad (2.208)$$

$$\alpha_{ii} = \frac{\alpha_{ii}}{b_{ii} RT} \quad (2.209)$$

Conocida como la regla de mezclado Hurón – Vidal modificada de segundo orden (MHV2) [54].

El valor recomendado de  $q_1$  para su uso en la MHV1, con la ecuación de estado correspondiente es:

$$SRK \quad \rightarrow \quad q_1 = -0.593$$

$$Peng\ Robinson \quad \rightarrow \quad q_1 = -0.53$$

$$van\ der\ Waals \quad \rightarrow \quad q_1 = -0.85$$

Para la ecuación SRK los valores óptimos de  $q_1$  y  $q_2$  para su uso en la MHV2 son [73]:

$$q_1 = -0.4783 \quad y \quad q_2 = -0.0047$$

## II.13 EL ENFOQUE DE UNA DISOLUCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES [56]

Aunque existen miles de compuestos químicos de interés en la tecnología química, el número de grupos funcionales que constituyen estos compuestos es mucho más pequeño. Por tanto, si se asume que una propiedad física de un fluido es la suma de las contribuciones hechas por las moléculas de los grupos funcionales, se obtiene una posible técnica para correlacionar las propiedades de un gran número de fluidos en términos de un número mucho menor de parámetros que caracterizan las contribuciones de los grupos individuales. Es decir, los métodos de contribución de grupos suponen que la mezcla no consiste de moléculas sino de grupos funcionales [58].

La suposición fundamental de un método de contribución de grupos es la *aditividad*; la contribución hecha por un grupo se asume independiente de la contribución hecha por otro grupo. Esta suposición es válida únicamente cuando la influencia de cualquier grupo en una molécula no se afecta por la naturaleza de otros grupos de la molécula.

Cualquier método de contribución de grupos es forzosamente aproximado porque la contribución de un cierto grupo en una molécula no es necesariamente la misma que la contribución en otra molécula. La precisión de la molécula mejora con un aumento en la distinción de grupos; por ejemplo, para los alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace distinción entre la posición (primaria o secundaria) de un grupo hidroxilo, pero en una segunda aproximación tal distinción es deseable.

En el límite, entre más distinciones se hagan, se recobra el grupo elemental, concretamente, la molécula en sí misma. En ese momento, se pierde la ventaja del método de contribución de grupos. Para su utilidad práctica, se debe lograr un acuerdo. El número de grupos diferentes debe permanecer pequeño pero no demasiado como para omitir los efectos significativos de la estructura molecular sobre las propiedades físicas.



La ampliación de la idea de contribución de grupos a mezclas es extremadamente atractiva porque, aunque el número de fluidos puros en la tecnología química ya es muy grande, el número de mezclas diferentes es todavía mayor, por varios ordenes de magnitud<sup>26</sup>.

El objetivo de un modelo de disolución de grupos es utilizar datos de equilibrio de fases existentes para predecir el equilibrio de fases de sistemas para los cuales no se tenga datos experimentales disponibles.

### II.13.1 EL MODELO UNIFAC [53]

Formalmente denominado Método de Coeficientes de Actividad mediante la ecuación cuasi – química universal con grupos funcionales (UNIQUAC<sup>27</sup> Functional – group Activity Coefficients method, en inglés) [56].

El modelo UNIFAC resultó de la combinación del concepto de disolución de grupos junto con el modelo para coeficientes de actividad (UNIQUAC), el cual se derivó a partir de una extensión de la teoría cuasi química de Guggenheim sobre mezclas de líquidos.

El método UNIFAC proporciona un procedimiento para el cálculo de coeficientes de actividad en términos de constantes que refleja el tamaño y áreas superficiales de los grupos funcionales individuales, así como de parámetros que representan las interacciones energéticas entre los grupos.

En el método de contribución de grupos UNIFAC, se trata a un líquido como una mezcla que contiene diversos grupos estructurales [37]. Con la ayuda de los modelos de  $G^E$  tales como el de Wilson, NRTL, UNIQUAC, ASOG, UNIFAC y el UNIFAC modificado se puede describir el comportamiento real en la fase líquida [55].

De igual forma que en el modelo UNIQUAC, el modelo UNIFAC parte de la ecuación en la que la energía libre de exceso, se expresa como la suma del término de disolución regular de Hildebrand – Scatchard<sup>28</sup> y el término residual<sup>29</sup>, es decir [84]

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_C^E}{RT} + \frac{g_R^E}{RT} \quad (2.210)$$

Para un sistema multicomponente

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i = \sum_{i=1}^n x_i (\ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C) = \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i^R + \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i^C \quad (2.211)$$

La parte residual se obtiene utilizando el concepto de disolución de grupos [59].

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.212)$$

<sup>26</sup> Miles, quizás millones, de mezclas de líquidos multicomponente de interés en la industria química pueden constituirse a partir de quizás 20, 50 o por más 100 grupos funcionales [63].

<sup>27</sup> Ecuación Cuasi – Química Universal (Universal Quasi – Chemical Equation, en inglés) [56].

<sup>28</sup> También conocido como término combinatorio, el cual toma en cuenta el tamaño molecular, las diferencias de forma y únicamente contiene parámetros de especie pura [44].

<sup>29</sup> Toma en cuenta las interacciones moleculares e incorpora dos parámetros binarios para cada par de moléculas [44].

Donde

$v_k^{(i)}$  → Es el número de  $k$  grupos presentes en el compuesto "i".

$\Gamma_k^{(i)}$  → Es la contribución residual al coeficiente de actividad del grupo  $k$  en el fluido  $i$  puro.

El coeficiente de actividad del grupo  $k$  en la mezcla,  $\Gamma_k$  (también para un fluido puro), se obtiene de la siguiente expresión:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.213)$$

Donde la fracción superficial del grupo  $m$  en la mezcla,  $\Theta_m$  se define como:

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (2.214)$$

Siendo  $X_m$  la fracción mol del grupo  $m$  en la mezcla definida como:

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (v_n^{(j)} x_j)} \quad (2.215)$$

Donde  $v_k^{(i)}$ , representa el número de subgrupos del tipo  $k$ , en una molécula de especie  $i$ ;  $Q_k$  es el área superficial del subgrupo  $k$ ; y el parámetro de interacción de grupos  $m$  y  $n$ ,  $\Psi_{nm}$  esta dado por la siguiente expresión [68]:

$$\Psi_{nm} = e^{\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right)} \quad (2.216)$$

Las modificaciones hechas en el modelo de UNIFAC radican en la forma de calcular los parámetros de interacción de grupos  $a_{mn}$ , y en la forma de obtener el término combinatorio ( $\ln \gamma_i^C$ ).

Weidlich y Gmehling en 1987, proponen las siguientes expresiones [88]:

$$a_{mn} = a_{mn,0} + a_{mn,1}T + a_{mn,2}T^2 \quad (2.217)$$

Y para el término combinatorio

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2.218)$$

Donde

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.219); \quad V_i' = \frac{(r_i)^{3/4}}{\sum_j x_j (r_j)^{3/4}} \quad (2.220)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.221); \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.222); \quad r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.223)$$

Siendo  $R_k$  el volumen relativo de van der Waals.

Larsen et. al en 1987 también proponen las siguientes expresiones [57]:

$$a_{mn} = a_{mn,0} + a_{mn,1}(T - T_0) + a_{mn,2} \left( T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right) \quad (2.224)$$

Y para el término combinatorio

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \varphi_i + \ln \varphi_i \quad (2.225)$$

Donde

$$\varphi_i = \frac{(r_i)^{2/3}}{\sum_j x_j (r_j)^{2/3}} \quad (2.226)$$

Y en 1997, Li y Vanderbeken et al., proponen las siguientes expresiones [68]:

$$a_{mn} = a_{mn} + b_{mn}T \quad (2.227)$$

Y para el término combinatorio:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i'}{F_i} + \ln \frac{V_i'}{F_i} \right) \quad (2.228)$$

### II.13.2 LA ECUACIÓN DE SOAVE – REDLICH – KWONG PREDICTIVA (PSRK)

PSRK (Predictive Soave – Redlich – Kwong) propuesta por Holderbaurn y Gmehling en 1991, es una ecuación de estado de contribución de grupos; se basa en la ecuación SRK y utiliza el método UNIFAC para calcular el parámetro de mezcla " $\alpha$ " e incluye todos los parámetros UNIFAC existentes.

Su ventaja principal, es que puede predecir el equilibrio líquido – vapor de un gran número de sistemas sin introducir nuevos parámetros que deban ser ajustados a datos de equilibrio líquido–vapor experimentales.

La ecuación de estado PSRK puede ser utilizada para predicciones de equilibrio líquido – vapor sobre un rango de temperatura y presión, mucho más amplio que el del método UNIFAC y es fácilmente ampliado o mezclas que contengan componentes supercríticos.

A pesar de que la ecuación SRK produce buenos resultados para equilibrios líquido – vapor de mezclas no polares o ligeramente polares, son necesarias algunas modificaciones para obtener una ecuación de estado para predecir los equilibrios líquido – vapor de mezclas polares además de las no polares [63].

La primera modificación implica la dependencia de temperatura del parámetro de componente puro  $a_i$ , el cuál originalmente se expresa en términos del factor acéntrico  $\omega$ :

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T^2}{P_{c,i}} f(T) \quad (2.229)$$

$$f(T) = [1 + C_1(1 - Tr^{1/2})]^2 \quad (2.230)$$

$$C_1 = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.231)$$

Esta dependencia de temperatura produce una precisión suficiente en los datos de presión de vapor para sustancias no polares, pero se requieren mejoras para componentes polares. Por lo que se ocupa en la ecuación PSRK la expresión propuesta por Mathias y Copeman en 1983:

Cuando  $Tr < 1$

$$f(T) = [1 + C_1(1 - \sqrt{Tr}) + C_2(1 - \sqrt{Tr}) + C_3(1 - \sqrt{Tr})]^2 \quad (2.232)$$

Cuando  $Tr > 1$

$$f(T) = [1 + C_1(1 - \sqrt{Tr})]^2 \quad (2.233)$$

El uso de los tres parámetros ajustables mejora sobre todo la descripción de las presiones de vapor de los componentes puros polares. Esto es importante cuando se requiere una predicción confiable del comportamiento real de las mezclas polares.

La segunda modificación implica a la regla de mezclado para el parámetro  $\alpha$ .

De manera convencional, la aproximación más simple y de primer orden (MHV1) se ocupa en la en la ecuación PSRK. El valor recomendado por Michelsen para  $q_1$  es de  $-0.593$ , sin embargo para la ecuación PSRK el valor recomendado para  $q_1$  es de  $-0.64663$ , el cual produce mejores resultados a altas presiones.

La ecuación PSRK funciona como un modelo adicional para predecir el equilibrio líquido – vapor o las solubilidades del gas y no está diseñado para reemplazar los métodos bien conocidos y útiles como el UNIFAC.

La regla de mezclado lineal para el parámetro  $b$  es:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.234)$$

La principal ventaja de las ecuaciones de estado en comparación con los métodos de coeficientes de actividad es su capacidad para calcular el equilibrio de fases de sistemas que contienen componentes supercríticos [63].

### II.13.2.1 CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD CON LA ECUACIÓN PSRK

Asumiendo, que se ocupa la regla de mezclado lineal para el parámetro  $b$ , y que la regla de mezclado para el parámetro  $a$  es independiente del volumen, la ecuación de estado SRK brinda la siguiente expresión para el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i P v}{b RT} - \ln \left[ \frac{P(v - b)}{RT} \right] - \bar{\alpha}_i \ln \left( \frac{v + b}{v} \right) \quad (2.235)$$

La derivada parcial  $\bar{\alpha}_i$  se obtiene fácilmente a partir de la regla de mezclado MHV1:

$$\bar{\alpha}_i = \left( \frac{\partial n_T \alpha}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{1}{q_1} \left( \ln \gamma_i + \ln \frac{b_i}{b} + \frac{b}{b_i} - 1 \right) + \alpha_i \quad (2.236)$$

El cálculo de los coeficientes de fugacidad para una temperatura, presión y composición dadas, se desarrolla de la siguiente forma:

- Calcular los parámetros de componentes puros  $\alpha_i$  a partir de la ecuación (2.229), (2.232) y (2.233).
- Calcular  $\alpha_i = a_i/b_iRT$
- Calcular los parámetros de componentes puros  $b_i$  y el parámetro  $b$  de mezcla a partir de la regla de mezclado lineal.
- Determinar los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  y  $g_0^E$ , a partir de UNIFAC
- Calcular el parámetro de mezcla  $\alpha$  a partir de la regla de mezclado y determinar el volumen de la mezcla al resolver la ecuación cúbica derivada a partir de la ecuación SRK:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2.237)$$

Ocupar la raíz más pequeña, la cual satisface que  $v > b$  para los cálculos de fase líquida o la raíz más grande para los cálculos de la fase vapor [74].

- Ocupar la ecuación (2.235) y (2.236) para calcular los coeficientes de fugacidad [63].

La matriz de parámetros para el modelo PSRK es mucho más grande que la de todas las demás ecuaciones de estado de contribución de grupos, lo que proporciona un mayor rango de aplicabilidad para el modelo PSRK comparado con otras ecuaciones de estado de contribución de grupos [60].

A pesar de la exitosa aplicación de la ecuación PSRK para diversos sistemas existen también algunas dificultades y limitaciones [55].

- Los sistemas Alcano – Agua no son descritos correctamente (el mismo problema se presenta con UNIFAC).
- Sistemas con grandes diferencias en tamaño molecular de los componentes muestran presiones de punto de burbuja demasiado grandes comparadas con datos experimentales.

En 1991, Rasmussen et.al, presenta casi paralelamente el modelo MHV2, el cuál es una ecuación de estado de contribución de grupos basado en la regla de mezclado de Hurón – Vidal modificada, que combina la ecuación de estado SRK con un modelo para la energía de Gibbs de exceso (El modelo de UNIFAC modificado). El modelo MHV2 puede ser utilizado para estimar el equilibrio líquido – vapor y la solubilidad del gas a bajas y altas presiones [53].

El cálculo de los coeficientes de fugacidad, dada la temperatura, la presión y la composición de fase z, se realiza de la misma forma que en el modelo PSRK, a partir de las siguientes expresiones [54]:

Si la ecuación SRK se reescribe como:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \alpha \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right) \quad (2.238)$$

El coeficiente de fugacidad puede derivarse como:

$$\ln \phi_i = \ln \left[ \frac{RT}{P(v-b)} \right] + \left( \frac{1}{v-b} - \frac{\alpha}{v+b} \right) b_{ii} - \ln \left[ \left( \frac{v+b}{v} \right) \left( \frac{\partial(n\alpha)}{\partial n_i} \right) \right]_{T,n_j} \quad (2.239)$$

La derivada de la composición de  $(n\alpha)$  se puede calcular a partir de la regla de mezclado MHV2, utilizando [54]:

$$(q_1 + 2\alpha q_2) \left( \frac{\partial(n\alpha)}{\partial n_i} \right) = q_1 \alpha_{ii} + q_2 (\alpha^2 + \alpha_{ii}^2) + \ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_{ii}} + \frac{b_{ii}}{b} - 1 \quad (2.240)$$

La inserción de las funciones de exceso en las ecuaciones de estado cúbicas es un intento para describir las interacciones intermoleculares derivadas del comportamiento de la fase líquida y también de la fase vapor [55].

Como se verá más adelante, los modelos termodinámicos de equilibrio de hidratos analizados en éste trabajo, se auxilian de la ecuación de estado PSRK, que a su vez está constituida por la regla de mezclado MHV2, la cual permite incorporar a la variante de Li y Vanderbeken et al., del modelo de energía de Gibbs de exceso, UNIFAC.

# CAPÍTULO III

## FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

*¡Presentar lo que es verdad, escribirlo para que quede claro, defenderlo hasta el último aliento!*

Ludwing Boltzmann

### III.1 INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

Desde los orígenes de la investigación filosófica 2400 años atrás, ha existido una persistente dicotomía de la idea de lo que constituye la realidad. Por un lado están los empiristas quienes, comenzando con Aristóteles, sostienen que existe una realidad externa de la cual aprendemos mediante la percepción. Por otro lado están los idealistas quienes, comenzando con Platón, sostienen que la realidad consiste de ideas mentales que llevamos en nuestras cabezas, es decir, el entendimiento.

Los métodos ocupados en la ciencia para estudiar la realidad dependen de forma crucial de cómo esta sea dividida, es decir, su tamaño. Las escalas más pequeñas son estudiadas por la física; escalas mayores son estudiadas por la química; escalas aún mayores son estudiadas por la biología; mayores aun es la escala de la economía y la escala más grande de todas es el universo, el cual es la jurisdicción de la astrofísica y la cosmología.

**TABLA III.1** Niveles de reduccionismo con sus grados de libertad y la disciplina que los estudia [62].

Nivel	Grados de libertad	Disciplina
Universo	Estrellas	Cosmología
Sociedades	Precios de las acciones	Economía
Organismos vivos	Humanos	Biología
Células	Ameba, células sanguíneas	Biología
Virus	La polio, mosaico del tabaco	Bioquímica
Polímeros	Hemoglobina, colesterol	Química
Moléculas	Agua, dióxido de carbono	Química
Átomos	Hidrógeno, Helio, Argón	Física
Núcleos	Núcleos de uranio, plutonio	Física
Partículas físicas	Protones, neutrones y electrones	Física
Cromodinámica cuántica	Quarks, gluones	Física
Teoría de las cuerdas	Cuerdas, branas	Física

Cada escala está gobernada por su propio conjunto de leyes, y el *reduccionismo* es el intento de derivar las leyes de un sistema mayor a partir de las leyes de un sistema menor. Por lo que la teoría de cuerdas trata de explicar la cromodinámica cuántica; la cromodinámica cuántica trata de explicar la física nuclear; los átomos están conformados de núcleos y electrones; las moléculas están constituidas de átomos, y así sucesivamente. Los niveles de descripción son caracterizados por lo que se denomina como grados de libertad: quarks y gluones para la cromodinámica cuántica, protones y neutrones para la física nuclear, los elementos de la tabla periódica para la física atómica, seres humanos para la sociedad. Estos grados de libertad interactúan entre sí. El comportamiento de un gran número de grados de libertad en interacción entre sí, es lo que estudia la mecánica estadística [62].

La mecánica estadística describe el comportamiento de los sistemas macroscópicos en función de las propiedades microscópicas, por ejemplo, las de partículas como átomos, moléculas, iones, etc. La parte de la mecánica estadística que trata los estados de equilibrio se denomina termodinámica estadística [38].

El surgimiento de la física estadística se presentó hacia el final del siglo XIX por James Clerk Maxwell, Ludwig Boltzmann, Josiah Willard Gibbs, y en gran parte por Albert Einstein en 1905. La teoría cinética de los gases de Maxwell representó el punto de inicio [5].



Años antes de la formulación de la teoría cuántica de la materia, la teoría atómica se estaba convirtiendo en la piedra angular de la química. Algunos científicos – Maxwell, Boltzmann y Gibbs, entre otros – pensaban que si los átomos y moléculas eran tan pequeños, quizá entonces su comportamiento respecto a la energía podría entenderse estadísticamente. Pero varios de sus contemporáneos científicos rechazaban la ideas (de hecho, el suicidio de Boltzmann se atribuye en parte a la negativa de aceptar sus ideas) [3].

Posterior a la teoría de Maxwell, Boltzmann creó un argumento más general e introdujo el concepto de *ensambles*. En lugar de considerar un sistema único, él considero un gran número de sistemas equivalentes que eran preparados de la misma forma. Obtuvo las probabilidades para los posibles estados al calcular la frecuencia relativa en la que un estado dado se presentaría en el ensamble, utilizando el principio de probabilidades iguales a priori. Gibbs continuó al establecer la equivalencia de la física estadística y la termodinámica. Él lo hizo al enfatizar una analogía con la mecánica clásica, la cuál era la rama mejor comprendida de la física teórica en ese tiempo. Finalmente Einstein completó la pintura mediante su teoría de fluctuaciones, difusión y movimiento Browniano [5].

La idea de analizar los problemas físicos y químicos basándose en la estadística surgió en diciembre de 1867 en una carta escrita por Maxwell (1831-1879) a un físico amigo suyo, Peter Guthrie Tait. En ésta carta Maxwell sugirió por primera vez la interpretación correcta de la segunda ley de la termodinámica y lo hizo al estudiar una manera hipotética de violar esta ley. Maxwell consideró un gas en un recipiente con dos compartimentos A y B, separados por una división con un hueco en ella, y colocó en dicho hueco una criatura, que Kelvin posteriormente llamó *demonio*. El gas en el compartimento A estaba a una temperatura más alta que el de B, y de manera normal las temperaturas se igualarían con el transcurso del tiempo, sin embargo, Maxwell insistió en que su objetivo había sido simplemente demostrar que la segunda ley es verdadera tan sólo con respecto a la estadística. En una carta dirigida a Lord Rayleigh en 1870, Maxwell comentó lo siguiente acerca de la segunda ley de la termodinámica:

“tiene el mismo grado de verdad la afirmación de que al tirar un dedal con agua al mar, es imposible recuperarlo con la misma agua”.

Éste punto de vista, que en la actualidad se acepta de manera general, no fue popular en su época. Por ejemplo, en 1866, Boltzmann (1844 – 1906) publicó un artículo titulado “On the mechanical meaning of the second law of thermodynamics”, en el cual intentó derivar la ley basándose en la mecánica. Posteriormente, Clausius tomó una posición similar tras haber realizado diversos esfuerzos para establecer la segunda ley; de hecho, Clausius mantuvo éste punto de vista hasta su muerte. Sin embargo, Boltzmann pronto se convenció de que Maxwell tenía razón en considerar la ley como del tipo estadístico y efectuó contribuciones de gran importancia desde este punto de vista, las cuales sirvieron de fundamento a la ciencia de la mecánica estadística [26].

El establecimiento del carácter estadístico del segundo principio de la termodinámica es un gran mérito de L. Boltzmann, quien explicó de ésta manera la contradicción entre la reversibilidad del movimiento mecánico y la irreversibilidad y orientación de los procesos reales, físicos y químicos; esta orientación es una consecuencia de la constitución molecular del mundo material [18].

La afirmación por la cual los procesos no espontáneos (negativos) no pueden ser el único resultado de un conjunto de procesos, resulta *no estricta*, y los procesos negativos en los sistemas macroscópicos no resultan *imposibles*, sino que son casos de *probabilidad ínfima*. El segundo principio de la termodinámica, por consiguiente, no es un principio absoluto de la naturaleza como el primero, sino que es una ley estadística, la cual se cumple con gran exactitud para grandes cantidades de moléculas y es tanto menos aplicable cuanto menor es la dimensión del sistema estudiado.

En las obras de Boltzmann se demuestra la inconsistencia de la idea anticientífica de Clausius acerca de la muerte térmica del universo. Clausius interpretaba incorrectamente el segundo principio de la termodinámica (siendo él uno de sus creadores) como una ley absoluta de la naturaleza. Extendiendo ilícitamente su postulado al universo, el cual él asemejaba a un sistema aislado, y en un intervalo de tiempo ilimitado, Clausius dio al segundo principio de la termodinámica el siguiente enunciado: la entropía del universo tiende a un máximo.

De ésta tesis se desprenden dos conclusiones:

1. Dentro de un lapso suficientemente grande, el universo se aproximará a un estado tal que su entropía estará cercana a su máximo; el estado del universo estará cercano al de equilibrio y todos los procesos se apagarán; quedarán distribuidos uniformemente en el espacio la materia y la energía. Cesará la posterior evolución del universo, sobrevendrá *la muerte térmica del universo*.
2. Puesto que en el presente, el universo se encuentra lejos de *la muerte térmica*, a pesar de que se desplaza solamente hacia ella, por consiguiente, el universo tuvo principio, surgió, en contraposición con el segundo principio de la termodinámica (que tiene un valor absoluto), como resultado de cierto acto creador, que no se sujeta a las leyes de la naturaleza.

Las conclusiones de Clausius acerca de la muerte térmica del universo no son lícitas, ya que las propiedades termodinámicas de un sistema aislado y finito las extendió al universo, infinito en el tiempo y en el espacio. En los trabajos de Boltzmann se demuestra la posibilidad y la necesidad de la existencia en el universo de desviaciones de cualquier magnitud de las exigencias del segundo principio para los sistemas de equilibrio. La misma idea sobre el desplazamiento del universo (como un todo) hacia un equilibrio es ilícita.

Inclusive las posiciones fundamentales del materialismo dialéctico son incompatibles con las conclusiones de Clausius. F. Engels en su libro, *Dialéctica de la naturaleza*, escribió: “Sea cual fuere la forma en que aparezca la segunda tesis de Clausius, en todo caso, de acuerdo con ella, la energía se pierde, sí no cuantitativamente, cualitativamente. La entropía no puede destruirse de forma natural, pero si puede crearse. El reloj mundial, al principio, debe tener cuerda, luego andará hasta llegar a un estado de equilibrio y sólo un milagro lo puede sacar de éste estado y nuevamente hacerlo marchar. La energía gastada en darle cuerda desapareció, por lo menos, en forma cualitativa y puede ser restituida sólo mediante un estímulo desde afuera.

Esto significa, que el estímulo desde afuera fue necesario en un principio; esto significa, que la cantidad de movimiento que hay en el universo, o la energía, no es siempre igual; significa que la energía debió ser creada; significa que es creable; significa que es destructible. Ad absurdum! (¡Hasta el absurdo!)” [18].

### III.2 RELACIÓN ENTRE LA TERMODINÁMICA CLÁSICA Y LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

La termodinámica constituye uno de los pocos temas a los que podemos aproximarnos desde dos perspectivas completamente diferentes y llegar a las mismas respuestas. Uno de los enfoques, el *fenomenológico*, se basa en la observación de los *fenómenos*, cuyos comportamientos se generalizan mediante expresiones algebraicas y del cálculo.

Sin embargo, resulta evidente que las propiedades termodinámicas de un sistema no pueden ser independientes de la naturaleza y el estado de sus componentes microscópicos. Por consiguiente, debe ser posible calcular las propiedades macroscópicas de sistemas a partir de la suma de sus propiedades microscópicas [50]. Resulta que se *puede* aplicar la estadística para entender la termodinámica de los átomos y moléculas. En última instancia, el enfoque estadístico permite hacer las mismas predicciones termodinámicas que el abordaje fenomenológico. Éste nuevo enfoque recibe el nombre de *termodinámica estadística* [3].

El método de la termodinámica estadística no es aplicable a los sistemas que se componen de poca cantidad (unidades, decenas, centenas) de moléculas. Esto está ligado al hecho de que en tales sistemas desaparece la diferencia entre el calor y el trabajo. Simultáneamente, desaparece lo unívoco del sentido del proceso, determinado por el segundo principio y, la afirmación categórica sobre la imposibilidad de uno de los sentidos del proceso, se reemplaza por la evaluación de la posibilidad relativa de ambos sentidos, contrarios entre sí. Por último, para un número muy pequeño de moléculas, ambos sentidos del proceso (que adquiere otro carácter en tal sistema, que el que tiene en un sistema macroscópico) se hacen igualmente posibles. El movimiento puramente mecánico de las moléculas aisladas es reversible y no tiene sentido prevaleciente [18].

Un dogma central de la física moderna es que la materia es corpuscular<sup>30</sup>. Las moléculas son pequeñas y ligeras: las dimensiones lineales características son de  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  m, y las masas de  $10^{-27}$  a  $10^{-25}$  kg. En consecuencia, es inmenso el número de moléculas en un sistema macroscópico. Por ejemplo, un mol de materia contiene  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas (número de Avogadro).

Las propiedades termodinámicas como la energía interna y la entalpía son manifestaciones a gran escala de las posiciones, movimientos e interacciones de las innumerables moléculas que contiene un sistema macroscópico [44].

En teoría, si se conocieran de manera simultánea las posiciones y velocidades de todas las partículas de un sistema dado, se podría determinar el comportamiento del sistema en ese momento o en momentos posteriores aplicando las leyes de la mecánica clásica y cuántica. Sin embargo, hay motivos por los cuales esto es imposible.

En primer lugar, debido al principio de incertidumbre no se pueden conocer las posiciones y velocidades reales de partículas individuales. Por otra parte, debido al gran número de moléculas presentes en los sistemas que en general estudian físicos y químicos, el cálculo de las propiedades macroscópicas a partir de los estados de las moléculas individuales plantea dificultades computacionales insuperables [26].

<sup>30</sup> Del latín corpusculum, diminutivo de corpus, cuerpo. Porción muy pequeña, generalmente microscópica, de materia [105].

La tarea de resolver las ecuaciones del movimiento para un sistema de muchos constituyentes (por decir,  $N = \text{número de partículas} \sim 10^{23}$ ) es tan complicado que incluso las computadoras modernas de hoy en día encuentran el problema intratable. (Aunque los científicos utilizan las computadoras para seguir el movimiento de miles de partículas por tiempos suficientemente largos para simular fases condensadas, del orden de  $10^{-10}$  o  $10^{-9}$  segundos). En un inicio se podría pensar que ya que el número de partículas se incrementa, la complejidad y obscuridad de las propiedades de un sistema mecánico incrementarían enormemente, y que sería imposible encontrar cualquier regularidad en el comportamiento de un cuerpo macroscópico.

Pero gracias a la termodinámica se sabe, que los grandes sistemas son, en un sentido, bastante ordenados. Un ejemplo es el hecho de que en el equilibrio termodinámico se puede caracterizar observaciones de un sistema macroscópico con únicamente con un puñado de variables. La actitud que se toma es que estas regularidades distintivas son consecuencias de las leyes estadísticas que gobiernan el comportamiento de los sistemas compuestos de demasiadas partículas. Por lo que se elimina la necesidad de evaluar directamente la dinámica de la precisa  $N$  partícula, y asumir que la probabilidad estadística provee una correcta descripción de lo que observamos durante una medición macroscópica [10].

La mecánica estadística emplea la información que se deriva de la mecánica cuántica<sup>31</sup>, pero sin importar los estados precisos de las moléculas individuales. En vez de ello se estudian los estados más probables y se deducen las propiedades macroscópicas. Aunque sólo se indica el comportamiento más probable, el número de moléculas en el conjunto suele ser tan grande que el comportamiento más probable es muy cercano al comportamiento que realmente se observa. Sólo cuando el número de moléculas es pequeño, se observan fluctuaciones estadísticas observables que corresponden al comportamiento más probable. [26]

Cuando se mide una propiedad macroscópica  $X$  (por ejemplo, la presión, la densidad, etc.) el valor obtenido es consecuencia del movimiento caótico y las colisiones de un gran número de moléculas; cuando se observa la propiedad  $X$  durante un período breve de tiempo (por ejemplo,  $10^{-8}$  segundos), su magnitud fluctúa. En la práctica, sin embargo, el tiempo necesario para una medida macroscópica suele ser mucho mayor que  $10^{-8}$  segundos, por lo que las fluctuaciones no se observan. En otras palabras, las propiedades macroscópicas son promedios temporales sobre un gran número de posibles estados cuánticos que un sistema puede tener, aunque todos estos estados cuánticos son compatibles con los valores observados macroscópicamente [38].

Un postulado fundamental de la teoría cuántica es que la energía se halla cuantizada, que la energía en la escala microscópica viene en unidades discretas muy pequeñas. En estos términos, un sistema macroscópico se asocia con un número enorme de cuantos de energía, los que al sumarse determinan su nivel de energía. La teoría cuántica, especifica que el conjunto de niveles de energía “permitidos” en un sistema cerrado se determina por su volumen.

---

<sup>31</sup> Parte de la Física que estudia el movimiento de las partículas muy pequeñas o microobjetos, en donde se toma en cuenta la naturaleza corpuscular – ondulatoria de las partículas.

Esto no significa que al fijar el volumen de un sistema se fija su energía, solamente se establece el conjunto discreto de niveles de energía permitido. Cuando un sistema se aísla (restringido por el intercambio ya sea de masa o energía con sus alrededores), este existe en uno de los niveles de energía permitido. Cada nivel de energía del sistema se asocia con un número de estados cuánticos<sup>32</sup> [44].

Un gran número de estados cuánticos es accesible para un sistema de volumen determinado en equilibrio con los alrededores a una temperatura fija. Desde el punto de vista de la termodinámica, al fijar  $T$  y  $V$  se establece el estado del sistema, incluyendo su energía interna. De cualquier modo, el equilibrio macroscópico no implica una situación estática en la escala microscópica.

El movimiento incesante de las moléculas y sus colisiones con las paredes del recipiente produce un intercambio de energía con los alrededores, lo cual causa fluctuaciones momentáneas en la energía del sistema. Por esto la energía interna de la termodinámica es un promedio sobre el conjunto discreto de niveles de energía de los estados cuánticos permitidos [44].

Partiendo de la perspectiva microscópica, la Mecánica Estadística permite tomar las descripciones cuánticas detalladas de los átomos o las moléculas<sup>33</sup> y determinar las correspondientes propiedades termodinámicas. Tal aproximación necesita una descripción cuantitativa de la Química como una colección de eventos u observables, una tarea realizada mediante la teoría de la probabilidad. Por tanto, se requieren las herramientas matemáticas de la teoría de la probabilidad antes de proceder con un desarrollo estadístico. La probabilidad es un concepto de utilidad central en la discusión de los sistemas químicos [14].

Por tanto, la termodinámica estadística es la conexión matemática entre los estados microscópicos de la mecánica y los estados macroscópicos de la termodinámica [34].

### III.3 PROBABILIDAD [14]

La teoría de la probabilidad se desarrolló inicialmente a finales de 1600, como formalismo matemático para describir los juegos de azar.

Ocupando un puesto central en la teoría de la probabilidad están las variables, o cantidades que pueden cambiar de valor a través del curso de un experimento o serie de eventos. Las variables se pueden repartir en dos categorías: variables discretas y variables continuas.

Las variables discretas tienen solamente un número limitado de valores específicos. Los valores posibles que una variable puede tener se llaman colectivamente el espacio muestral de la variable [60]. Las variables continuas pueden tener cualquier valor entre unos límites. Para las variables continuas, se define el espacio muestral mediante los límites de la variable.

---

<sup>32</sup> El estado cuántico es la descripción del estado físico, que en un momento dado tiene un sistema físico en el marco de la mecánica cuántica.

<sup>33</sup> Según la mecánica cuántica, la descripción más completa posible de un sistema consiste en especificar su función de onda, la magnitud  $\psi$  que aparece en la ecuación de Schrödinger. Cuando se conoce  $\psi$  como una función de las coordenadas de las partículas elementales, tenemos la descripción del *estado cuántico* del sistema.

El tratamiento de la probabilidad difiere dependiendo de si la variable de interés es discreta o continua. La probabilidad para las variables discretas es matemáticamente más simple de describir.

El concepto de probabilidad es central en muchas áreas de la Ciencia. La caracterización de grandes conjuntos de moléculas, desde las observaciones experimentales a las descripciones teóricas, descansa en concepto de estadística y probabilidad.

Con el fin de comprender la termodinámica estadística, es necesario introducir algunas ideas de estadística. Por ejemplo, considérese un sistema formado por tres cajas, que representan subsistemas menores. ¿Cuántas formas hay de colocar una bola negra en las tres cajas?, hay tres formas, una forma diferente por cada ocasión en que la bola cambia de caja. Ahora, si se tuvieran dos bolas negras, ¿Cuántas maneras hay de colocar las dos bolas negras idénticas en tres cajas idénticas, manteniendo la restricción de que cada caja puede contener sólo una bola? De nuevo, existen sólo tres (puede verificarse éste hecho).

Pero si se tuvieran bolas de diferente color, por decir, una negra y una blanca, ¿Cuántas maneras hay de distribuir la bola negra y la bola blanca en las tres cajas idénticas, con la misma restricción de que cada caja sólo puede contener una bola? Hay seis maneras. Como las bolas son diferentes, las posibles disposiciones de nuestras distribuciones son diferentes que en el caso de que las bolas fueran idénticas.

Los dos sistemas de bolas iguales y diferentes ilustran los conceptos de objetos *distinguibles e indistinguibles*. Cuando los objetos que se separan en diferentes subsistemas son distinguibles, hay más formas posibles de disponerlos en los subsistemas. Sin embargo, si los objetos son indistinguibles, hay menos formas únicas [3].

El número de posibles agrupamientos únicos de objetos distinguibles en varios subsistemas se determina por medio de la fórmula de combinación [13]. El número de ordenaciones diferentes  $W(n)$  de  $n$  elementos distinguibles de un conjunto es [38]:

$$W(n) = n! \quad (3.1)$$

Si el sistema tiene  $m$  subsistemas y  $n$  objetos *no* distinguibles, y hay  $n_1$  objetos en el subsistema 1,  $n_2$  objetos en el subsistema 2, y  $n_i$  objetos en el subsistema  $i$  –ésimo, entonces el número de formas para realizar ésta disposición, representado por  $W$ , se expresa por medio de la *fórmula de combinación* [3].

$$W(n_1, n_2, \dots, n_i) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_k)}{n_1! * n_2! * \dots * n_k!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^m n_i!} \quad (3.2)$$

Otro concepto importante, es el promedio; el valor medio es el tipo más común de promedio. La media de un conjunto de valores  $w_1, w_2, \dots, w_N$  esta dado por:

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} (w_1 + w_2 + \dots + w_N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w_i \quad (3.3)$$

Si algunos de los valores son iguales a otros, se puede escribir una suma con menos términos. Se puede arreglar los valores de tal forma que los valores desde  $w_1$  hasta  $w_m$  sean todos diferentes entre sí y todos los valores que sean iguales a alguno u otro de los primeros  $M$  valores. Sea  $N_i$  el número de valores iguales de  $w_i$ .

Se puede escribir el valor medio con una suma menor como:

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M N_i w_i = \sum_{i=1}^M P_i w_i \quad (3.4)$$

Donde  $P_i = \frac{N_i}{N}$ . La cantidad  $P_i$  es la fracción de valores que son iguales a  $w_i$  y también es igual a la probabilidad que un valor aleatoriamente elegido sean iguales a  $w_i$  [44].

Si se considera una variable,  $X$ , para la que el espacio muestral consiste en  $M$  valores denotados como  $\{w_1, w_2, \dots, w_M\}$ . La probabilidad de que la variable  $X$  tome uno de estos valores ( $P_i$ ) es:

$$0 \leq P_i \leq 1 \quad (3.5)$$

Donde el subíndice indica uno de los valores contenidos en el espacio ( $i = 1, 2, \dots, M$ ). Además,  $X$  debe tomar algún valor de la muestra en un experimento dado, dictando que la suma de probabilidades sea igual a la unidad [14]:

$$P_1 + P_2 + \dots + P_M = \sum_{i=1}^M P_i = 1 \quad (3.6)$$

Las probabilidades también pueden aplicarse a la determinación del valor promedio de alguna variable. Consideremos una variable  $X$ , la cual puede tener ciertos posibles valores individuales  $x_i$ . Además representaremos mediante  $P_i$  la probabilidad de que exista cierto valor  $x_i$ . El valor promedio de la variable  $X$ , que designamos  $\bar{X}$ , se encuentra dado por la expresión [3].

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^{\text{valores posibles}} x_i \cdot P_i \quad (3.7)$$

Por último, una función de distribución de probabilidad representa la probabilidad de que una variable ( $X$ ) tenga un valor dado, con la probabilidad descrita por una función

$$P(X_i) \propto f_i \quad (3.8)$$

Podemos expresar la ecuación anterior como una igualdad, introduciendo una constante de proporcionalidad ( $C$ )

$$P(X_i) = C f_i \quad (3.9)$$

Imponiendo el requerimiento de que la probabilidad total sea igual a la unidad, resulta que

$$\sum_{i=1}^M P(X_i) = 1 \quad (3.10)$$

La ecuación anterior se evalúa rápidamente, para dar lugar a la constante de proporcionalidad:

$$1 = \sum_{i=1}^M C f_i = C f_1 + C f_2 + \dots + C f_M = C \sum_{i=1}^M f_i \quad (3.11)$$

Por tanto, al despejar la constante

$$C = \frac{1}{\sum_{i=1}^M f_i} \quad (3.12)$$

La sustitución en la expresión original de la probabilidad, proporciona el resultado final:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^M f_i} \quad (3.13)$$

La ecuación anterior establece que la probabilidad de que una variable tenga un valor dado del espacio muestral viene dada por el valor de la función de probabilidad respecto de todos los resultados posibles.

### III.4 ENSAMBLE: EQUIVALENTE ESTADÍSTICO DE UN SISTEMA

Una de las diferentes formas en que la estadística intenta entender el estado termodinámico de un sistema *macroscópico*, consiste en dividirlo en diversas partes *microscópicas*, estas partes reciben el nombre de *microsistemas*. El estado de cada microsistema recibe el nombre de *microestado*. Debe resaltarse que cada microsistema puede tener un microestado diferente individual, incluyendo volumen, presión, temperatura, energía, densidad, etc. Todos los microestados del sistema se combinan estadísticamente para generar el estado total, o *macroestado* del sistema: su temperatura, presión, volumen, energía total, etc. Éste constituye un postulado básico de la termodinámica estadística.

Es frecuente emplear los términos *microsistema* y *microestado* indistintamente, aunque desde un punto de vista técnico, el microestado es el conjunto de condiciones que definen el estado del microsistema [3].

Las cantidades que se presentan en la termodinámica pueden ser clasificadas en tres grupos. Las más simples son los parámetros externos, cuyos valores están fijos por el ambiente externo o por el experimentador en una forma precisa, sin una referencia al estado interno del sistema. Ejemplos típicos son el volumen  $V$ , el número de partículas  $N$ , o los valores de los campos externos (por ejemplo, el gravitacional, el eléctrico y magnético). Una segunda categoría consiste de cantidades puramente mecánicas tales como la energía interna  $E$  o la presión  $P$ . Existe, sin embargo, una tercera categoría, típica de la termodinámica. Ciertas cantidades importantes, como la temperatura, que no tienen significado microscópico y pueden únicamente ser concebidas a un nivel macroscópico. Por ejemplo, se puede definir a la energía de una única molécula, pero no se puede hablar de la temperatura de una única molécula [2].

Una distinción útil entre las propiedades mecánicas (como la presión, volumen, etc.) y las no mecánicas (como la entropía, energía libre, etc.) es que las propiedades mecánicas están definidas sin apelar al concepto de temperatura, mientras que las definiciones de las propiedades no mecánicas implican a la temperatura [32].

La mecánica estadística puede ser estudiada mediante la visualización de un *ensamble*, el cuál es un conjunto imaginario de muchas réplicas del sistema físico [34]. El ensamble proporciona un concepto teórico mediante el que se pueden relacionar las propiedades macroscópicas de la materia con las correspondientes propiedades termodinámicas del sistema [14]. En el ensamble, cada sistema tiene las mismas propiedades macroscópicas que describen el estado termodinámico del sistema real que nos interesa. Aunque todos los sistemas individuales que componen el ensamble tienen las mismas propiedades macroscópicas, pueden estar en distintos estados cuánticos [38].



El concepto de ensamble de sistemas, fue introducido por Gibbs.

Desde un punto de vista macroscópico, se puede especificar completamente un sistema mediante pocos parámetros, como el volumen, la concentración o densidad y la temperatura. Sin tener en cuenta la complejidad del sistema, se requiere únicamente un pequeño número de parámetros para describirlo. Por otro lado, desde un punto de vista microscópico habrá un número enorme de estados cuánticos consistentes con las propiedades macroscópicas ya establecidas [32].

Cualquier estado observable (macroscópico), caracterizado por ciertos parámetros termodinámicos, puede existir con diferentes disposiciones de las moléculas, es decir, éste se efectúa con diferentes *microestados*, diferenciados los unos de los otros por ciertos indicios [18].

La probabilidad de cada macroestado es proporcional al número de microestados con que se efectúa el mismo. Este número se llama *probabilidad termodinámica*<sup>34</sup>. En la física estadística se utiliza ésta magnitud como medida de la probabilidad de un estado.

Para diferentes estados de sistemas moleculares, la probabilidad termodinámica es un número muy grande [18].

Parece imposible determinar en cuál de los posibles estados se encuentra un sistema. El estado del sistema debe conocerse, sin embargo, para calcular una propiedad termodinámica, tal como la presión, se puede encontrar que sus valores en cada uno de los posibles estados cuánticos, en general, son diferentes. Por tanto, se enfrenta lo que pareciera una tarea imposible.

La versión moderna (postcuántica) de los enfoques de Maxwell, Boltzmann y Gibbs es aquella que establece que para calcular el valor de cualquier propiedad termodinámica (por ejemplo, la presión), se calcula el valor de la propiedad mecánica en cada uno de los estados cuánticos que sean consistentes con los pocos parámetros necesarios para especificar el sistema en un sentido macroscópico.

El promedio de estas propiedades mecánicas se toma, dándole a cada estado cuántico posible el mismo peso. Entonces, puede *postularse* que este promedio de la propiedad mecánica corresponde a la paralela propiedad termodinámica. Por ejemplo, se postula que el promedio de energía corresponde a la energía termodinámica y que la presión promedio corresponde a la presión termodinámica. Resulta que el cálculo de la propiedad mecánica promediada sobre todos los estados cuánticos consistentes se puede desarrollar rápidamente [32].

El principal supuesto de la mecánica estadística, es que el valor observado de una propiedad corresponde al promedio colectivo de la propiedad. La idea básica de la mecánica estadística es, que durante una medición, cada estado microscópico o fluctuación que sea posible, ocurre y las propiedades observadas son de hecho los promedios de todos los estados microscópicos. Para cuantificar ésta idea, se necesita conocer algo acerca de la probabilidad o distribución de diversos estados microscópicos [10].

De acuerdo con lo mencionado, la energía de un sistema será equivalente a la energía media del conjunto, medida a lo largo del tiempo. Ésta idea, formulada por vez primera por J. W. Gibbs a finales de 1800 se sitúa en el corazón de la Termodinámica Estadística [14].

---

<sup>34</sup> Es decir, el número de distribuciones diferentes de las moléculas por su estado (coordenadas, velocidades, energía), que corresponde a cierto macroestado o a un estado termodinámico [18].

Los sistemas dinámicos que obedecen ésta equivalencia se denominan ergódicos. Es difícil, en general, establecer el principio de ergodicidad, aunque se considera válido para muchos sistemas de muchos constituyentes hallados en la naturaleza, usualmente cierto para sistemas muy pequeños, cómo moléculas poliatómicas). En efecto, la base de las teorías estándar de la cinética unimolecular descansa sobre la asunción ergódica de la naturaleza o dinámica intramolecular [10].

### III.5 ENTROPÍA Y PROBABILIDAD

La entropía de un sistema en un estado definido puede relacionarse con lo que se llama probabilidad de ese estado del sistema. Para llegar a esta relación o para definir lo que se entiende por probabilidad de un estado, es necesario poseer algún modelo estructural del sistema<sup>35</sup>. Por conveniencia se postulará que el sistema está compuesto por un gran número de partículas pequeñas o moléculas.

Imagínese una gran habitación completamente vacía y sellada; en un rincón se encuentra una pequeña caja que contiene gas a presión atmosférica. En un instante se le retiran los lados de la caja y las moléculas de gas liberadas, al cabo de un tiempo se han distribuido uniformemente. Lo extraño es que no hay razón para suponer que el movimiento determinado que condujo a la dispersión del gas en la habitación sea más probable que aquel movimiento invertido que llevaría al gas a juntarse nuevamente en una esquina de la habitación. Entonces, ¿por qué nunca se observa que el aire de una habitación se junte en una porción determinada de la habitación?. El hecho de que nunca se observen algunos movimientos de los sistemas, que sean inherentemente tan probables como los que realmente ocurren, se conoce como la *paradoja de Boltzmann*.

Es cierto que un movimiento de las moléculas exactamente determinado es tan probable como otro movimiento también exactamente determinado. Pero también es cierto que de todos los movimientos posibles exactamente determinados de un grupo de moléculas, el número total de los que llevan a una ocupación uniforme del espacio disponible es enormemente mayor que el número de movimientos que conducen a la ocupación de solo una pequeña parte del espacio disponible. Por tanto, aunque todos los movimientos individuales de un sistema tienen la misma probabilidad, la probabilidad de encontrar un espacio uniformemente es proporcional al número total de movimientos que se producen en esta situación. En consecuencia, la probabilidad de observar una ocupación uniforme es muchísimo mayor comparada con la probabilidad de cualquier otra situación.

La entropía de un sistema en un estado específico puede definirse en términos del número de arreglos posibles de las partículas que componen el sistema y que están en consonancia con el estado del sistema. Cada arreglo posible se conoce como una *configuración* del sistema [9].

La probabilidad termodinámica de estado  $\Omega$  y la entropía de un sistema aislado  $S$  son diferentes medidas de la tendencia de un sistema al equilibrio. Ambas magnitudes crecen en procesos irreversibles, que acercan el sistema al equilibrio y alcanzan un máximo en el estado de equilibrio del mismo. Entre las magnitudes  $\Omega$  y  $S$  existe una relación cuantitativa, para determinar su vínculo se tiene que tomar en cuenta la aditividad de la entropía, la cual es la suma de las entropías de las diferentes partes de un sistema de equilibrio y la multiplicabilidad de las probabilidades de los diferentes sucesos independientes.

---

<sup>35</sup> De forma contraria, la definición de entropía partiendo de la segunda ley no necesita de modelo estructural alguno, es decir, no depende en lo más mínimo si el sistema está compuesto de átomos y moléculas [9].

Si un sistema de equilibrio con una probabilidad  $\Omega$  y una entropía  $S$ , compuesto de partes con probabilidades  $\Omega_i$  y entropías  $S_i$ , entonces [18]:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_i \quad (3.14)$$

$$\Omega = \Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i \quad (3.15)$$

Ya que  $S_i = f(\Omega_i)$  y  $S = f(\Omega)$ ;

$$S_1 + S_2 + \dots + S_i = f(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i) \quad (3.16)$$

Es decir

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) + f(\Omega_3) + \dots + f(\Omega_i) \quad (3.17)$$

Para hallar la forma de la función  $f(\Omega)$ , se deriva la ecuación anterior respecto a los  $\Omega_i$ . Para  $\Omega_1$ :

$$\frac{\partial f(\Omega)}{\partial \Omega_1} = \frac{\partial [f(\Omega_1) + f(\Omega_2) + f(\Omega_3) + \dots + f(\Omega_i)]}{\partial \Omega_1} = \frac{\partial f(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} \quad (3.18a)$$

O de forma equivalente:

$$\frac{\partial f(\Omega)}{\partial \Omega_1} = \frac{\partial [f(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)]}{\partial \Omega_1} * \frac{(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)}{(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)} \quad (3.18b)$$

Al rearrreglar el coeficiente unitario

$$\frac{\partial f(\Omega)}{\partial \Omega_1} = \frac{\partial [f(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)]}{\partial (\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)} * \frac{(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)}{\Omega_1} = \frac{\partial f(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} \quad (3.18c)$$

De forma análoga para  $\Omega_2$ :

$$\frac{\partial f(\Omega)}{\partial \Omega_2} = \frac{\partial [f(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)]}{\partial (\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)} * \frac{(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)}{\Omega_2} = \frac{\partial f(\Omega_2)}{\partial \Omega_2} \quad (3.19)$$

Y así sucesivamente hasta  $\Omega_i$ .

Al dividir por parejas los segundos y terceros términos de las ecuaciones (3.18c) y (3.19):

$$\frac{\left\{ \frac{\partial [f(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)]}{\partial (\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)} * \frac{(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)}{\Omega_1} \right\}}{\left\{ \frac{\partial [f(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)]}{\partial (\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)} * \frac{(\Omega_1 * \Omega_2 * \dots * \Omega_i)}{\Omega_2} \right\}} = \frac{\frac{\partial f(\Omega_1)}{\partial \Omega_1}}{\frac{\partial f(\Omega_2)}{\partial \Omega_2}} \quad (3.20)$$

Al simplificar,

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\frac{\partial f(\Omega_1)}{\partial \Omega_1}}{\frac{\partial f(\Omega_2)}{\partial \Omega_2}} \quad (3.21)$$

Es decir,

$$\frac{\partial f(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} * \Omega_1 = \frac{\partial f(\Omega_2)}{\partial \Omega_2} * \Omega_2 \quad (3.22)$$

Al realizar el mismo procedimiento para todas las  $\Omega_i$ , se puede llegar a la conclusión de que

$$\frac{\partial f(\Omega_i)}{\partial \Omega_i} * \Omega_i = \frac{\partial f(\Omega_{m \neq i})}{\partial \Omega_{m \neq i}} * \Omega_{m \neq i} \quad (3.23)$$

Donde  $m$  es cualquier parte del sistema diferente de  $i$ . Para que la igualdad anterior se cumpla, cada miembro debe de ser una constante, digamos  $k$ , es decir:

$$\frac{\partial f(\Omega_i)}{\partial \Omega_i} * \Omega_i = \frac{\partial f(\Omega_i)}{\partial \ln \Omega_i} = k \quad (3.24)^{36}$$

Integrando la ecuación anterior

$$\int \partial f(\Omega_i) = \int k * \partial \ln \Omega_i \quad (3.25)$$

Es decir

$$S_i = f(\Omega_i) = k * \ln \Omega_i + C \quad (3.26)$$

A partir de la ecuación (3.26), se puede establecer que,

$$S = k * \ln \Omega + C \quad (3.27)$$

Donde  $k$  y  $C$  son constantes a evaluar; pero como la ecuación anterior tiene validez general se debe aplicar entre otras cosas a un cristal perfecto a 0 K. Para este cristal, de acuerdo a la tercera ley de la termodinámica,  $S = 0$ . Así mismo, puesto que el cristal es perfecto, tiene sólo una distribución posible,  $\Omega = 1$ . Al introducir estos valores en la ecuación anterior [29]

$$0 = k * \ln 1 + C \quad (3.28)$$

Se ve que  $C = 0$ , por tanto

$$S = k * \ln \Omega \quad (3.29)$$

La ecuación anterior se denomina *postulado de Boltzmann*. La constante  $k$  es una constante universal de acuerdo a la deducción expuesta, y su demostración se ha realizado para el caso particular de un gas ideal, lo cual resulta suficiente [18].

En el ensamble, los sistemas se distribuyen en los diferentes estados cuánticos; cada ordenamiento posible de los sistemas en los estados cuánticos se denomina *configuración* del ensamble. El número de configuraciones se simboliza por  $\Omega$ ; así la entropía del ensamble de acuerdo con Boltzmann se define de acuerdo a la ecuación (3.29).

<sup>36</sup> De acuerdo a la ecuación (2.159), si  $\frac{\partial \Omega_i}{\Omega_i} = \partial \ln \Omega_i$ , entonces  $\frac{1}{\partial \ln \Omega_i} = \frac{\Omega_i}{\partial \Omega_i}$ .

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $k = \frac{R}{N_A}$ , y  $\Omega$  es el número de configuraciones posibles del sistema en conformidad con el estado específico del mismo. Como la probabilidad de un estado específico del sistema es proporcional al número de configuraciones que lo constituyen, está claro que la entropía depende del logaritmo de la probabilidad del estado.

La entropía del sistema es la entropía del ensamble dividida por el número de sistemas  $N$ , así que:

$$S = \frac{S}{N} = \frac{k \ln \Omega}{N} \quad (3.30)$$

El número total de modos distinguibles de colocar los sistemas en los estados cuánticos, es el número de configuraciones  $\Omega$  del ensamble. Para el cálculo de  $S$ , se calcula primero  $\Omega$

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! * n_2! * n_3! \dots} \quad (3.31)$$

Al aplicar propiedades de los logaritmos, se tiene:

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (3.32)$$

Si  $N$  es grande, la fórmula de aproximación de Stirling<sup>37</sup> establece que  $\ln x! = x \ln x - x$ . Entonces,

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \left[ \sum_i n_i \ln n_i - \sum_i n_i \right] \quad (3.33)$$

Y ya que  $\sum_i n_i = N$ ;  $n_i = P_i * N$ ; y  $\sum_i P_i = 1$

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_i (P_i * N) \ln(P_i * N) + N \quad (3.34)$$

Al desarrollar el logaritmo  $(P_i * N)$

$$\ln \Omega = N \ln N - \left[ N \sum_i P_i * (\ln P_i + \ln N) \right] \quad (3.35)$$

Distribuyendo la suma,

$$\ln \Omega = N \ln N - \left[ N \left( \sum_i P_i * \ln P_i + \sum_i P_i * \ln N \right) \right] \quad (3.36)$$

Y simplificando

$$\ln \Omega = N \ln N - N \sum_i P_i * \ln P_i - N \ln N = -N \sum_i P_i * \ln P_i \quad (3.37)$$

<sup>37</sup> La forma precisa de la aproximación de Stirling es:  $\ln x! = (2\pi)^{\frac{1}{2}} x^{x+\frac{1}{2}} e^{-x}$  [3].

Al reemplazar este resultado en la ecuación (3.30), se obtiene la entropía del sistema

$$S = \frac{S}{N} = \frac{k * (-N \sum_i P_i * \ln P_i)}{N} = -k * \sum_i P_i * \ln P_i \quad (3.38)$$

La ecuación anterior expresa la dependencia de la entropía con  $P_i$ . Debe notarse que  $P_i$  es la fracción de sistemas en el estado con energía  $E_i$ , de manera que la forma de la suma en la ecuación anterior tiene la apariencia de la entropía de mezclado. Los sistemas del conjunto están *mezclados* o dispersos en los posibles estados energéticos del sistema. Esta *mezcla* o dispersión es la causante de la propiedad de un sistema conocida como entropía [9].

## III.6 TIPOS DE ENSAMBLE

### III.6.1 ENSAMBLE MICROCANÓNICO

Existen dos tipos de sistemas frecuentes en termodinámica química, el primero es un sistema aislado ( $N, V$  y  $E$  constantes) y el segundo es un sistema cerrado isotérmico ( $N, V$  y  $T$  constantes). Los ensambles correspondientes se denominan ensamble microcanónico y ensamble canónico, respectivamente [38].

El ensamble microcanónico es de primordial importancia teórica debido a que conduce a una construcción clara y satisfactoria de un ensamble de equilibrio mediante la aplicación directa del principio de igual probabilidad. Sin embargo, en la mayoría de los problemas no triviales<sup>38</sup> éste ensamble resulta ser una herramienta matemática complicada e inflexible [10].

Un ensamble microcanónico se define como un conjunto de microestados en los que el volumen, número de partículas y energías de cada microestado son los mismos. Así, en el caso de un ensamble microcanónico, tenemos [3]:

$$N = \sum_j N_j = j \cdot N_j \quad (3.39)$$

$$V = \sum_j V_j = j \cdot V_j \quad (3.40)$$

$$E_{sistema} = \sum_j E_j = j \cdot E_j \quad (3.41)$$

En el ensamble microcanónico la exigencia de que todos los sistemas tengan exactamente la misma energía implica que cada sistema está aislado individualmente. Por tanto  $N, V, E$  son invariables [1].

La pregunta inicial a ser respondida sobre la predicción de propiedades de sistemas infinitos utilizando únicamente medios finitos es si hay algún medio finito posible que permita predecir cualquier cosa. Fue la pregunta respondida por Maxwell, Boltzmann y Gibbs hace más de un siglo. Ellos argumentaban que, para un sistema, cuya energía se conservaba, se sabe al menos el valor de la energía conservada.

<sup>38</sup> La soluciones triviales son aquellas soluciones obvias, comunes, sin importancia, es decir, sin interés [105], [101].

Entonces, si no supiéramos absolutamente nada más acerca del sistema, estaríamos forzados a decir que se estaría estudiando una densidad, la cual sería invariable en la superficie de energía constante. A ésta función de densidad se le denomina ensamble microcanónico [62].

Supóngase que un sistema tiene un volumen  $V$ , contiene  $N$  moléculas de un único componente, y se sabe que posee una energía  $E$ . Es decir, es un sistema aislado con  $N, V$  y  $E$  establecidas.

Cada uno de los sistemas en éste ensamble es un sistema mecánico cuántico de  $N$  átomos o moléculas que interactúan en un contenedor de volumen  $V$ . Los valores de  $N$  y  $V$ , junto con las leyes de fuerza entre las moléculas, son suficientes para determinar los valores característicos de la energía  $E_j$  de la ecuación de Schrödinger<sup>39</sup>, junto con sus degeneraciones<sup>40</sup> asociadas  $g(E_j)$ . Estas energías son las únicas energías disponibles al sistema de  $N$  constituyentes. De ahí, que la energía establecida  $E$  debe ser alguna de las  $E_j$  energías, y consecuentemente, haya una degeneración  $g(E)$  [32].

Se debe advertir que existen  $g(E)$  diferentes estados cuánticos consistentes con las únicas cosas que se conocen acerca del sistema macroscópico de interés, concretamente, los valores de  $N, V$  y  $E$ . Aunque todos los sistemas en el ensamble son idénticos desde un punto de vista termodinámico, no son necesariamente idénticos a nivel molecular. Hasta ahora no se ha dicho nada sobre la distribución de los miembros del ensamble con respecto a los  $g(E)$  estados cuánticos posibles.

Posteriormente se restringirá al ensamble a obedecer el *principio de igual probabilidades*. Es decir, que se requiere que cada uno de los  $g(E)$  estados cuánticos sea representado un número igual de veces en el ensamble. Debido a que no se tiene información para considerar a cualquiera de los  $g(E)$  estados cuánticos más importante que cualquier otro, se debe tratar a cada uno con igualdad, es decir, se debe utilizar el principio de igual probabilidad. Todos los  $g(E)$  estados cuánticos son consistentes con la única información que se tiene sobre el sistema, los valores de  $N, V$  y  $E$  [36]. Claramente, el número de sistemas en el ensamble debe ser una integral múltiple de  $g(E)$ . El número de sistemas en un ensamble es enorme y puede ser arbitrariamente agrandado simplemente al duplicar, triplicar, y así sucesivamente, el tamaño del ensamble [32].

Una interpretación alternativa del principio de igual probabilidad es que un sistema aislado ( $N, V$  y  $E$  constantes) es igualmente probable en cualquiera de sus  $g(E)$  posibles estados cuánticos [20].

Para aplicaciones más prácticas, no se consideran sistemas aislados, sino a aquellos en los que más que su energía, tienen su temperatura constante [32].

---

<sup>39</sup> La ecuación de Schrödinger desempeña el papel de las Leyes de Newton y la conservación de la energía en la mecánica clásica, es decir, predice el comportamiento futuro de un sistema dinámico.

<sup>40</sup> La degeneración de un determinado valor de energía, cuenta el número de formas posibles en las que un estado cuántico, un átomo, una partícula o un sistema pueden tener un mismo valor de energía. Aquellos sistemas físicos con un determinado valor de energía y con un único posible estado del sistema, se denominan, no degenerados. Por ejemplo, si un conjunto de tres números cuánticos suman el mismo total que otro conjunto de tres números cuánticos distintos, o si los números cuánticos mismos intercambian valores, las energías serían exactamente las mismas. La degeneración de un sistema aislado compuesto de  $N$  – constituyentes es del orden de  $10^N$  para todos, sin considerar las más bajas energías.

### III.6.2 ENSAMBLE CANÓNICO [62]

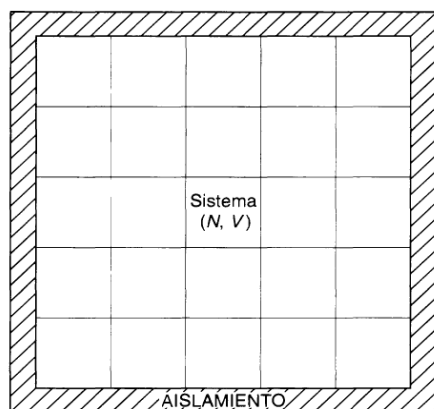
En la presentación del ensamble microcanónico la típica situación experimental en consideración es aquella donde un sistema macroscópico se aproxima al equilibrio en aislamiento térmico de sus alrededores. En la práctica, sin embargo, ésta no es la configuración experimental más típica. Es mucho más común tener el sistema macroscópico, del cual realizamos mediciones, situado en contacto térmico con un sistema macroscópico mucho más grande (el baño de calor) cuya función es mantener el sistema en observación, en equilibrio térmico.

En ésta situación experimental no se tiene en absoluto, interés en la dinámica del baño de calor cuya única función es definir la temperatura, por tanto se tiene la libertad de describir al baño de calor mediante cualquier invención que se plazca mientras que el equilibrio térmico se mantenga.

Un sistema para el cual el ensamble canónico es apropiado, puede ser visualizado como un subsistema para el cual el ensamble microcanónico es aplicable. Ésta observación permite derivar la ley de distribución para los estados en un ensamble canónico [10].

Si se considera un sistema con un volumen fijo  $V$ , que contiene un gran número  $N$  de moléculas. Como las energías de las moléculas individuales tienen valores discretos, las energías posibles del sistema tienen valores discretos  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_i$ . Especificamos que la temperatura es constante, ya que el sistema está inmerso en una reserva de calor a temperatura constante. El sistema intercambia energía con la reserva, por lo tanto, si realizamos cierto número de observaciones del sistema, encontraremos que tiene un estado cuántico diferente, que tiene un valor de  $E_i$  diferente, en cada observación. La energía termodinámica es el promedio de las energías encontradas en gran número de observaciones. Si queremos, en lugar de observar un sistema gran número de veces, podemos construir gran número de sistemas idénticos y sumergirlos en la misma reserva de temperatura y realizar una observación de cada sistema. Se encuentra que cada uno tiene un estado cuántico diferente; la energía se obtiene promediando sobre todos los sistemas [9].

El ensamble canónico está formado por un gran número de sistemas cerrados, cada uno con un volumen fijo y un número de moléculas fijo, que se encuentran inmersos en un foco calorífico. Para calcular el promedio del ensamble, se debe conocer la distribución de estados cuánticos, es decir, la probabilidad de encontrar a un sistema cualquiera del ensamble canónico en un estado cuántico determinado. Para realizar el cálculo, visualizaremos los  $K$  sistemas del ensamble canónico como celdas de volumen  $V$  que contienen cada una de ellas  $N$  moléculas. Todas las celdas están en contacto térmico entre sí pero el ensamble está térmicamente aislado del exterior, como se ilustra en la Figura III.1.



**FIGURA III.1** Ensamble canónico formado por  $K$  sistemas; cada uno de ellos está en contacto térmico con los restantes  $K - 1$  sistemas, permitiendo el intercambio de energía [38].



El ensamble canónico es un sistema aislado de volumen  $KV$  con  $KN$  moléculas y energía total  $E_t$ . Los  $K$  sistemas pueden estar en diferentes estados de energía y pueden intercambiar energía entre sí. Cada sistema está en contacto con un foco calorífico formado por los otros  $(K - 1)$  sistemas.

Si hay  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$  sistemas que se encuentran en los estados cuánticos  $1, 2, \dots, i, \dots$ , con valores propios de la energía  $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$  respectivamente, los valores  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$  determinan la distribución de estados cuánticos en el ensamble canónico. Hay muchas distribuciones que satisfacen las relaciones [38]:

$$\sum_i n_i = K \quad (3.42)$$

$$\sum_i n_i E_i = E_t \quad (3.43)$$

$$T = T_i \quad (3.44)$$

Sea  $n$  una distribución *determinada* de estados cuánticos que se compone de  $n_1$  sistemas en el estado cuántico 1,  $n_2$  sistemas en el estado cuántico 2, etc. Hay un gran número de estados,  $\Omega(n)$ , del ensamble canónico compatibles con esta determinada distribución. El valor de  $\Omega(n)$  es el número que tenemos que calcular [38].

El término canónico significa “que se ajusta a las características” debido a que éste es el ensamble que con más frecuencia se emplea, salvo que el problema de interés disponga que se mantengan constantes otras variables.

En el ensamble canónico, cada miembro del ensamble se introduce en un baño a temperatura tal que la energía del ensamble total es constante. Además, las paredes que definen el volumen de las unidades pueden conducir el calor, permitiendo el intercambio de energía con el medio [14].

### III.6.3 FUNCIÓN DE PARTICIÓN

El motivo por el cual las funciones de partición son tan importantes reside en que es posible calcular todas las cantidades termodinámicas a partir de ellas. Esto significa que todo el comportamiento macroscópico de la materia en equilibrio puede predecirse si se ha evaluado la función de partición [26].

La función de partición se define en términos de las posibles energías de las partículas de un sistema. Los creadores de la termodinámica estadística dedujeron sus ecuaciones sin comprender la teoría cuántica de la naturaleza. Pero ahora se sabe que el comportamiento atómico y molecular se describe por medio de la mecánica cuántica [3]. La función de partición es el vínculo entre la termodinámica y la mecánica cuántica [11].

El postulado fundamental de la mecánica estadística para un sistema de volumen determinado en equilibrio con los alrededores a una temperatura fija es que la probabilidad del estado cuántico depende solo de su energía, y todos los estados cuánticos con igual energía tienen la misma probabilidad [44].

Para evaluar las funciones de partición es más sencillo suponer que las formas traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear de energía pueden considerarse por separado. En este caso hay expresiones compactas para las funciones de partición, que se evalúan con facilidad si se tienen los datos necesarios acerca de las moléculas; en particular se requiere conocer la masa, los momentos de inercia, las frecuencias vibracionales y los niveles electrónicos de energía [26].

Considérese un conjunto de gran número  $N$  de sistemas idénticos, un *ensamble*. Cada sistema del ensamble tiene uno de los valores de la energía, así que podemos escribir la distribución de la energía de la manera siguiente [9]:

$$\text{Energía:} \quad E_1 \quad E_2 \quad E_3 \dots E_i$$

$$\text{Número de sistemas:} \quad n_1 \quad n_2 \quad n_3 \dots n_i$$

La probabilidad de encontrar un sistema con la energía  $E_i$  es  $P_i = n_i/N$ . Esta probabilidad depende de la energía  $E_i$ ; por consiguiente:

$$P_i = f(E_i) \quad (3.45)$$

Así mismo, la probabilidad de encontrar un sistema con la energía  $E_j$  es:

$$P_j = f(E_j) \quad (3.46)$$

Supóngase que se escogen dos sistemas del ensamble; la probabilidad  $P_{ij}$  de que un sistema tenga energía  $E_i$  y otro tenga energía  $E_j$  es el producto de las probabilidades individuales,

$$P_{ij} = P_i * P_j = f(E_i) * f(E_j) \quad (3.47)$$

Existe otra manera de elegir dos sistemas del colectivo. Supóngase que se hacen parejas de sistemas al azar para formar  $N/2$  pares de sistemas. La probabilidad de que un par tenga energía  $E_i + E_j$ , es también  $P_{ij}$  y debe ser la misma función de la energía para la pareja que el  $P_i$  lo es del sistema individual;  $P_{ij}$  difiere como máximo en una constante multiplicativa  $B$ , ya que el número total de sistemas implicados es diferente. Por tanto,

$$P_{ij} = B * f(E_i + E_j) \quad (3.48)$$

Al combinar la expresión anterior con la ecuación (3.47), obtenemos la ecuación funcional:

$$f(E_i) * f(E_j) = B * f(E_i + E_j) \quad (3.49)$$

Sí

$$m = E_i + E_j \quad (3.50)$$

Y diferenciando la ecuación respecto de  $E_i$

$$\frac{d(B * f(m))}{dE_i} = \frac{d(f(E_i) * f(E_j))}{dE_i} \quad (3.51)$$

$$B \frac{df(m)}{dE_i} = f(E_i) * \frac{df(E_j)}{dE_i} + f(E_j) * \frac{df(E_i)}{dE_i} \quad (3.52)$$

$$B * f'(m) = f(E_j) * f'(E_i) \quad (3.53)$$

De forma análoga diferenciando la misma ecuación en función de  $E_j$

$$\frac{d(B * f(m))}{dE_j} = \frac{d(f(E_i) * f(E_j))}{dE_j} \quad (3.54)$$

$$B * f'(m) = f'(E_j) * f(E_i) \quad (3.55)$$

Al igualar las diferenciales y dividiendo por  $f(E_j) * f(E_i)$

$$\frac{f(E_j) * f'(E_i)}{f(E_j) * f(E_i)} = \frac{f'(E_j) * f(E_i)}{f(E_j) * f(E_i)} \quad (3.56)$$

Es decir,

$$\frac{f'(E_i)}{f(E_i)} = \frac{f'(E_j)}{f(E_j)} \quad (3.57)$$

La ecuación anterior se cumple solamente si cada miembro es una constante, digamos  $\beta$ , por tanto,

$$\frac{f'(E_i)}{f(E_i)} = \beta \quad (3.58)$$

Que también puede escribirse como

$$\frac{df(E_i)}{dE_i * f(E_i)} = \beta \quad (3.59)$$

Al integrar

$$\int \frac{df(E_i)}{f(E_i)} = \int \beta * dE_i \quad (3.60)$$

$$\ln(f(E_i)) = \beta * E_i + \ln B \quad (3.61)$$

En consecuencia,

$$f(E_i) = B * e^{\beta * E_i} \quad (3.62)$$

La situación física obliga a escoger un signo negativo en la exponencial; ya que si se conserva el signo positivo, la ecuación anterior predice que, a medida que la energía  $E_i$  tiende a infinito, la probabilidad de encontrar tales sistemas se hace infinita. Mientras que con el exponente negativo, la ecuación pronostica que la probabilidad de encontrar un sistema con energía infinita es cero, lo que sí tiene sentido físico.

Es decir, la forma verdadera de la ecuación anterior debe ser:

$$f(E_i) = B * e^{-\beta * E_i} \quad (3.63)$$

<sup>41</sup> Debe de notarse que  $\ln B$  también es una constante como la que normalmente suele utilizarse en el proceso de integración.

La constante  $\beta$  debe ser la misma para todos los sistemas; de otra forma no se satisface la relación funcional (3.49). La determinación de la constante  $B$  se realiza mediante la condición de que la suma de las probabilidades en todos los estados posibles de energía es la unidad, es decir:

$$\sum_i P_i = 1 \quad (3.64)$$

$$\sum_i P_i = B * \sum_i e^{-\beta * E_i} \quad (3.65)$$

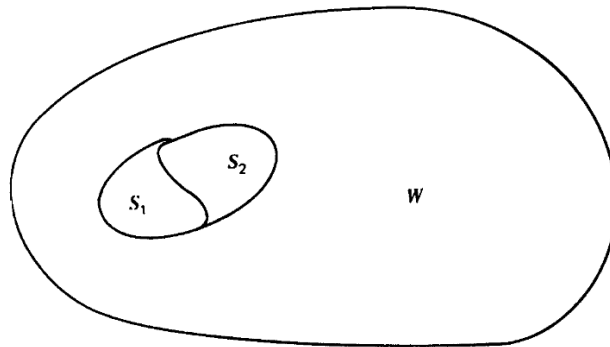
La suma del término de la derecha de la ecuación anterior se denomina *función de partición*, o *suma de estados*, y se representa por el símbolo  $Q$ :

$$Q = \sum_i e^{-\beta * E_i} \quad (3.66)$$

En consecuencia  $B = 1/Q$ , y la ecuación (3.65) queda como [9]

$$P_i = \frac{1}{Q} * e^{-\beta * E_i} \quad (3.67)$$

Para determinar algunos aspectos, sobre la naturaleza de  $\beta$  y la función de partición, imagínese un gran universo  $W$ , con dos subsistemas  $S_1$  y  $S_2$  (Figura III.2) [2].



**FIGURA III.2** Dos sistemas en contacto térmico [2].

Los cuales se asumen que se encuentran en contacto térmico mutuo, es decir, que pueden intercambiar energía a través de una débil interacción. Además de que ambos sistemas sean muy grandes comparados con el rango de las fuerzas intermoleculares, su energía de interacción mutua, aunque físicamente importante para asegurar el contacto térmico, es sin embargo insignificamente pequeña comparada con la energía contenida de  $S_1$  y  $S_2$  de forma independiente. Una extensión sencilla del argumento, muestra que la probabilidad de encontrar el sistema  $S_1$  en el estado  $n$  (energía  $E_{1n}$ ) y  $S_2$  en el estado  $m$  (energía  $E_{2m}$ ) es:

$$p_{nm} = (Q_1^{-1} e^{-\beta_1 E_{1n}}) (Q_2^{-1} e^{-\beta_2 E_{2m}}) \quad (3.68)$$

Donde

$$Q_i = \sum_i e^{-\beta_i E_{ir}} \quad i = 1,2 \quad (3.69)$$

En principio,  $\beta_1$  no es necesariamente igual a  $\beta_2$ . Sin embargo, se requiere que  $S_1$  y  $S_2$  se encuentren en equilibrio térmico entre sí. En éste caso, la situación es igualmente bien descrita al considerar un sistema en conjunto S, con energía  $E_{nm} = E_{1n} + E_{2m}$  inmersa en el mundo externo W. Su probabilidad de distribución está dada por el ensamble canónico:

$$p_{nm} = (Q^{-1} e^{-\beta(E_{1n}+E_{2m})}) \quad (3.70)$$

Con

$$Q = \sum_{n,m} e^{-\beta(E_{1n}+E_{2m})} \quad (3.71)$$

La condición de equilibrio térmico entre  $S_1$  y  $S_2$  requiere la igualdad de la ecuación (3.68) y (3.70), lo cual implica que:

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta \quad (3.72)$$

Y de forma conjunta, que:

$$Q = Q_1 * Q_2 \quad (3.73)$$

O de manera equivalente:

$$\ln Q = \ln Q_1 + \ln Q_2 \quad (3.74)$$

Lo que nos indica que las dos distribuciones canónicas que representan sistemas en equilibrio térmico, deben tener el mismo parámetro  $\beta$ . Por otro lado, la termodinámica nos indica que dos sistemas en equilibrio térmico deben tener la misma temperatura. Por lo que, se llega a una provisional interpretación de que  $\beta$  debe ser una función de la temperatura únicamente:

$$\beta = \beta(T) \quad (3.75)$$

Al considerar ahora la función de partición Q; se presenta como una función del volumen V y de la temperatura T (también, por supuesto, del número de partículas N, las cuales permanecen constantes). La ecuación (3.74) muestra que  $\ln Q$  es una función aditiva, es decir, es la suma de las funciones correspondientes  $\ln Q_i$  de las partes del sistema, al asumir las pequeñas interacciones despreciables. Ésta propiedad sugiere que  $\ln Q$  es una cantidad extensiva, es decir, una cantidad proporcional al número N de partículas en el sistema [2].

### III.6.4 DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL – BOLTZMANN [3]

Si tratamos de entender la termodinámica del macroestado, será necesario determinar cuántas partículas del sistema tienen cierta energía en un microestado determinado.

Si suponemos que  $N_0$  partículas del sistema se encuentran en el estado energético  $\epsilon_0$ ,  $N_1$  partículas se encuentran en el estado energético  $E_1$ , etc. Y si denotamos el número de maneras en que podemos obtener esta disposición mediante  $W$ , entonces de acuerdo con la fórmula de combinación, tenemos:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots} \quad (3.2)$$

Éste es exactamente el número de maneras de colocar el número correcto de partículas en los estados energéticos específicos. Si tomamos en cuenta la degeneración de cada estado energético,  $g_j$ , entonces el número total de posibles formas debe incluir como factor las degeneraciones. Si hay  $N_j$  partículas con degeneración  $g_j$ , entonces el número de formas en que las partículas  $N_j$  pueden distribuirse entre estos estados degenerados es  $(g_j)^{N_j}$ .

Para todas las partículas y todas las degeneraciones individuales

$$W_{deg} = (g_0)^{N_0} \cdot (g_1)^{N_1} \cdot (g_2)^{N_2} \cdot (g_3)^{N_3} \cdot \dots = \prod_j (g_j)^{N_j} \quad (3.76)$$

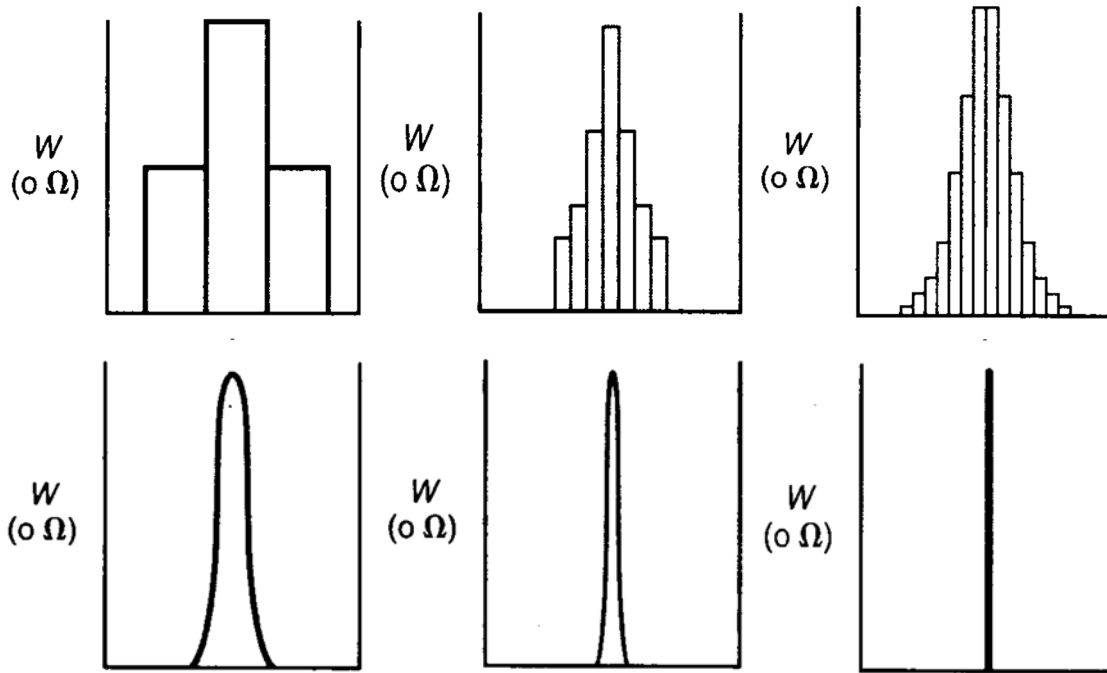
En la que la degeneración del estado basal,  $g_0$ , se cuenta  $N_0$  veces (por las  $N_0$  partículas con energía  $E_0$ ), etc. No olvidemos que las degeneraciones pueden ser muy grandes; en los estados de traslación de un mol de átomos, la degeneración es del orden de  $10^{20}$ . El número total de formas en que estas  $N$  partículas pueden estar presentes en dicho arreglo, que se denota  $\Omega$ , es el producto de  $W$  y  $W_{deg}$

$$\Omega = W \cdot W_{deg} = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \cdot \prod_j (g_j)^{N_j} \quad (3.77)$$

$N_0, N_1, N_2$ , etc., son los números de ocupación para un nivel dado de energía. Como es de imaginarse,  $\Omega$  es un número *enorme*. Además hemos supuesto un conjunto específico de números de ocupación  $N$ .

Por supuesto, conforme  $N$  aumenta,  $\Omega$  crece considerablemente. Pero, aunque las alturas absolutas ( $\Omega$ ) de los puntos máximos crecen factorialmente, las amplitudes de los máximos no crecen al mismo ritmo. Por consiguiente, conforme  $N$  aumenta, la forma relativa de los máximos se estrecha cada vez más. Esto implica que, aunque el número de posibles combinaciones crece, el número de combinaciones pobladas a cualquier grado significativo se reduce progresivamente, como se aprecia en la Figura III.3. Por lo tanto, la combinación correspondiente a la combinación más probable es abrumadoramente superior a cualquier otra combinación.

Si tenemos una expresión para  $\Omega$  en términos de los valores de  $N_j$ , podemos calcular la derivada de dicha expresión respecto al conjunto de  $N_j$  e igualarla a cero (recordemos que, en un punto máximo de una gráfica, la derivada, es decir la pendiente, es igual a cero). Así, podemos deducir una expresión que podría resultar significativa. Sin embargo la expresión para  $\Omega$  no puede maximizarse por sí misma.



**FIGURA III.3** Cuando el número de partículas y los posibles arreglos son cada vez más grandes, la gráfica se estrecha progresivamente, y también el eje  $x$  (que representa los conjuntos posibles de números de ocupación) se vuelve cada vez más grande [3].

En lugar de maximizar  $\Omega$  directamente, maximicemos  $\ln \Omega$ . Además si maximizamos  $\ln \Omega$ , se puede utilizar la aproximación de Stirling, por lo que podemos evaluar  $\ln \Omega$  de la siguiente manera:

$$\ln \Omega = \ln \left( \frac{N!}{\prod_j N_j!} \cdot \prod_j (g_j)^{N_j} \right) \quad (3.78)$$

Aplicando las propiedades de los logaritmos, simplificamos el miembro derecho de la ecuación para obtener:

$$\ln \Omega = \ln N! + \sum_j (\ln g_j^{N_j} - \ln N_j!) \quad (3.79)$$

Si aplicamos la aproximación de Stirling en ambos términos factoriales y usamos otra propiedad de los logaritmos, obtenemos:

$$\ln \Omega = N \ln N - N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j + N_j) \quad (3.80)$$

Podemos distribuir el signo de suma para los tres términos y obtener:

$$\ln \Omega = N \ln N - N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j + \sum_j N_j \quad (3.81)$$

La suma  $\sum N_j$  es igual a  $N$ , el número total de partículas; así, esos dos términos se cancelan en el miembro derecho. De nuevo, podemos aplicar las propiedades de los logaritmos y volver a ordenar los términos restantes dentro de la suma para obtener:

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_j N_j \ln \frac{g_j}{N_j} \quad (3.82)$$

Con el fin de maximizar  $\ln \Omega$  en término de las dos restricciones, podemos expresar las ecuaciones para  $\ln \Omega$ ,  $N$  y  $E$  como una sola combinación lineal y maximizar la suma resultante de tres términos. Sin embargo, no conocemos las magnitudes relativas de los términos individuales de la suma. Por consiguiente, multiplicaremos dos de los tres términos por un factor de ponderación para  $E$ . Esta técnica se denomina *método de multiplicadores de Lagrange indeterminados*, la cual da como resultado la expresión a minimizar:

$$\ln \Omega + \alpha \cdot N - \beta \cdot E \quad (3.83a)$$

El signo negativo se emplea por conveniencia. Si sustituimos  $\Omega$ ,  $N$  y  $E$ , obtenemos

$$\left( N \ln N + \sum_j N_j \ln \frac{g_j}{N_j} \right) + \alpha \cdot \sum_j N_j - \beta \cdot \sum_i N_i \cdot E_i \quad (3.83b)$$

Puesto que la compacidad de una distribución se encuentra determinada por los números de ocupación, calculamos la derivada de ésta expresión respecto a los valores  $N_j$  (recorriendo todos los subíndices  $j$ ) y requerimos que todos en conjunto sean iguales a cero, como corresponde al punto máximo en la gráfica de una función.

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left[ \left( N \ln N + \sum_j N_j \ln \frac{g_j}{N_j} \right) + \alpha \cdot \sum_j N_j - \beta \cdot \sum_i N_i \cdot E_i \right] = 0 \quad (3.84)$$

Para cada valor de  $N_j$ . Por consiguiente, la ecuación anterior da las expresiones correspondientes a  $j$  que deben ser iguales a cero.

La derivada de  $N \ln N$  con respecto a  $N_j$  es igual a cero, ya que  $N \ln N$  es una constante. Aunque  $N_j$  y  $N_i$  representan diferentes números de ocupación en el caso de un sistema suficientemente grande, siempre habrá casos en que  $N_i = N_j$ . Por lo tanto, el efecto de la derivada en términos de  $j$  consiste en eliminar todos los términos en las sumas restantes, excepto en una, aquella en que  $N_i = N_j$ .

Así quedan  $i$  ecuaciones de la forma:

$$\ln \frac{g_j}{N_j} - 1 + \alpha - \beta E_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.85)$$

Por simplicidad, redefinimos el factor indeterminado  $\alpha$  de la siguiente manera:

$$\alpha \equiv \alpha - 1 \quad (3.86)$$



Reordenando y particularizando para un solo valor de  $i$ , obtenemos:

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = -\alpha + \beta E_i \quad (3.87)$$

$$\ln \frac{N_i}{g_i} = \alpha - \beta E_i \quad (3.88)$$

$$\frac{N_i}{g_i} = e^{\alpha - \beta E_i} = e^\alpha * e^{-\beta E_i} \quad (3.89)$$

$$N_i = g_i e^\alpha e^{-\beta E_i} \quad (3.90)$$

Si sumamos los valores de ambos miembros de la ecuación anterior sobre todos los posibles valores de  $i$ , obtenemos,

$$\sum_i N_i = N = \sum_i g_i e^\alpha e^{-\beta E_i} \quad (3.91)$$

Donde hemos recurrido al hecho de que  $\sum_i N_i = N$ . Ya que  $e^\alpha$  es una constante ( $e$  es una constante y  $\alpha$  también) sacamos como factor a este término para obtener,

$$N = e^\alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \quad (3.92)$$

El número  $N$  debe satisfacer una expresión en función de las degeneraciones de los niveles de energía,  $g_i$ , y una expresión exponencial que está relacionada con la energía del  $i$  –ésimo estado cuántico. Ésta ecuación también depende de alguna función exponencial  $e^\alpha$  y de la constante  $\beta$ , cuyas formas aún desconocemos.

La expresión  $\sum_i g_i e^{-\beta E_i}$  es común en termodinámica estadística, por lo que se define a  $q$  como [3]:

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \quad (3.93)$$

Ésta cantidad  $q$  recibe el nombre de *función de partición* y desempeña un papel fundamental en termodinámica estadística. Ya que hemos definido nuestro sistema como un ensamble canónico,  $q$  normalmente recibe el nombre *función de partición del ensamble canónico*.

Aun cuando no conocemos el número absoluto de partículas  $N_i$  en el estado de energía  $E_i$ , podemos determinar que *fracción* del total de partículas se encuentra en dicho estado (y, por consiguiente, si conocemos el número total de partículas, podemos calcular el número absoluto  $N_i$ ).

Esto se hace aplicando las expresiones anteriores de  $q$  y  $N_i$ . La fracción está dada por la expresión  $N_i/N$  que, de acuerdo con dichas ecuaciones, es:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^\alpha e^{-\beta E_i}}{e^\alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i}} = \frac{g_i e^\alpha e^{-\beta E_i}}{e^\alpha \cdot q} \quad (3.94)$$

La función exponencial  $e^\alpha$  se cancela:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{q} \cdot g_i e^{-\beta E_i} \quad (3.95)$$

En el caso de cualquier distribución dada (en realidad, la distribución más probable) de un ensamble canónico,  $q$  constituye una constante que depende de las temperaturas, los números de partículas y los volúmenes de los microestados. La degeneración del  $i$  –ésimo estado de energía también constituye una constante para una sustancia dada, y  $e$  y  $\beta$  también son constantes. Por consiguiente, la única variable hasta ahora es  $E_i$ , la energía del estado cuántico.

La población de cualquier nivel de energía es una función exponencial negativa del valor del nivel de energía que se encuentra sobre el estado basal, es decir, la población de los niveles de energía disminuye exponencialmente conforme aumenta la energía. Éste tipo de distribución de población recibe el nombre de *distribución de Maxwell – Boltzmann* (a veces llamada de forma más conocida *distribución de Boltzmann*). Puede observarse que el término  $\alpha$  no se encuentra presente en la ecuación anterior. Sin embargo, la constante  $\beta$  permanece.

La ecuación anterior es el resultado final de interés. Cuantitativamente describe la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado, de la configuración de energía dado, de la configuración de energía dominante. Podemos comparar la ecuación anterior con la expresión para la probabilidad de variables discretas, definida como:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^M f_i} \quad (3.13)$$

Ésta comparación demuestra que la distribución de Boltzmann no es nada más que un enunciado de probabilidad, sirviendo la función de partición para normalizar la distribución de probabilidad.

Sin embargo, la *ley de distribución de Boltzmann*, da a cualquier temperatura  $T$ , la fracción del número total de partículas de un sistema que en el estado más probable o de equilibrio poseerán la energía  $E_i$ . De modo que esta ecuación da la distribución más probable de las partículas de un sistema entre todos los niveles de energía permisibles [29]. En términos de probabilidad, el hecho de que todos los microestados tengan la misma probabilidad de ser observados no implica igual probabilidad de observar todas las configuraciones [14].

### III.6.5 ANÁLOGOS ESTADÍSTICOS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN EL ENSAMBLE CANÓNICO [38]

La mecánica estadística posee dos postulados fundamentales, el primero señala que:

1. El promedio temporal de una propiedad dinámica<sup>42</sup> de un sistema real es igual al promedio de esta propiedad en el ensamble.

<sup>42</sup> Una propiedad dinámica (por ejemplo, la presión) es aquella que fluctúa en el tiempo: por el contrario, propiedad estática (por ejemplo, la masa) es aquella que es constante en el tiempo.

Para calcular el promedio de un ensamble, es necesario conocer las probabilidades de los diferentes estados cuánticos de los sistemas del ensamble. Estas probabilidades se enuncian en el segundo postulado de la mecánica estadística:

2. Todos los estados cuánticos accesibles y distinguibles de un sistema cerrado, de energía constante (ensamble microcanónico), son igualmente probables.

Éstos postulados se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$X = \sum_i P_i X_i \quad (3.96)$$

Y

$$P_1 = P_2 = P_3 = \dots = P_i = \dots \quad (3.97)$$

donde  $X$  es la propiedad macroscópica, dinámica, medida en el sistema real y  $X_i$  es el valor de esta propiedad en el sistema del ensamble que se encuentra en el estado cuántico  $i$ . La probabilidad  $P_i$  es la probabilidad del estado cuántico  $i$  de los sistemas del ensamble, normalizada de tal forma que  $\sum_i P_i = 1$ . La notación  $\sum_i$  indica que la suma se extiende a todos los posibles estados cuánticos.

Aplicando el primer postulado para la obtención de la energía del sistema [32]:

$$U = E = \sum_i P_i * E_i = \sum_i \frac{e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} * E_i = \frac{\sum_i E_i * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} \quad (3.98)$$

$E_i(V, N)$  es la energía del sistema del ensamble que se encuentra en el estado cuántico  $i$ ; el término entre paréntesis  $(V, N)$  indica el ensamble canónico. La función de partición  $Q$  depende de  $\beta, V$  y  $N$ . Por diferenciación parcial de la función de partición, se obtiene otra forma de expresar la ecuación (3.66):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_i e^{-\beta * E_i(V, N)} \right) = - \sum_i E_i(V, N) * e^{-\beta * E_i(V, N)} \quad (3.99)$$

$$U = E = \frac{-\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{V, N}}{Q} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V, N} \quad (3.100)$$

$\beta$  es una propiedad intensiva cuyo valor debe ser el mismo para todos los sistemas del ensamble canónico porque todos estos sistemas están en equilibrio térmico con el mismo foco calorífico.

La única propiedad que posee ésta característica es la temperatura. Sin embargo, las dimensiones de  $\beta$  son las de la inversa de la energía, diferentes de las de la temperatura termodinámica.

La presión es una variable mecánica importante. Cuando un sistema se encuentra en el estado  $i$ ,  $dE_i = -p_i dV$ , es el trabajo hecho sobre el sistema cuando su volumen se incrementa en  $dV$  (manteniendo el número de partículas en el sistema constantes). Por tanto, la presión en el estado  $i$ , está dada por [32]:

$$p_i = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N \quad (3.101)$$

El promedio del ensamble canónico de  $p_i$  es:

$$\bar{p} = \sum_i P_i p_i = - \frac{\sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right) * e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (3.102)$$

$P_i$  es la distribución más probable [20]:

Por tanto, las conexiones con la termodinámica clásica:

$$p = \bar{p} \quad (3.103)$$

$$U = E \quad (3.104)$$

Conocidas como el *postulado del ensamble de Gibbs*.

Para evaluar el valor de  $\beta$ , se deriva la ecuación (3.98) respecto de  $V$ , manteniendo  $N$  y  $\beta$  constantes [32]:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{\left[ \sum_i e^{-\beta * E_i} * \frac{\partial}{\partial V} (\sum_i E_i * e^{-\beta * E_i}) \right] - \left[ \sum_i E_i * e^{-\beta * E_i} * \frac{\partial}{\partial V} (\sum_i e^{-\beta * E_i}) \right]}{(\sum_i e^{-\beta * E_i})^2} \quad (3.105)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{\left[ \sum_i e^{-\beta * E_i} * \left( (-\beta \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * E_i * e^{-\beta * E_i}) + (\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * e^{-\beta * E_i}) \right) \right] - \left[ \sum_i E_i * e^{-\beta * E_i} * (-\beta \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * e^{-\beta * E_i}) \right]}{(\sum_i e^{-\beta * E_i})^2}$$

Al rearrreglar se tiene,

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = -\beta \left( \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * E_i * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} \right) + \left( \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} \right) + \beta \left( \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} * \frac{\sum_i E_i * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} \right) \quad (3.106)$$

Sí

$$\bar{E} \bar{p} = - \left( \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * E_i * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} \right) \quad (3.107)$$

Y

$$\bar{E} \bar{p} = - \left( \frac{\sum_i E_i * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} * \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} * e^{-\beta * E_i}}{\sum_i e^{-\beta * E_i}} \right) \quad (3.108)$$

Y de acuerdo a la ecuación (3.102), se puede escribir la ecuación (3.106) como

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = (-\beta * -\bar{E} \bar{p}) + (-\bar{p}) + (\beta * -\bar{E} \bar{p}) = -\bar{p} + [\beta * (\bar{E} \bar{p} - \bar{E} \bar{p})] \quad (3.109)$$

Al derivar la ecuación (3.102), respecto de  $\beta$ , con  $N$  y  $V$  constantes:

$$\left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \frac{\left[ \sum_i e^{-\beta E_i} * \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right) * e^{-\beta E_i} \right) \right] - \left[ \sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right) * e^{-\beta E_i} * \frac{\partial}{\partial \beta} (\sum_i e^{-\beta E_i}) \right]}{(\sum_i e^{-\beta E_i})^2} \quad (3.110)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = - \frac{\left[\sum_i e^{-\beta E_i} * \left(-\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) * E_i * e^{-\beta E_i}\right)\right] - \left[\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) * e^{-\beta E_i} * \left(-\sum_i E_i * e^{-\beta E_i}\right)\right]}{\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)^2} \quad (3.111)$$

Al reorganizar

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = - \left\{ \left[ \frac{\left(-\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) * E_i * e^{-\beta E_i}\right)}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \right] - \left[ \frac{\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) * e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} * \frac{\left(-\sum_i E_i * e^{-\beta E_i}\right)}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \right] \right\} \quad (3.112)$$

Al comparar con las ecuaciones (3.107) y (3.108), se puede escribir [32]

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -[\bar{E}p - \bar{E}\bar{p}] = \bar{E}\bar{p} - \bar{E}p \quad (3.113)$$

Por lo que la expresión (3.110), puede reescribirse como:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_N + \beta * \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\bar{p} \quad (3.114)$$

Al comparar la ecuación anterior con la ecuación (2.48) explícita para la presión:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_N - T * \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_N = -P \quad (3.115)$$

Al utilizar la relación de Maxwell (2.64):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_N - T * \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_N = -P \quad (3.116)$$

La ecuación anterior, se puede expresar en términos de  $\frac{1}{T}$  en lugar de  $T$  [32]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_N + \frac{1}{T} * \left(\frac{\partial P}{\partial \frac{1}{T}}\right)_N = -P \quad (3.117)$$

Lo que permite deducir que  $\beta = \frac{\text{constante}}{T}$ ; de forma habitual se escribe,

$$\beta = \frac{1}{k * T} \quad (3.118)$$

Donde  $k$  es una constante, cuyo valor parecería que varía de sustancia a sustancia, sin embargo,  $k$  tiene el mismo valor para todas las sustancias, es decir, es una constante universal [20], conocida como *constante de Boltzmann*; si  $T$  se expresa en Kelvin,  $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

De acuerdo al mismo razonamiento, cualquier función de energía  $f(E_i)$  tiene el promedio  $\langle f \rangle$  dado por:

$$\langle f \rangle = \sum_i P_i * f(E_i) \quad (3.119)$$

El argumento establece que las probabilidades de elegir un sistema con energía  $E_i$  y otro con energía  $E_j$  son independientes; esto lleva a una función de distribución  $P_i$  de tipo de la de Maxwell – Boltzmann. La independencia de las probabilidades implica que la distribución es aleatoria.

Todas las funciones termodinámicas pueden expresarse a partir de la función de partición  $Q$  y sus derivadas. Al derivar la ecuación (3.66) respecto a la temperatura:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i e^{-E_i/kT} \quad (3.120)$$

Como las  $E_i$  se obtienen de la ecuación de Schrödinger, no dependen de la temperatura; pueden, no obstante, depender del volumen de modo que la derivada es una derivada parcial.

De acuerdo a la ecuación (3.67) [9]:

$$kT^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = Q \sum_i E_i * P_i \quad (3.121)$$

Donde la suma es la energía termodinámica  $U$  del sistema (ecuación 3.98), por tanto

$$U = \frac{kT^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (3.122)$$

La cuál relaciona la energía termodinámica con la función de partición.

Para obtener la entropía, se calcula  $P_i$  mediante la ecuación (3.67)

$$\ln P_i = -\frac{E_i}{k * T} - \ln Q \quad (3.123)$$

Al sustituir la expresión anterior en la ecuación (3.38), se obtiene

$$S = -k * \sum_i P_i * \left(-\frac{E_i}{kT} - \ln Q\right) \quad (3.124)$$

Al distribuir la suma, se obtiene

$$S = -k * \left[ \sum_i \left( P_i * \left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right) - \sum_i (P_i * \ln Q) \right] \quad (3.125)$$

Al simplificar queda,

$$S = \frac{1}{T} * \sum_i P_i * E_i + k \ln Q = \frac{U}{T} + k \ln Q \quad (3.126)$$

<sup>43</sup>  $\int \frac{\partial Q}{Q} = \ln Q$ , que al diferenciar queda como  $\frac{\partial Q}{Q} = \partial \ln Q$ .

Que al utilizar en la ecuación anterior el valor de  $U$  de la ecuación (3.122), se obtiene

$$S = \frac{kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V}{T} + k \ln Q = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q \quad (3.127)$$

La cuál expresa la entropía en términos de la función de partición [9]. Éste es el enfoque termodinámico estadístico de la entropía, que relaciona esta función de estado con la clásica y conocida relación del desorden. El *desorden* puede considerarse una medida del número de posibles lugares que los objetos *pueden* ocupar. Ésta es una forma de definir  $\Omega$ . Cuando dicho número de lugares es posible, la estadística muestra que estos serán ocupados: un alto contenido de desorden se encuentra relacionado directamente con una entropía absoluta alta. La relación cualitativa es muy útil para llevar a cabo predicciones. Sin embargo, no olvidemos que la relación también tiene consecuencias cuantitativas directas.

Sin embargo, en el caso de la entropía, la identidad de las partículas constituye un factor. Asumimos que podríamos indicar la diferencia entre partículas individuales; es decir, supusimos que éstas eran distinguibles. De hecho, en el nivel atómico, no podemos distinguir entre partículas individuales idénticas; los átomos y las moléculas son *indistinguibles* macroscópicamente. Esto significa que estamos sobrecontando el número total de posibles distribuciones para  $\Omega$  (es decir, hay  $1/N!$  menos distribuciones de partículas indistinguibles que de partículas distinguibles). Cuando se toma en cuenta este factor, la ecuación se convierte en,

$$\Omega_{indist} = \frac{1}{N!} \cdot \frac{N!}{\prod_j N_j!} \cdot \prod_j g_j^{N_j} \quad (3.128)$$

Y la expresión final para la entropía es:

$$S = Nk \left[ T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln \frac{Q}{N} + 1 \right] \quad (3.129)$$

Ésta es la expresión más exacta para la entropía,  $S$  [4].

Para la función de Helmholtz ecuación (2.34), se utilizan los valores de  $U$  y  $S$  en términos de  $Q$ ,

$$A = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V - T * \left( kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q \right) \quad (3.130)$$

Simplificando

$$A = -kT \ln Q \quad (3.131)$$

De acuerdo a la definición termodinámica de la presión (ecuación 2.56)

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = p \quad (3.132)$$

En cuanto a la ecuación (2.23) y la ecuación anterior de la presión, la entalpía se define como,

$$H = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \left[ kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T * V \right] \quad (3.133)$$

De forma análoga, la energía libre de Gibbs se define como:

$$G = \left[ kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \left[ kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T * V \right] \right] - T * \left[ kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q \right] \quad (3.134)$$

Simplificando se obtiene,

$$G = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T * V - kT \ln Q \quad (3.135)$$

Éstas funciones obtenidas a partir de las propiedades de las moléculas, a pesar de que están expresadas a partir de  $Q$ , que está relacionada por definición con los niveles energéticos del sistema, y que a su vez están relacionados con los niveles energéticos de las moléculas del sistema, expresan las propiedades en función de las energías de las moléculas [9].

### III.6.6 ENSAMBLE MACROCANÓNICO

Al considerar sistemas abiertos, en los que el calor y las partículas pueden ser intercambiadas con los alrededores. Aquí  $T$ ,  $V$  y  $\mu$ , (donde  $\mu$  es el potencial químico) son las variables independientes. En analogía con la temperatura y el baño de calor, el potencial químico es fijo mediante un gran reservorio de partículas que se encuentra en contacto con el sistema. Si el reservorio de partículas es suficientemente grande, el valor del potencial químico depende exclusivamente de las propiedades del reservorio. El sistema en consideración no tiene un cierto número de partículas, ya que las partículas están continuamente intercambiándose entre el sistema y el reservorio. De la misma forma que para una temperatura dada, el valor medio y más probable de la energía está fijo, el número de partículas se mantiene constante [17].

En el *ensamble gran canónico*, el volumen y la temperatura de cada sistema son los mismos, pero éstos se encuentran abiertos. Esto significa que la materia se puede imaginar cómo capaz de pasar de un sistema a otro; la composición de cada uno puede fluctuar, pero ahora el potencial químico es el mismo en cada sistema [43].  $V$ ,  $T$  y  $\mu$  (*potencial químico*) son los mismos en todos los microsistemas [3].

El *gran ensamble canónico*, ésta constituido por un gran número de sistemas abiertos, cada uno con un volumen  $V$  constante, que están en equilibrio interno y que son capaces de intercambiar materia (moléculas) y energía con sus alrededores. Para describir el estado termodinámico de este ensamble, es conveniente utilizar como variables independientes la temperatura  $T$ , el volumen  $V$ , y los potenciales químicos  $\mu_1, \mu_2, \dots$  de los componentes 1, 2, ... de los sistemas. Por sencillez, se considera un sistema de un sólo componente. La generalización a sistemas multicomponentes es sencilla [38].

Aunque los sistemas de un gran ensamble canónico pueden asumir cualquier valor de  $N$  y  $E$ , en la práctica resulta que la energía total y el número de moléculas totales del ensamble completo son distribuidas uniformemente por todo el ensamble, y cada sistema posee la energía promedio y contiene el número promedio de moléculas. Esto, por supuesto, es exactamente lo que uno espera intuitivamente, siempre que los sistemas sean de una dimensión macroscópica y la densidad no sea extremadamente baja [32].

Para el cálculo de los promedios del ensamble, debemos conocer la distribución de los estados cuánticos de los sistemas. Además, es necesario conocer las probabilidades de los estados cuánticos para los sistemas del gran ensamble canónico.



El procedimiento es similar al utilizado para calcular las propiedades del ensamble canónico. Supongamos que cada uno de los  $K$  sistemas del gran ensamble canónico es una celda de volumen  $V$ . Cada celda puede intercambiar materia y energía con otras celdas, pero el ensamble en su conjunto está completamente aislado, como ilustra la Figura III.4. Las líneas discontinuas indican que, al contrario que en la Figura III.1., se permite el intercambio de materia y de energía.

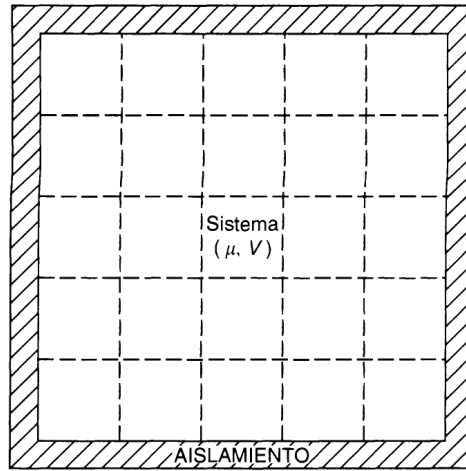
El ensamble es un sistema aislado de volumen  $KV$ , energía total  $E$  y número total de moléculas  $N_t$ . Los  $K$  sistemas pueden estar en diferentes estados de energía, pero pueden intercambiar energía y materia entre sí porque cada uno de ellos está en contacto con una gran fuente de calor y materia formado por los restantes  $(K - 1)$  sistemas.

El estado cuántico de todo el ensamble está determinado si se conocen el número de moléculas  $N$ , y los valores propios de la energía  $E_j(N, V)$  de todos sus sistemas.

Si cada uno de los sistemas  $n_1(N), n_2(N), \dots, n_j(N)$  contiene  $N$  moléculas y los valores propios de la energía son  $E_1(N, V), E_2(N, V), \dots, E_j(N, V)$  respectivamente, los valores  $n_1(N), n_2(N), \dots, n_j(N)$  determinan la distribución de los sistemas del gran ensamble canónico con respecto a los estados de energía para unos valores dados de  $V$  y  $N$ . Al contrario que en el ensamble canónico,  $N$  no es constante. El número total de estados cuánticos  $\Omega(n)$  para una distribución  $n$  es [38]:

$$\Omega(n) = \frac{[\sum_j n_j(N)]!}{\prod_j n_j(N)!} \quad (3.136)$$

**FIGURA III.4** Ensamble canónico formado por  $K$  sistemas; cada uno de ellos está en contacto térmico con los restantes  $K - 1$  sistemas, permitiendo el intercambio de energía [38].



Aunque existan muchas distribuciones, pero todas tienen que cumplir las siguientes condiciones:

$$\sum_j n_j(N) = K \quad (3.137)$$

$$\sum_j n_j(N) * E_j(N) = E_t \quad (3.138)$$

$$\sum_j n_j(N) * N = N_t \quad (3.139)$$

La probabilidad de que, en una distribución dada, un sistema contenga  $N$  moléculas y se encuentre en un estado cuántico  $j$ , es:

$$p_j(N) = \frac{n_j(N)}{K} \quad (3.140)$$

La probabilidad tiene que estar promediada sobre todas las posibles distribuciones. Cuando el número de sistemas en el ensamble se hace muy grande ( $K \rightarrow \infty$ ), se puede utilizar el método del término máximo y la probabilidad media puede sustituirse por el valor más probable  $p_j^*(N)$ :

$$\langle p_j(N) \rangle = p_j^*(N) = \frac{n_j^*(N)}{K} \quad (3.141)$$

Donde  $n_j^*(N)$  es el número de sistemas en el ensamble gran canónico que tiene la distribución más probable. Cada uno de estos sistemas contiene  $N$  moléculas y está en el estado cuántico con el valor propio de la energía  $E_j(N)$ .

Para calcular  $\Omega(n^*)$ , el valor máximo de  $\Omega(n)$ , la ecuación (3.136) se escribe de la forma [38]:

$$\ln \Omega(n) = \ln \left[ \sum_j n_j(N) \right]! - \sum_j \ln n_j(N)! \quad (3.142)$$

La condición de máximo viene dada por,

$$d \ln \Omega(n^*) = d \ln \left[ \sum_j n_j^*(N) \right]! - d \sum_j \ln n_j^*(N)! = 0 \quad (3.143)$$

Al utilizar la fórmula de Stirling y recordando que  $K$  es una constante, la ecuación anterior se transforma en:

$$d \ln \Omega(n^*) = \sum_j d(n_j^*(N) \ln n_j^*(N)) - dn_j^*(N) = \sum_j \ln n_j^*(N) * dn_j^*(N) = 0 \quad (3.144)$$

Como  $K$ ,  $E_t$  y  $N$  son constantes, las ecuaciones (3.137), (3.138) y (3.139) se pueden escribir como:

$$\sum_j dn_j(N) = dK = 0 \quad (3.145)$$

$$\sum_j dn_j(N) * E_j(N, V) = dE_t = 0 \quad (3.146)$$

$$\sum_j dn_j(N) * N = dN_t = 0 \quad (3.147)$$

De forma análoga con el ensamble canónico, al utilizar el método de Lagrange,

$$\sum_j \ln n_j^*(N) * dn_j^*(N) + \sum_j \alpha * dn_j^*(N) + \sum_j \beta * dn_j^*(N) * E_j(N, V) + \sum_j \gamma * dn_j^*(N) * N = 0 \quad (3.148)$$

Es decir,

$$\sum_j \left[ \alpha + (\beta * E_j(N, V)) + (\gamma * N) + \ln n_j^*(N) \right] dn_j^*(N) = 0 \quad (3.149)$$

Debido a que las variaciones de  $dn_j^*(N)$  son independientes, la ecuación anterior se cumple para cualquier valor de  $j$ , cuando

$$\alpha + (\beta * E_j(N, V)) + (\gamma * N) + \ln n_j^*(N) = 0 \quad (3.150)$$

Es decir,

$$n_j^*(N) = e^{-\alpha} * e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N} \quad (3.151)$$

Al aplicar la suma a ambos lados de la ecuación anterior [38]

$$\sum_j n_j^*(N) = e^{-\alpha} * \sum_j e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N} \quad (3.152)$$

Y de acuerdo a la ecuación (3.137)

$$e^{-\alpha} = \frac{K}{\sum_j e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}} \quad (3.153)$$

Se deduce por tanto que,

$$n_j^*(N) = \frac{K}{\sum_j e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}} * e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N} \quad (3.154)$$

A la suma en el denominador se le denomina como la *gran función de partición*,  $\Xi$ :

$$\Xi = \sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}) \quad (3.155)$$

Donde  $\Xi$  depende de  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $V$  y  $N$ . Al auxiliarse de la ecuación (3.141), la ecuación (3.154) queda como:

$$p_j^*(N) = \frac{e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}}{\sum_j e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}} \quad (3.156)$$

Donde  $p_j^*(N)$  es la probabilidad de que un sistema del gran ensamble canónico, elegido al azar, contenga  $N$  moléculas y se encuentre en el estado cuántico con el valor propio de la energía  $E_j(N, V)$  [38].

### III.6.7 ANÁLOGOS ESTADÍSTICOS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN EL ENSAMBLE MACROCANÓNICO [32]

Utilizando la ecuación anterior, junto con el primer postulado, se puede calcular cualquier propiedad dinámica de un sistema abierto e isotérmico. Por ejemplo, la energía  $E$ , que corresponde con la energía interna  $U$  en termodinámica clásica, viene dada por [38]:

$$U = E = \sum_j p_j^*(N) * E_j(N, V) = \frac{\sum_j E_j(N, V) * e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}}{\sum_j e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}} \quad (3.157)$$

El significado físico del multiplicador  $\beta$  es el mismo dado en la ecuación (3.118). El valor de  $\gamma$  se puede obtener mediante el mismo método que el presentado para  $\beta$ , sin embargo, se seguirá otro tipo de desarrollo; considere la siguiente función:

$$f(\beta, \gamma, E_j(N, V)) = \ln \Xi = \ln \sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}) \quad (3.158)$$

Su derivada total es:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{\gamma, E_j(N, V)} d\beta + \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma}\right)_{\beta, E_j(N, V)} d\gamma + \sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial E_j(N, V)}\right)_{\beta, \gamma, E_i(N, V)} dE_j(N, V) \quad (3.159)$$

Donde

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}) \right)\right]_{\gamma, E_j(N, V)} = - \frac{\sum_j (E_j(N, V) * e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N})}{\sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N})} \quad (3.160)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \ln \sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}) \right)\right]_{\beta, E_j(N, V)} = - \frac{\sum_j (N * e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N})}{\sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N})} \quad (3.161)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_j(N, V)} \left( \ln \sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N}) \right)\right]_{\beta, \gamma, E_i(N, V)} = - \frac{\beta \sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N})}{\sum_j (e^{-\beta * E_j(N, V)} * e^{-\gamma * N})} \quad (3.162)$$

Las cuales son los promedios de las propiedades mecánicas  $E$  y  $N$ , pudiéndose reescribir la ecuación (3.159) como:

$$df = (-E * d\beta) + (-N * d\gamma) + \left(-\beta * d \sum_j E_j(N, V)\right) \quad (3.163)$$

El último término es el trabajo reversible promedio del ensamble hecho por los sistemas. Por simplicidad, se asume únicamente trabajo  $PV$ , por lo que de acuerdo a la ecuación (3.101), la ecuación anterior se puede escribir como:

$$df = (-E * d\beta) + (-N * d\gamma) + (-\beta * (-\bar{p} * dV)) = -Ed\beta - Ndy + \beta\bar{p}dV \quad (3.164)$$

Al sumar  $(d\beta E + d\gamma N)$  a ambos lados de la ecuación anterior y desarrollando las derivadas,

$$d(f + \beta E + \gamma N) = -Ed\beta - Nd\gamma + \beta \bar{p}dV + ((\beta dE + Ed\beta) + (\gamma dN + Nd\gamma)) \quad (3.165)$$

Al dividir entre  $\beta$  toda la ecuación anterior, y recordando que  $\beta = \frac{1}{kT}$ , se obtiene:

$$Td(kf + k\beta E + k\gamma N) = dE + \bar{p}dV + \frac{\gamma}{\beta}dN \quad (3.166)$$

Comparando la expresión anterior con la ecuación de la termodinámica clásica (2.118), y conforme al *postulado del ensamble de Gibbs*, se puede establecer que:

$$-\mu = \frac{\gamma}{\beta} = \gamma kT \quad (3.167)$$

El valor de  $\gamma$ , por tanto es:

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT} \quad (3.168)$$

Por lo que la gran función de partición se escribe como:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_j \left( e^{-\frac{E_j(N,V)}{kT}} * e^{\frac{\mu}{kT} * N} \right) \quad (3.169)$$

La cuál se puede reescribir como,

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_j \left( e^{-E_j(N,V)/kT} * e^{N\mu/kT} \right) = \sum_j e^{-\beta E_j(N,V)} e^{\beta \mu N} \quad (3.170)$$

Por diferenciación parcial de la ecuación anterior se obtiene otra forma de escribir la energía interna:

$$\left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \sum_j \left( e^{-E_j(N,V)/kT} * e^{N\mu/kT} \right) \right) = \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT} \frac{\partial}{\partial \mu} \left( e^{N\mu/kT} \right) \quad (3.171a)$$

$$\left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{kT} \sum_j \left( N * e^{-E_j(N,V)/kT} * e^{N\mu/kT} \right) \quad (3.171b)$$

Y

$$\left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_j \left( e^{-E_j(N,V)/kT} * e^{N\mu/kT} \right) \right) \quad (3.172a)$$

$$\left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \sum_j \left[ e^{-E_j(N,V)/kT} * \frac{\partial}{\partial T} \left( e^{N\mu/kT} \right) + e^{N\mu/kT} * \frac{\partial}{\partial T} e^{-E_j(N,V)/kT} \right] \quad (3.172b)$$

$$\left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu} = -\frac{\mu}{kT^2} \sum_j \left( N * e^{-E_j(N,V)/kT} * e^{N\mu/kT} \right) + \frac{1}{kT^2} \sum_j \left( E_j * e^{-E_j(N,V)/kT} * e^{N\mu/kT} \right) \quad (3.172c)$$

De acuerdo a la ecuación (3.157), la suma del segundo término del segundo miembro de la ecuación (3.172c) es igual a  $U * \Xi$ ; mientras que la suma del primer término es igual a  $\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} * kT$ , es decir [38]:

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -\frac{\mu}{kT^2} \left[ \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} * kT \right] + \frac{1}{kT^2} (U * \Xi) \quad (3.173)$$

Al despejar a la energía interna se tiene,

$$U = kT \left[ \frac{T}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + \frac{\mu}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \right] = kT \left[ \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T}\right)_{V,\mu} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu}\right)_{T,V} \right] \quad (3.174)$$

De acuerdo a la ecuación general para  $d\mu$  para cualquier sistema, ecuación (3.162), una vez que se integra se obtiene [2]:

$$\mu = RT \ln f \quad (3.175)$$

Al recordar la relación hecha entre la ecuación de los gases ideales clásica con su análogo estadístico, podemos escribir el análogo estadístico de la ecuación anterior como:

$$\mu = kT \ln \mathfrak{z} \quad (3.176)$$

Donde  $\mathfrak{z}$  toma el papel de la fugacidad. Al despejar  $\mathfrak{z}$ , se obtiene la expresión:

$$\mathfrak{z} = e^{\mu/kT} = e^{\beta\mu} \quad (3.177)$$

Si  $\Xi$  se expresa en términos de  $\mathfrak{z}$

$$\Xi(V, T, \mathfrak{z}) = \sum_j (e^{-\beta E_j(N,V)} * \mathfrak{z}^N) = \sum_N Q * e^{\frac{\mu N}{kT}} = \sum_N (Q * \mathfrak{z}^N) = Q * \sum_N \mathfrak{z}^N \quad (3.178)$$

Se encuentra una elegante conexión entre la gran función de partición y la función de partición canónica. Por lo que se puede decir, que la gran función de partición es una función generadora de la función de partición canónica.

La gran función de partición  $\Xi$  depende de los parámetros  $\beta, \mu$  e implícitamente de  $V$ , es una generalización de la función de partición, y juega el mismo papel en el gran ensamble canónico que  $Q$  en el ensamble canónico [2].

Sin embargo para tener vínculo entre la termodinámica clásica y la gran función de partición debe considerarse a la energía de Helmholtz como una función de  $V, T$  y  $N$ , que al diferenciarse totalmente se tiene,

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} dN \quad (3.179)$$

Que de acuerdo a las ecuaciones (2.56), (2.57) y (2.122), la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$dA = -PdV + (-S)dT + \mu dN \quad (3.180)$$

Al introducir una función  $l = (-A + \mu N)$ , que al diferenciar y auxiliándose de la ecuación (3.180)

$$dl = d(-A + \mu N) = -(-PdV - SdT + \mu dN) + (\mu dN + Nd\mu) \quad (3.181a)$$

Que al simplificar obtenemos,

$$dl = PdV + SdT + Nd\mu \quad (3.181b)$$

De la ecuación anterior se observa que  $l = l(T, V, \mu)$ , y que al aplicar la diferencial total se obtiene:

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial l}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial l}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu \quad (3.182)$$

Al realizar un acomodo entre las ecuaciones (2.23), (2.30) y (2.34) se puede encontrar que [20]

$$G = A + PV \quad (3.183)$$

Si se utilizan la ecuaciones (3.183), (2.123) y la introducción de la función  $l$  se obtiene su relación con la termodinámica clásica, es decir:

$$l = (-A + \mu N) = (-A + G) = (-A + (A + PV)) = PV \quad (3.184)$$

Por lo tanto,

$$d(PV) = PdV + SdT + Nd\mu \quad (3.185)$$

Así como de la ecuación (3.182) y de la anterior se tiene que [20],

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right]_{V,\mu} = S \quad (3.186) \quad \left[\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right]_{T,\mu} = P \quad (3.187) \quad \left[\frac{\partial(PV)}{\partial \mu}\right]_{T,V} = N \quad (3.188)$$

Al despejar a la función de partición canónica  $Q$  de la ecuación (3.136) [25]

$$Q = e^{\left(-\frac{A}{kT}\right)} = e^{-\beta A} \quad (3.189)$$

Por lo que la gran función de partición (ecuación (3.170)) puede expresarse en términos de la energía de Helmholtz como:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N (e^{-\beta A} * e^{\beta \mu N}) \quad (3.190)$$

Ya que la suma de la ecuación (3.190) se realiza sobre todos los valores posibles de  $N$  (número de moléculas de la especie), existe un valor de  $N$  máximo denominado  $N^*$  para el cual se cumpla,

$$\left[\frac{\partial}{\partial N}(e^{-\beta A} * e^{\beta \mu N})\right]_{T,V,\mu} = 0 \quad (3.191)$$

Al desarrollar se encuentra que,

$$\left[\frac{\partial}{\partial N}(e^{(\beta \mu N - \beta A)})\right]_{T,V} = \beta \mu - \beta \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \quad (3.192a)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (3.192b)$$

El valor de  $N$  para el cual se cumple el criterio de máximos de la ecuación (3.191) es el valor para el cual se obtiene la definición termodinámica de potencial químico para cuyas variables sean  $T, V$  y  $N$ . Al reemplazar la sumatoria de la ecuación (3.190) por el valor máximo (cuando  $N = N^*$ ), se obtiene:

$$\Xi(V, T, \mu) = (e^{-\beta A(T, V, N^*)} * e^{\beta \mu N^*}) = e^{[\beta(\mu N - A)]} = e^{[\beta(\mu N - A)]} \quad (3.193)$$

Si se utiliza la ecuación (2.123) y (3.183) se encuentra una relación de la gran función de partición con propiedades termodinámicas fundamentales.

$$\Xi(V, T, \mu) = e^{[\beta PV]} \quad (3.194)$$

Despejando  $PV$ ,

$$PV = kT \ln \Xi \quad (3.195)$$

La ecuación anterior es la conexión fundamental entre la gran función de partición y la termodinámica clásica, de la cual  $P$  es la presión del sistema caracterizada por las variables independientes  $T, V$  y  $\mu$ . Y que junto con la ecuación (3.185) constituyen la siguiente igualdad [20]:

$$d(PV) = PdV + SdT + Nd\mu = kTd \ln \Xi \quad (3.196)$$

Los análogos estadísticos de otras propiedades termodinámicas se pueden deducir en función de la gran función de partición y las relaciones de la termodinámica clásica [38].

**TABLA III.2** Análogos estadísticos de las funciones termodinámicas [38].

Termodinámica Clásica	Termodinámica Estadística	
	Ensamble canónico	Ensamble gran canónico
$U$	$kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V, N}$	$kT \left[ \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V, \mu} \right]$
$S$	$k \left[ \ln Q + \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V, N} \right]$	$k \left[ \ln \Xi + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V, \mu} \right]$
$PV$	$kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T, N}$	$kT \ln \Xi$
$H$	$kT \left[ \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V, N} + \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T, N} \right]$	$kT \left[ \ln \Xi + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} + \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V, \mu} \right]$
$A$	$-kT \ln Q$	$kT \left[ \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} - \ln \Xi \right]$
$G$	$-kT \left[ \ln Q - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T, N} \right]$	$kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V}$



### III.7 INTERPRETACIÓN DEL CALOR EN LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA [34]

Ya que la energía mecánica del sistema  $E$ , se identifica con la energía termodinámica  $U$ , se puede escribir una expresión mecánica estadística para  $dU$ :

$$dU = dE = d\left(\sum_i P_i E_i\right) = \sum_i E_i * dP_i + \sum_i P_i * dE_i \quad (3.197)$$

Si se asume que el valor característico de la energía de la molécula depende únicamente del volumen del sistema, es decir,

$$E_i = E_i(V) \quad (3.198)$$

Por lo que su diferencial total es:

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) dV \quad (3.199)$$

Por tanto,

$$dU = \sum_i E_i * dP_i + \sum_i P_i * \frac{dE_i}{dV} dV \quad (3.200)$$

De acuerdo a la ecuación (3.101),

$$dU = \sum_i E_i * dP_i - \sum_i P_i * p dV \quad (3.201)$$

Al considerar el hecho de que para un proceso reversible en un sistema simple como un gas diluido

$$dw_{rev} = -P dV \quad (3.202)$$

Se tiene que:

$$dU = \sum_i E_i * dP_i + dw_{rev} \quad (3.203)$$

Al comparar con la ecuación de la primera ley de la termodinámica (2.11), se puede decir,

$$dq_{rev} = \sum_i E_i * dP_i \quad (3.204)$$

De acuerdo a la expresión anterior, el calor adicionado a un sistema corresponde al cambio en la energía como resultado de cambios en el número de moléculas que ocupan los niveles de energía.

### III.8 ESTADÍSTICA DE FERMI – DIRAC Y BOSE – EINSTEIN

Las consideraciones estadísticas expuestas anteriormente se basan en la ley de distribución de Boltzmann, la cual a su vez se deriva del concepto de partículas distinguibles. Y ya que en realidad las partículas son indistinguibles, lo que provoca que este concepto requiere de ciertas modificaciones, el enfoque estadístico de Boltzmann modificado da resultados satisfactorios en el caso de grandes conjuntos de átomos y moléculas a temperaturas ordinarias y elevadas, falla cuando se aplica a  $H_2$  y  $He$  a bajas temperaturas en grados Kelvin, y tampoco se aplica a fotones, electrones y otras partículas elementales.

Para rectificar ésta situación se han desarrollado dos enfoques estadístico – cuánticos basados en la mecánica cuántica y en el concepto de partículas indistinguibles [29]. La función de distribución resultante en el caso de fermiones se denomina estadística de Fermi – Dirac, y aquélla en el caso de bosones se denomina estadística de Bose – Einstein.

Debido a que todas las partículas conocidas son tanto fermiones o bosones, estos dos tipos de estadísticas son las únicas distribuciones exactas. Sin embargo, en el caso de alta temperatura y/o baja densidad, ambas distribuciones tienden hacia la distribución clásica o de Boltzmann [32].

La *estadística de Bose – Einstein* se aplica en general a sistemas con funciones de onda simétricas, es decir, funciones de onda cuyo signo no varía cuando se intercambian las coordenadas de dos partículas cualesquiera del sistema. Los sistemas que poseen tales funciones de onda son los fotones y los átomos o moléculas que tienen núcleos con un número par de protones más neutrones. Para dichos sistemas la ley de distribución de Bose – Einstein es:

$$n_i = \frac{g_i}{B * e^{-\frac{E_i}{k*T}} - 1} \quad (3.205)$$

Donde B es constante a una temperatura dada.

La *estadística de Fermi – Dirac* se utiliza en el caso de sistemas con funciones de onda antisimétricas, es decir, funciones de onda que cambian de signo cuando se intercambian las coordenadas de dos partículas cualesquiera. Sistemas con tales funciones son los electrones, los protones y átomos o moléculas con números impares de partículas fundamentales en su núcleo.

Para estos sistemas la ley de distribución toma la forma,

$$n_i = \frac{g_i}{B * e^{-\frac{E_i}{k*T}} + 1} \quad (3.206)$$

Se debe de hacer notar que las ecuaciones (3.205) y (3.206) son casos particulares de la distribución de Boltzmann, ya que cuando  $B * e^{-\frac{E_i}{k*T}}$  es grande en comparación con la unidad, ambas ecuaciones se reducen a la ley de distribución de Boltzmann [29].

Como ya se mostró en el desarrollo de las propiedades termodinámicas, desde el enfoque mecánico – estadístico, se basan en la ley de Distribución de Maxwell – Boltzmann, la cual supone que las partículas de los subsistemas se les consideran distinguibles, lo que probablemente tenga una repercusión negativa al ser ocupadas las funciones de partición en la generación de las expresiones que permiten la evaluación del potencial químico del agua en fase hidrato, como se mostrará más adelante, por lo que la estadística de Einstein y/o Dirac al evitar la suposición de considerar a las partículas de los subsistemas distinguibles, podrían ocuparse como punto de partida para un desarrollo análogo al presentado, para las funciones de partición y posteriormente aplicar dichas funciones a una generación de un modelo similar al actualmente ocupado en el equilibrio de hidratos.

# CAPÍTULO IV

## TERMODINÁMICA APLICADA A LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL

*Dios es capaz de crear partículas de materia de distintos tamaños y formas... Y quizás de densidades y fuerzas distintas, y de este modo puede variar las leyes de la naturaleza, y hacer mundos de tipos diferentes en partes diferentes del universo. Yo por lo menos no veo en esto nada contradictorio.*

Sir Isaac Newton

## IV.1 INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA DE LOS HIDRATOS

Los métodos para predecir las condiciones de estabilidad de los hidratos han sido desarrollados a través de los años [16]. Los primeros métodos, los denominados simples, son muy valiosos, en primer lugar por la comprensión intuitiva y segundo por proporcionar una primera estimación, así como una verificación de los métodos de cálculo más complejos, desarrollados posteriormente al percatarse que las propiedades termodinámicas de los hidratos de gas pueden ser representados cuantitativamente mediante la termodinámica estadística [41], [79].

## IV.2 LA PRIMERA APROXIMACIÓN: LOS MÉTODOS GRÁFICOS

### IV.2.1 EL MÉTODO DE LA DENSIDAD RELATIVA DEL GAS

La primera aproximación para el modelado del equilibrio de fases que involucran hidratos fue desarrollado por Katz en 1945. La belleza de este método es su simplicidad, ya que implica solamente una gráfica. En este método, se correlacionaron las temperaturas y presiones de formación de hidratos para ciertas mezclas de gases con su densidad relativa. Dado que aún no se habían determinado las diversas estructuras de hidratos existentes, este método, es independiente de la estructura de hidrato formada. Este método sólo puede determinar las temperaturas y presiones de formación de hidratos más no la composición de los hidratos [92], [8].

El método determina las condiciones de temperatura y presión para la formación de hidratos de una mezcla gaseosa trifásica (Agua líquida – Hidrato – Vapor). La densidad relativa del gas se define como la masa molecular del gas dividida por la del aire. Para utilizar la gráfica (Figuras IV.1 y IV.2), se debe calcular la densidad relativa del gas y especificar la temperatura o la presión. La segunda variable intensiva (ya sea la presión o la temperatura) a la que se formarán los hidratos se lee directamente de la gráfica [41].

El propósito de la gráfica original era permitir la determinación de los límites de hidratos para la expansión adiabática de un gas [45]. Katz, Wilcox y colaboradores midieron experimentalmente las condiciones de formación de hidratos de tres mezclas de gases, que designaron como gas B, gas C y gas D. Estas mezclas estaban compuestas de hidrocarburos desde metano hasta pentano, una de las mezclas tenía 0.64% de nitrógeno (gas B) y otra con 0.43% de nitrógeno y 0.51% dióxido de carbono (gas D). Las densidades de estas mezclas de gas eran: 0.6685, 0.5980 y 0.6469 para el gas B, gas C y gas D respectivamente.

La gráfica del método de la densidad del gas es simplemente una gráfica de presión y temperatura junto con la densidad relativa del gas como un tercer parámetro. La primera curva de las Figuras IV.1 y IV.2, que es la de presión más alta, es para el metano puro.

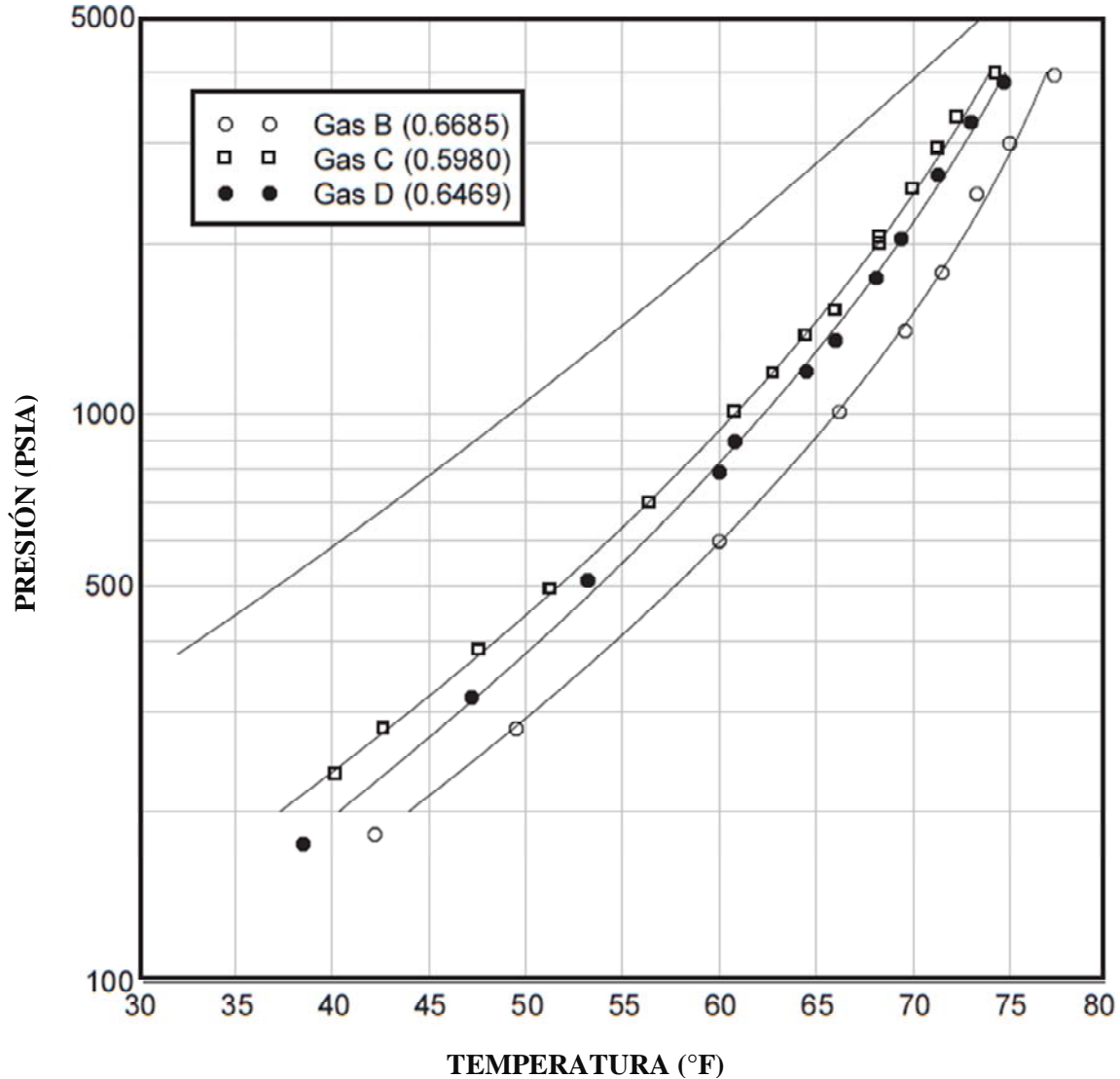
La gráfica es muy sencilla de utilizar. En primer lugar, se debe conocer la densidad relativa del gas, también llamada gravedad específica. Teniendo la masa molar (peso molecular) del gas  $M$ , la densidad relativa del gas ( $\gamma$ ) se puede calcular de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{M}{28.966} \quad (4.1)$$

El 28.966 es la masa molar estándar del aire. Por ejemplo, la densidad relativa del metano puro es

$$\gamma_{CH_4} = \frac{16.043}{28.966} \approx 0.5539 \quad (4.2)$$

Si se conoce la presión, la temperatura, y la densidad relativa del gas y se desea saber si se encuentra en una región donde se formará el hidrato, primero se debe localizar el punto de presión y temperatura en la gráfica. Si este punto se encuentra a la izquierda y por encima de la curva de densidad apropiada, entonces, sí se encuentra en la región formadora de hidratos. Si el punto se encuentra a la derecha y debajo de la curva, entonces no se encuentra en la región donde se formará un hidrato.

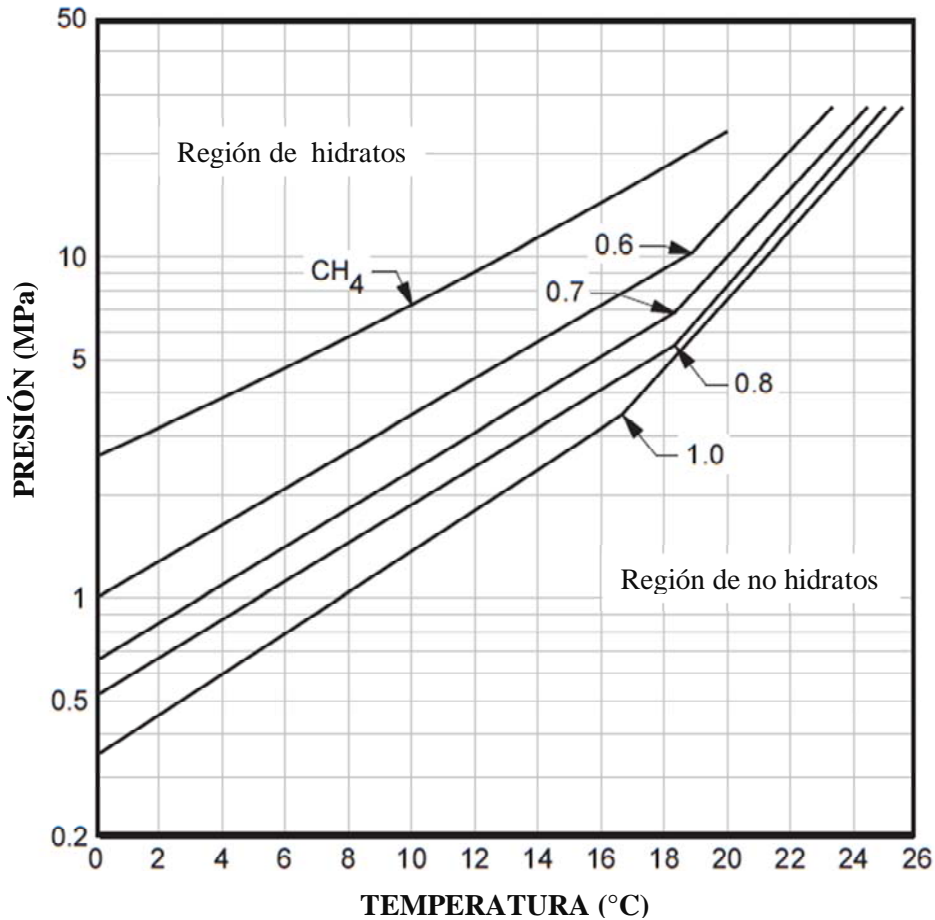


**FIGURA IV.1** Curvas de estabilidad de hidratos para tres mezclas estudiadas por Katz y Wilcox [8].

Si se desea saber la presión a la que se forma un hidrato, se debe ingresar a la gráfica en el eje de las abscisas (eje x) a la temperatura especificada. Se sube hasta llegar a la curva de la densidad de gas apropiada. Esto podría requerir de interpolación. Después ir a la izquierda y leer la presión sobre el eje de las ordenadas (eje y). Por último, si quieres saber la temperatura a la que se forma un hidrato, se debe ingresar a la gráfica en el eje de las ordenadas y hacer el proceso inverso, donde en el último paso se lee la temperatura sobre las abscisas [8].

Aproximadamente durante 60 años desde su concepción, el método de la densidad relativa del gas ha sido utilizado como una primera estimación, cuya ventaja principal es la facilidad del cálculo [41].

Para un gas multicomponente el método se puede explicar a partir del siguiente ejemplo. Encontrar la presión a la que un gas compuesto de 92.67% mol de metano, 5.29% de etano, 1.38% de propano, 0.182% de i – butano, 0.338% de n – butano y 0.14% de pentano forma un hidrato a partir de agua libre a una temperatura de 283.2 K (10.05 °C), utilizando la gráfica del método en unidades del Sistema Internacional.



**FIGURA IV.2** Gráfica del método de la densidad relativa del gas en unidades del Sistema Internacional [8].

La densidad relativa del gas se calcula mediante el siguiente procedimiento [41]:

**TABLA IV.1** Procedimiento de cálculo para el método de la densidad relativa.

COMPONENTE	FRACCIÓN MOL ( $y_i$ )	PESO MOLECULAR ( $MW$ )	PESO MOLECULAR PROMEDIO EN LA MEZCLA ( $y_i * MW$ )
Metano	0.9267	16.043	14.867
Etano	0.0529	30.070	1.591
Propano	0.0138	44.097	0.609
i-Butano	0.00182	58.124	0.106
n-Butano	0.00338	58.124	0.196
Pentano	0.0014	72.151	0.101
$\Sigma$	1.000		17.470

$$\text{Densidad relativa del gas} = \frac{\text{Peso molecular promedio de la mezcla}}{\text{Peso molecular del aire}} = \frac{17.470}{28.966} = 0.603$$

A 10.05 °C, la presión del hidrato que se lee, es aproximadamente de 3.1 MPa. [41]. Debe recalarse que este método no indica la composición ni el tipo de hidrato que se forma. Sin embargo, por lo general todo lo que interesa es conocer las condiciones a las que se forma el hidrato, y esta grafica proporciona rápidamente esta información [8].

#### IV.2.2 EL MÉTODO DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN $K$

El segundo método de aproximación en el modelado del equilibrio de fases de hidratos fue concebido por Wilcox en 1941. Wilcox, Katz y Carson encontraron que, ya que los hidratos actúan como una disolución sólida, se podría utilizar el concepto del coeficiente de distribución para representar la relación de la fracción mol libre de agua de los gases formadores de hidratos en la fase vapor respecto la fracción mol en el hidrato [92].

Tanto el método de la densidad relativa del gas como el método de coeficiente de distribución, a menudo llamado el método del factor  $K_{vsi}$  permiten determinar la presión y la temperatura de formación de hidratos de un gas, sin embargo sólo el método del factor  $K_{vsi}$  permite el cálculo de la composición del hidrato. Carson y Katz definieron el coeficiente de distribución vapor – sólido ( $K_{vsi}$ ) para cada componente como [41]:

$$K_{vsi} = \frac{y_i}{x_{si}} \quad (4.3)$$

Donde  $y_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en el vapor libre de agua y  $x_{si}$  es la fracción mol del componente  $i$  en el hidrato sólido libre de agua [26]. Se asume que hay suficiente agua para formar el hidrato, y sin embargo, el agua no se incluye en los cálculos [8].

Si el valor de  $K_{vsi}$  es la unidad, el componente no se concentra preferencialmente en ninguna de las dos fases. Si el valor es menor que 1, el componente se concentra preferencialmente en la fase hidrato frente a la fase vapor. Y de forma contraria si el valor de  $K_{vsi}$  es mayor a 1 [16]. Los componentes como el metano y el nitrógeno tienen valores de  $K_{vsi}$  siempre mayores a la unidad, por lo que se concentran mayormente en el vapor que en el hidrato; los componentes como el propano o el isobutano con valores de  $K_{vsi}$  normalmente menores a la unidad se concentran principalmente en la fase hidrato [26]. A todos los gases no formadores de hidratos se les asigna simplemente un valor de infinito, ya que por definición,  $x_{si} = 0$  para las sustancias no formadoras [8].

Con los valores de los coeficientes de distribución, que son únicamente función de la temperatura y de la presión, la formación de hidratos se pudo determinar de acuerdo a la siguiente ecuación de balance de moles [92]:

$$1 - \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_{vsi}} = 0 \quad (4.4)$$

La temperatura y la presión a las que la ecuación (4.4) se cumple, es el punto de formación del hidrato [92]. Las gráficas del factor  $K_{vsi}$  o las ecuaciones se utilizan para determinar la temperatura o presión de formación de hidratos en sistemas trifásicos (Agua líquida – Hidrato – Vapor) [41].



Existe una gráfica disponible para cada uno de los componentes comúnmente encontrados en el gas natural que sean formadores de hidratos (metano, etano, propano, i – butano, n – butano, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono)<sup>44</sup> [8].

Para tener hidratos presentes con una mezcla de gas, es necesario tener al menos un valor del factor  $K_{vsi}$  mayor a la unidad y al menos un valor del factor  $K_{vsi}$  menor a la unidad.

Haciendo uso de la interpolación y extrapolación, se modifica la presión de manera iterativa, determinando otros valores de los factores  $K_{vsi}$  de forma que la sumatoria anterior sea igual a la unidad en el punto de formación de hidratos (o disociación) [41].

Aunque se han reportado datos y gráficos adicionales desde entonces, una de las ironías de este método es que las gráficas originales de Carson y Katz (1942) han sido reproducidas a través de los años a pesar de que fueron marcadas originalmente como “provisionales” por los autores [8]. Cabe señalar que el uso de las gráficas del método del coeficiente de distribución  $K_{vsi}$  implica que tanto la fase gaseosa como la fase hidrato pueden ser representados como disoluciones ideales. Ésto significa que el factor  $K_{vsi}$  de un componente dado es independiente de los otros componentes presentes, sin la interacción entre sus moléculas. Mientras que el modelo de disolución ideal es aceptable para hidrocarburos en la fase hidrato (tal vez debido al efecto de protección por las jaulas de agua), la suposición de disolución ideal no es precisa para una fase de gas densa [41].

Este método también es independiente de la estructura de hidrato. Sin embargo, las correlaciones representan los puntos de formación de hidratos de gas natural y dan una aproximación de la composición de hidratos [92].

Las gráficas del método K se utilizan generalmente en tres formas [8]:

- (1) dada la temperatura y la presión calcular la composición de las fases coexistentes.
- (2) dada la temperatura calcular la presión a la que se forma el hidrato, así como su composición y
- (3) dada la presión calcular la temperatura a la que se forma el hidrato, así como su composición.

#### IV.2.2.1 CÁLCULO FLASH [8]

En este primer tipo de cálculo, el objetivo es calcular la cantidad de las fases presentes en una mezcla en equilibrio y determinar la composición de las fases coexistentes. La temperatura, la presión, y las composiciones son los parámetros de entrada. La función objetivo a resolver, en su forma Rachford – Rice, es:

$$f(V) = \sum \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} \quad (4.5)$$

donde  $z_i$  es la composición de la alimentación en una base libre de agua. Se utiliza un procedimiento iterativo para resolver la fracción de la fase vapor V, de tal forma que la función sea igual a cero. Esta ecuación es aplicable a todos los componentes, aunque puede causar problemas numéricos.

<sup>44</sup> Ver apéndice A: Gráficas para el coeficiente de distribución K.

La siguiente ecuación ayuda a solucionar estos problemas:

$$f(V) = \sum_{\substack{\text{gases} \\ \text{formadores}}} \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} + \sum_{\substack{\text{gases} \\ \text{no formadores}}} \frac{z_i}{V} \quad (4.6)$$

Una vez que haya calculado la fracción de la fase, las composiciones de la fase de vapor para los gases formadores se pueden calcular de la siguiente manera:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (4.7)$$

y para los gases no formadores:

$$y_i = \frac{z_i}{V} \quad (4.8)$$

A partir de la fase de vapor, se puede calcular la composición del sólido a partir de:

$$x_{si} = \frac{y_i}{K_{vsi}} \quad (4.9)$$

Puede ser un poco difícil de entender, pero  $x_{si}$  no es realmente la composición de la fase de hidrato. Son simplemente un valor intermedio en el proceso de cálculo de la presión de formación del hidrato como una función de la temperatura. El objetivo es calcular las condiciones de formación del hidrato y no estimar su composición.

#### IV.2.2.2 FORMACIÓN INCIPIENTE DEL SÓLIDO

Otros dos métodos, son los de puntos de formación incipiente del sólido, y son equivalentes a un punto de rocío<sup>45</sup>. Este es el método estándar para el cálculo de hidratos. El propósito de éste cálculo es responder a la pregunta “Dada la temperatura y la composición del gas, ¿a qué presión se formará el hidrato?”. Un cálculo similar es el estimar la temperatura a la que un hidrato se formara, dada la presión y la composición. Las funciones objetivas para ser resueltas son [8]:

$$f_1(T) = 1 - \sum \frac{y_i}{K_i} \quad (4.10)$$

$$f_2(P) = 1 - \sum \frac{y_i}{K_i} \quad (4.11)$$

Dependiendo de si se desea calcular la presión o la temperatura, se debe seleccionar la función apropiada. Se deben realizar las iteraciones sobre la variable desconocida hasta que la suma sea igual a la unidad. Así que para el uso de la primera ecuación (4.10), se debe conocer la presión y las iteraciones se realizan sobre la temperatura [8].

<sup>45</sup> Un vapor se encuentra a la temperatura de su punto de rocío cuando la primera gota de líquido aparece, después de enfriar el vapor a presión constante y la composición remanente es la misma que la mezcla inicial [19].

### IV.2.2.3 EQUILIBRIO CON HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

El método del factor K está diseñado para los cálculos que implican un gas y un hidrato [2]. Katz en 1972 fue el primero en observar que los hidratos se podrían formar a partir de líquidos pesados tales como aceites de crudos que hayan disuelto gases adecuados para la formación de hidratos. Sugirió que el punto de formación de hidratos a partir de agua y una fase de hidrocarburo líquido (sin gas presente) podía predecirse utilizando el coeficiente de distribución vapor – hidrato  $K_{vsi}$  de la ecuación (4.3) junto con el coeficiente de distribución de líquido – vapor  $K_{vli}$ , definido como [41]:

$$K_{vli} = \frac{y_i}{x_{li}} \quad (4.12)$$

donde  $x_{li}$  es la fracción mol del componente  $i$  en el líquido no acuoso. En este caso la ecuación (4.4) se convierte en [41]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_{li} * K_{vli}}{K_{vsi}} = 1.0 \quad (4.13)$$

La sustitución de  $y_i = x_{li} * K_{vli}$  en el numerador de la ecuación (4.4) sugiere que esta ecuación aplica en el punto de burbuja<sup>46</sup>, o el punto de cuádruple (Agua líquida – Hidrato – Vapor – Hidrocarburo líquido) que marca la presión más baja de una región trifásica (Agua líquida – Hidrato – Hidrocarburo líquido) [41].

Si el equilibrio implica un gas, un hidrocarburo líquido y un hidrato, las siguientes ecuaciones se deben resolver para encontrar las fracciones de fase,  $L$  y  $V$  [8]:

$$f_1(V, L) = \frac{z_i(1 - K_{vli})}{L(1 - V) + \left[(1 - V)(1 - L) \left(\frac{K_{vli}}{K_{vsi}}\right)\right] + VK_{vli}} \quad (4.14)$$

$$f_2(V, L) = \frac{z_i \left(1 - \frac{K_{vli}}{K_{vsi}}\right)}{L(1 - V) + \left[(1 - V)(1 - L) \left(\frac{K_{vli}}{K_{vsi}}\right)\right] + VK_{vli}} \quad (4.15)$$

Este es un problema no trivial ya que requiere la solución de dos ecuaciones no lineales con dos incógnitas,  $L$  y  $V$ , las fracciones de fase del líquido y del vapor [8].

Por otro lado, para el equilibrio que implica un hidrato y un líquido no acuoso, los factores K se definen como [8]:

$$K_{Li} = \frac{K_{vli}}{K_{vsi}} = \frac{x_{si}}{x_{li}} \quad (4.16)$$

Para determinar el punto incipiente de formación del sólido, se debe satisfacer la siguiente función:

$$\sum \frac{K_{vli} * x_{li}}{K_{vsi}} = 1 \quad (4.17)$$

y, así como para el cálculo sólido – vapor, puede iterar tanto sobre la temperatura cuando se tiene fija la presión o iterar sobre la presión cuando se tiene fija la temperatura [8].

<sup>46</sup> Un líquido a la temperatura del punto de burbuja se encuentra en equilibrio con la primera burbuja de vapor que se forma al calentar el líquido a una presión determinada [19].

Hasta aproximadamente 1975, el método del factor  $K$  representaba el estado del arte para la estimación de las condiciones de formación de hidratos. En resumen, los rangos recomendados para la aplicación del método del factor  $K$  son:  $0 < T < 20$  (°C) y  $0.7 < P < 7$  (MPa) [8]. Para esclarecer el uso del método del coeficiente de distribución, se presenta un algoritmo y un ejemplo.

• **Algoritmo para realizar la estimación de la presión de formación de hidratos ocupando el método del coeficiente de distribución  $K$  [8].**

- 1.- Ingresar la temperatura  $T$ .
- 2.- Ingresar la composición del vapor  $y_i$ .
- 3.- Suponer un valor para la presión  $P$ .
- 4.- Establecer que los factores  $K$  para las sustancias no formadoras de hidratos sean infinito.
- 5.- Dadas  $P$  y  $T$ , obtener los factores  $K$  de las gráficas de Katz (o a partir de correlaciones) para los componentes formadores de hidratos en la mezcla.
- 6.- Calcular la sumatoria  $\sum \frac{y_i}{K_i}$ , debe tenerse en cuenta que la expresión  $\frac{y_i}{K_i}$  para componentes no formadores de hidratos es igual a cero.
- 7.- ¿Es la sumatoria igual a uno?, es decir ¿  $\sum \frac{y_i}{K_i} = 1$  ?
- 7a.- Si es así, ir al paso 10.
- 7b.- Si no lo es, ir al paso 8.
- 8.- Se debe actualizar la presión estimada.
- 8a.- Si la suma es mayor a 1, se debe reducir la presión.
- 8b.- Si la suma es menos a 1, se debe incrementar la presión.
- 8c.- Se debe tener precaución si la suma es significativamente diferente de 1.
- 9.- Ir al paso 4.
- 10.- ¡El método ha convergido!, la presión actual es la presión de formación del hidrato, y el método finaliza.

**Ejemplo de cálculo de la formación de hidratos usando el método del coeficiente de distribución  $K_{vsi}$ .**

Determinar la presión de formación de hidratos a 283.2 K (10.05 °C) de un gas cuya composición es de 78.4% en mol de CH<sub>4</sub>, 6.0% de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3.6% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.5% de i – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 1.9% de n – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 9.4% de N<sub>2</sub>, 0.2% de CO<sub>2</sub>.

Primero se deben estimar dos presiones (300 y 350 psia) como primeras aproximaciones para la condición en la que  $\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}} = 1$ . Leer el valor correspondiente de  $K_{vsi}$  para cada componente a las presiones supuestas (de acuerdo a las gráficas del apéndice A), presentados en la Tabla IV.2:

**TABLA IV.2** Procedimiento de cálculo para el método del coeficiente de distribución [41].

COMPONENTE	FRACCIÓN MOL ( $y_i$ )	$(K_{vsi})$ a 2.07		$(K_{vsi})$ a 2.41	
		MPa (300 psia)	$\left(\frac{y_i}{K_{vsi}}\right)$	MPa (350 psia)	$\left(\frac{y_i}{K_{vsi}}\right)$
Metano	0.784	2.04	0.384	1.90	0.412
Etano	0.060	0.79	0.076	0.63	0.0953
Propano	0.036	0.113	0.318	0.09	0.400
i-Butano	0.005	0.046	0.108	0.034	0.1471
n-Butano	0.019	$\infty$	0.0	$\infty$	0.0
Nitrógeno	0.094	$\infty$	0.0	$\infty$	0.0
Dióxido de Carbono	0.002	3.0	0.0007	2.3	0.0009
$\Sigma$	1.000		0.8874		1.0553

Dado que el valor de  $\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}}$  está por debajo de la unidad a 300 psia, pero por encima de la unidad a 350 psia, la presión para que  $\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}} = 1$  debe estar entre 300 y 350 psia.

Al interpolar linealmente, los valores del gráfico que dan como resultado que  $\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vsi}} = 1$  se encuentran a una presión de 333 psia (2.3 MPa). Para fines de comparación del método, el valor experimental de la presión de formación de hidratos con esta composición a 283.2 K (10.05 °C) es de 325 psia (2.24 MPa) [41].

### IV.2.3 EL MÉTODO DE BAILLIE – WICHERT [8]

Otro método gráfico para la predicción de hidratos fue desarrollado por Baillie y Wichert en 1987. Es básicamente un enfoque de la densidad del gas pero incluye una corrección para la presencia de sulfuro de hidrógeno y, por lo tanto, es útil para las mezclas de gases amargos.

La gráfica es para gases con una densidad relativa entre 0.6 y 1.0. Además de la densidad relativa, éste método toma en cuenta la presencia de sulfuro de hidrógeno (hasta 50% mol) y propano (hasta 10%). El efecto del propano se presenta en forma de una corrección de la temperatura, la cual es función de la presión y de la concentración de H<sub>2</sub>S.

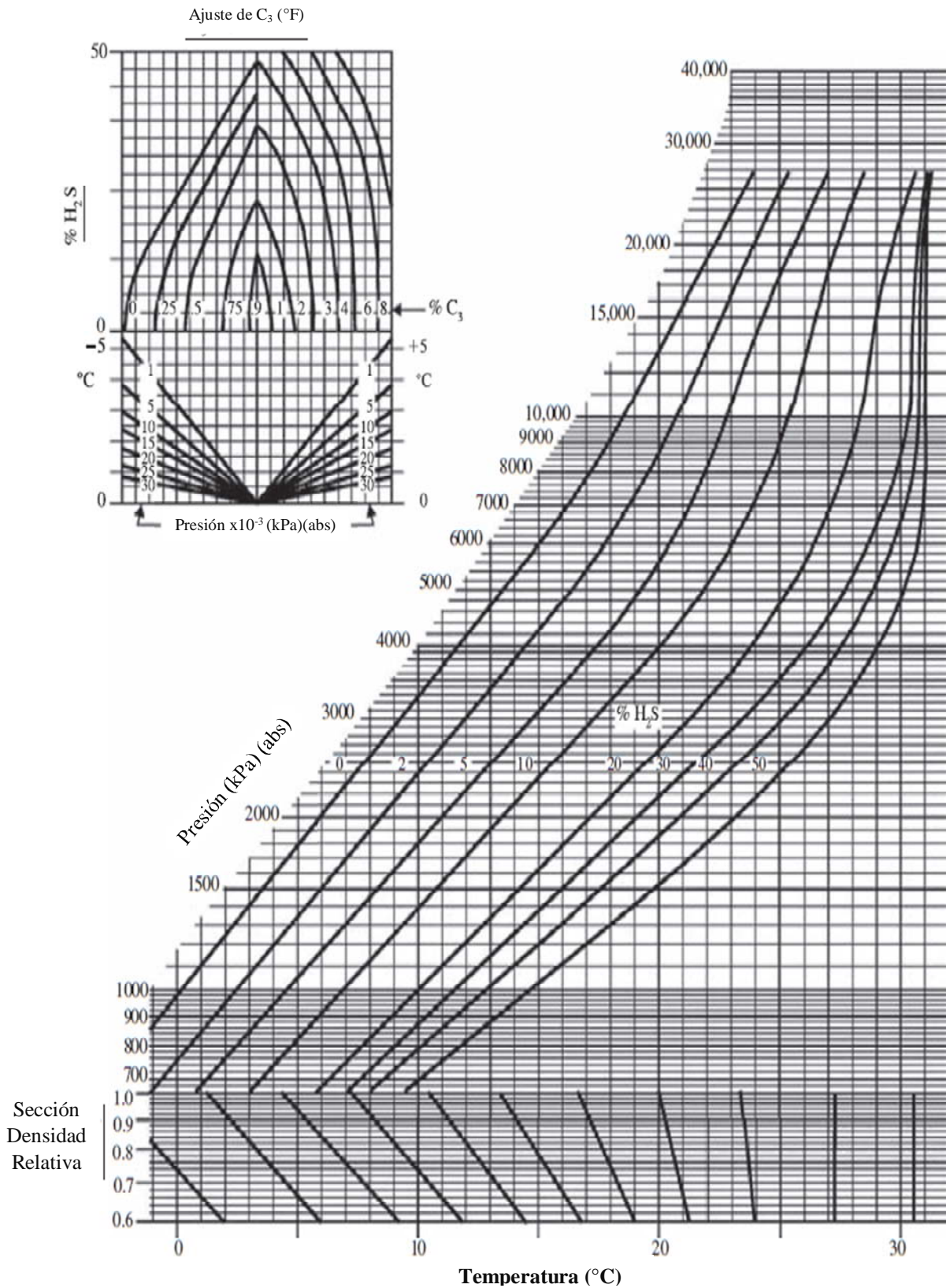
La gráfica fue diseñada para predecir la temperatura de formación del hidrato de un gas amargo de composición conocida a una presión dada. El contenido de sulfuro de hidrógeno del gas amargo para la aplicación de la gráfica debe de ser del 1 al 50 %, así como contar con una proporción de H<sub>2</sub>S respecto del CO<sub>2</sub> entre 10:1 y 1:3. Bajo éstas condiciones, éste método gráfico usualmente predice la temperatura de formación del hidrato con una aproximación mínima de 1.7 °C (3°F) para el 90% de sus pruebas. Además, desde la propia gráfica, se puede observar que el límite de la presión es 4000 psia (27.5 MPa).

Para utilizar el método de Baillie – Wichert con el fin de estimar la presión de formación del hidrato se requiere de un procedimiento iterativo. Se debe comenzar con una estimación de la presión e iterar hasta llegar a una solución. Se puede utilizar el método de la densidad relativa del gas de Katz para obtener un valor de la presión inicial; con este punto de partida, el método converge en sólo unas pocas iteraciones.

Emplear la gráfica no es inmediatamente intuitivo. Por esta razón, se presentan los pasos necesarios para su uso con el fin de calcular la temperatura de formación del hidrato para una mezcla particular de gas [16].

- **Algoritmo para realizar la estimación de la temperatura de formación de hidratos ocupando el método de Baillie – Wichert [8].**

- 1.- Ingresar la composición relativa del gas y la presión.
- 2.- Calcular la densidad relativa del gas.
- 3.- Ingresar a la gráfica principal a la presión dada (en el eje inclinado).
- 4.- Trasládase hacia la derecha hasta la concentración de  $H_2S$  apropiada, debiendo interpolar si se requiere.
- 5.- A partir de ese punto, trasladarse hacia abajo en línea recta hasta la densidad relativa del gas apropiada.
- 6.- En la región de densidad relativa, trasladarse hacia abajo en el sentido de las líneas inclinadas hasta leer la temperatura fuera del eje, al fondo de la gráfica. Ésta es la denominada temperatura base.
- 7.- Trasládase hacia la pequeña gráfica ubicada en la parte superior izquierda, para la corrección del propano.
- 8.- Ingresar a la gráfica de corrección en la parte superior izquierda con la concentración de sulfuro de hidrógeno.
- 9.- Moverse en línea recta hacia la izquierda hasta alcanzar la concentración apropiada de propano.
- 10.- Bajar en línea recta hasta la curva de presión adecuada.
- 11.- La sección de la presión está dividida en dos partes.
  - 11a.- ¿Se ingresó a la sección izquierda? Si es así, ir al paso 12.
  - 11b.- ¿Se ingresó a la sección derecha? Si es así, ir al paso 14.
- 12.- Leer la corrección de temperatura de la izquierda del eje. En éste caso la corrección de temperatura es un valor negativo.
- 13.- Ir al paso 15.
- 14.- Leer la corrección de temperatura de la derecha del eje. En éste caso la corrección de temperatura es un valor positivo.
- 15.- Esta es la corrección de temperatura.
- 16.- Para obtener la temperatura de formación del hidrato debe sumarse la corrección de temperatura al valor de la temperatura base, teniendo en cuenta el signo de la corrección de temperatura.



**FIGURA IV.3** Gráfica de Baillie – Wichert para la estimación de las condiciones de formación de hidratos en unidades del sistema SI [16].

- **Algoritmo para realizar la estimación de la presión de formación de hidratos ocupando el método de Baillie – Wichert [8]:**

- 1.- Ingresar la composición relativa del gas y la temperatura.
- 2.- Calcular la densidad relativa del gas.
- 3.- Suponer un valor para la presión de formación del hidrato.
- 4.- Trasladarse hacia la pequeña gráfica ubicada en la parte superior izquierda, para la corrección del propano.
- 5.- Ingresar a la gráfica de corrección en la parte superior izquierda con la concentración de sulfuro de hidrógeno.
- 6.- Moverse en línea recta hacia la izquierda hasta alcanzar la concentración apropiada de propano.
- 7.- Bajar en línea recta hasta la curva de presión adecuada.
- 8.- La sección de la presión está dividida en dos partes.
- 8a.- ¿Se ingresó a la sección izquierda? Si es así, ir al paso 9.
- 8b.- ¿Se ingresó a la sección derecha? Si es así, ir al paso 11.
- 9.- Leer la corrección de temperatura de la izquierda del eje. En éste caso la corrección de temperatura es un valor negativo.
- 10.- Ir al paso 12.
- 11.- Leer la corrección de temperatura de la derecha del eje. En éste caso la corrección de temperatura es un valor positivo.
- 12.- Restar la corrección de temperatura a la temperatura ingresada para obtener la temperatura base.
- 13.- Utilizar la temperatura base para ingresar a la sección de densidad relativa de la gráfica principal.
- 14.- Moverse de forma paralela a las líneas inclinadas hasta el punto de densidad relativa del gas apropiado.
- 15.- A partir de ese punto subir en línea recta hasta la concentración apropiada de sulfuro de hidrógeno.
- 16.- De la concentración de sulfuro de hidrógeno leer la presión fuera del eje inclinado.
- 17.- ¿El valor de esta presión es igual al valor supuesto para la presión?
- 17a.- Si son iguales, ir al paso 20.
- 17b.- Si no son iguales, ir al paso 18.
- 18.- Ajustar la presión obtenida en el paso 16 a la presión supuesta.
- 19.- Ir al paso 4.
- 20.- ¡La solución se ha obtenido! La presión obtenida en el paso 16 es la presión de formación del hidrato.

El método de Baillie – Wichert es mejor que el método de la densidad relativa del gas cuando se aplica a un gas dulce. La razón de esto es la incorporación de un factor de corrección para el propano. Sin embargo, la verdadera ventaja de este método es que es aplicable a mezclas de gas amargo [8].

Todos los métodos mencionados no toman en cuenta explícitamente la estructura cristalina del hidrato (sI, sII o sH). De hecho, bajo el rango de condiciones, las transiciones entre la estructura sI y sII pueden estar ocurriendo. A pesar de esto, los métodos son relativamente precisos (alrededor del 15 – 20%) especialmente para mezclas de gas natural dulce (aquéllos que no contienen H<sub>2</sub>S). Los métodos de cálculo manuales están basados en tipos específicos de mezclas de gas, por lo que al extrapolar a otras mezclas de gas puede conllevar una gran variación en la precisión [16].



## IV.3 LOS MODELOS TERMODINÁMICOS FUNDAMENTALES

### IV.3.1 ADSORCIÓN SIMPLE EN SÓLIDOS Y EL MODELO DE LANGMUIR

Si un sólido finamente dividido es agitado dentro de una disolución diluida de un colorante, se observa que la intensidad del color en la disolución disminuye; de la misma forma si el sólido finamente dividido se expone a un gas a baja presión, la presión disminuye notablemente. En estas situaciones el colorante y el gas son adsorbidos en la superficie.

La magnitud del efecto depende de la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida (conocida como adsorbato), la naturaleza y el estado de subdivisión del adsorbente (el sólido finamente dividido), y la concentración del colorante o la presión del gas. Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe solo a las fuerzas de van der Waals, se trata de adsorción física (las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie). El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina adsorción química (ruptura y formación de enlaces). La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie [9].

El primer y aún más utilizado modelo de adsorción fue establecido por I. Langmuir en 1918 en su artículo “*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*”. Las suposiciones de la teoría de adsorción de Langmuir al considerar un cristal adsorbente, cuya superficie provee  $M$  lugares adsorbentes para moléculas de gas tipo  $J$  son [40], [4]:

- Cada lugar puede adsorber únicamente una molécula del tipo  $J$  y la adsorción se produce por la colisión de las moléculas del tipo  $J$  con sitios desocupados.
- La interacción entre el lugar y la molécula adsorbida se caracteriza por un único parámetro  $U$ . Este parámetro se define como el cambio de energía ocasionado por traer la especie  $J$  de una posición establecida a una separación infinita del cristal a un lugar específico en la superficie del cristal (la energía de adsorción  $U$  en la superficie es independiente de la presencia de otras moléculas ya adsorbidas).
- Estos lugares son idénticos en el sentido que son caracterizados por el mismo parámetro  $U$ .
- Ni los grados de libertad internos del cristal ni los de  $J$  son afectados por el proceso de adsorción.
- Los lugares son distinguibles; es decir, diferentes configuraciones de las moléculas en los  $M$  lugares se encuentran en diferentes estados mecánico – cuánticos.
- Las moléculas adsorbidas son indistinguibles; es decir, al intercambiar dos moléculas  $J$  cualesquiera en dos lugares da el mismo estado del sistema.
- Los lugares de adsorción son independientes. En general esta suposición requiere que la adsorción de  $J$  en algún lugar no afecte la probabilidad de adsorción sobre cualquier otro lugar.
- La dependencia entre los lugares de adsorción puede presentarse tanto debido a las interacciones entre las moléculas adsorbidas en diferentes lugares (usualmente los contiguos o más cercanos) o mediante la interacción indirecta transmitida por los lugares.
- Las moléculas  $J$  adsorbidas se encuentran en equilibrio con una fase gas ideal que contiene  $J$  moléculas.
- La velocidad de desorción depende únicamente de la cantidad de material adsorbido en la superficie.

Se pueden incorporar los supuestos anteriores desde dos puntos de vista, el primero como una expresión de equilibrio que exprese la velocidad de adsorción  $r_{ads}$  respecto de la velocidad de desorción  $r_{des}$  de las moléculas de gas tipo J. La velocidad de desorción es directamente proporcional a la fracción de lugares ocupados  $\theta_J$ , expresado como:

$$r_{des} \propto \theta_J \quad (4.18)$$

Para lo que se requiere una constante de proporcionalidad (que se le denomina constante de velocidad de desorción), la cual es únicamente función de la temperatura.

$$r_{des} = \chi' * \theta_J \quad (4.19)$$

Así mismo, la velocidad de adsorción es proporcional al producto de la presión del gas  $P_J$  y del número de lugares disponibles  $(1 - \theta_J)$  es decir:

$$r_{ads} \propto P_J(1 - \theta_J) \quad (4.20)$$

Si se utiliza una constante de proporcionalidad para la velocidad de desorción.

$$r_{ads} = \chi * P_J * (1 - \theta_J) \quad (4.21)$$

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción se igualan, lo que permite obtener una expresión para conocer la fracción de lugares de adsorción ocupados:

$$r_{ads} = r_{des} \quad (4.22a)$$

Es decir

$$\chi' * \theta_J = \chi * P_J * (1 - \theta_J) \quad (4.22b)$$

Al despejar  $\theta_J$ , y relacionando ambas constantes para generar una nueva constante conocida como la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir ( $C = \frac{\chi}{\chi'}$ ) [74]:

$$\theta_J = \frac{\chi * P_J}{(\chi' + \chi P_J)} = \frac{C P_J}{(1 + C P_J)} \quad (4.23)$$

A la ecuación anterior se le conoce como la isoterma de Langmuir para sistemas simples. El segundo punto de vista para representar el proceso de adsorción es mediante una ecuación química. Si el adsorbato es un gas, se puede escribir el equilibrio como:



Donde  $J$  es el adsorbato gaseoso,  $S$  es un lugar desocupado en la superficie y  $JS$  representa una molécula adsorbida de J o un sitio ocupado en la superficie. La constante de equilibrio puede escribirse como:

$$K = \frac{x_{JS}}{x_S P_J} \quad (4.25)$$

Donde  $x_{jS}$  es la fracción mol de los lugares ocupados en la superficie,  $x_S$  es la fracción mol de los lugares libres en la superficie y  $P$  es la presión del gas. Si se utiliza  $\theta_j$  en lugar de  $x_{jS}$ . Por tanto  $x_S = 1 - \theta_j$  y la ecuación al despejar  $\theta$  se puede reescribir como [9]:

$$\theta_j = \frac{KP_j}{(1 + KP_j)} \quad (4.26)$$

Cuando dos o más componentes adsorbibles existen, con la posibilidad de ocupación los mismos lugares de adsorción, las relaciones de isotermas se vuelven más complejas. La extensión más simple de la isoterma del tipo de Langmuir asumiendo que no haya interacción entre las moléculas adsorbentes (isoterma de adsorción de Langmuir para sistemas multicomponente) es:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} P_j}{1 + \sum_j C_{mj} P_j} \quad (4.27)$$

Donde  $\theta_{mj}$  es la fracción de lugares de adsorción  $m$  que es ocupado por los gases  $j$  [45].

#### IV.3.2 LA TEORÍA DE CELDA DE LENNARD – JONES – DEVONSHIRE Y LOS POTENCIALES DE MIE, LENNARD – JONES Y KIHARA [69]

La teoría de celda de Lennard – Jones – Devonshire presentada en 1938, es una aproximación del estado líquido en base a enrejados. Históricamente fue un modelo prototipo microscópico para predecir la ubicación del punto crítico líquido – vapor de un fluido simple.

Dentro del marco del modelo, a las partículas se les considera ubicadas en *celdas* ocupadas individualmente, centradas en los lugares de un enrejado completamente ocupado (de alguna simetría prescrita), dentro del cual se mueven de forma independiente.

Por su simplicidad, las celdas se les asume esféricas de volumen  $V = \frac{V}{N}$  (el número inverso de la densidad). A la partícula se le considera que solo interactúa con las partículas contiguas más cercanas.

El potencial de celda  $w(r)$ , es la suma de las energías de interacción de la partícula a una posición  $r$  dentro de su celda. Matemáticamente esto se expresa como:

$$w(r) = \frac{\int_{celda} \Gamma(r) dA}{4\pi a^2} \quad (4.28)$$

Donde  $r$  es la coordenada radial de la posición de la partícula dentro de la celda,  $dA$  es un una distancia diferencial de la celda,  $a$  es el radio concéntrico de la celda, y  $\Gamma(r)$  es una función potencial que describa la interacción entre la partícula y una *molécula* de la pared de la celda.

### IV.3.2.1 POTENCIAL DE MIE [1]

Cuando se estrujan las moléculas unas contra otras, las repulsiones nucleares y electrónicas junto con la creciente energía cinética electrónica comienzan a dominar las fuerzas atractivas.

Este proceso se puede recrear al utilizar una representación de la energía potencial muy simplificada, donde los detalles se ignoran y las características generales son expresadas mediante algunos parámetros ajustables.

Una aproximación es el potencial de esfera rígida, el cual asume que la energía potencial aumenta abruptamente al infinito, tan rápido como las partículas se acercan dentro de una separación  $d$ :

$$\begin{aligned}\Gamma(r) &= \infty & \text{para } r \leq d \\ \Gamma(r) &= 0 & \text{para } r > d\end{aligned}$$

El potencial de Mie:

$$\Gamma(r) = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \quad (4.29)$$

Con  $n > m$ . El primer término representa las repulsiones y el segundo las atracciones.

### IV.3.2.2 POTENCIAL DE LENNARD – JONES

El potencial de Lennard – Jones es un caso especial del potencial de Mie con  $n > m > 3$  (siendo  $n = 12$  y  $m = 6$  los más comunes), en el que la energía potencial de dos moléculas se expresa en función de la distancia entre ambas utilizando dos parámetros, uno energético  $\varepsilon$ , que multiplicado por  $-1$  proporciona la energía mínima correspondiente a la distancia de equilibrio, y un parámetro de distancia  $\sigma$ , que es igual a la separación intermolecular cuando la energía potencial es nula, usualmente escrito en la forma [1], [38]:

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.30)$$

$\varepsilon$  es la profundidad del pozo (el mínimo de energía potencial) y  $\sigma$  es el diámetro de colisión (la separación a la que  $\Gamma(r) = 0$ ) [2]. La ecuación brinda el potencial para moléculas pequeñas y no polares, con solo dos parámetros. En la fórmula de Lennard – Jones, la pared repulsiva no es vertical sino que tiene una pendiente finita, es decir, que si dos moléculas tienen energía cinéticas muy altas, pueden interpenetrarse hasta distancias menores que el diámetro de colisión  $\sigma$ . Las funciones potencial con esta propiedad se denominan potenciales de esferas blandas [38].

### IV.3.2.3 POTENCIAL DE KIHARA [38]

Según el potencial de Lennard – Jones dos moléculas pueden interpenetrarse completamente si tienen suficiente energía, según ese modelo, las moléculas están formadas por centros puntuales rodeados de una nube electrónica “blanda” (es decir, penetrable).

Taro Kihara en 1953 propuso una función potencial idéntica a la de Lennard – Jones, salvo que la distancia intermolecular no se considera como la distancia entre centros moleculares, sino como la distancia entre las superficies de los núcleos moleculares. Una imagen alternativa sería pensar que las moléculas poseen un núcleo impenetrable rodeado de una nube electrónica penetrable.

En términos mecánicos, el modelo de Kihara (para moléculas con simetría esférica) considera una molécula como una bola de billar con un recubrimiento de goma elástica; una molécula de Lennard – Jones, por el contrario, sería una bola blanda hecha exclusivamente de goma elástica.

El potencial de Kihara, para moléculas con núcleos esféricos es [38]:

$$\Gamma(r) = \infty \quad \text{para } r < 2a \quad (4.31)$$

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right] \quad \text{para } r \geq 2a \quad (4.32)$$

Donde  $a$  es el radio del núcleo molecular esférico,  $\varepsilon$  es la altura del pozo de energía y  $\sigma$  es el diámetro de colisión, es decir, la distancia  $r$  entre los centros moleculares cuando  $\Gamma = 0$ .

La ecuación anterior es para el caso especial de una molécula con núcleo esférico, pero Kihara ha presentado una expresión más general, válida para todo tipo de núcleos con formas convexas, como cilindros, tetraedros, triángulos, prismas, etc.

Las ecuaciones anteriores describen la interacción entre la molécula dentro de la celda y una molécula de la pared de la celda. Al sumar todas las interacciones gas – H<sub>2</sub>O en la celda, se obtiene el potencial de celda.

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (4.33)$$

De donde,

$$\delta^N = \frac{\left[ \left( 1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]}{N} \quad (4.34)$$

Donde  $N = 4, 5, 10$  u  $11$ .  $z$  es el número de coordinación y  $R$  es el radio de la celda [79].

### IV.3.3 LA DISOLUCIÓN SOLIDA: EL MODELO DE VAN DER WAALS – PLATTEEUW

Los métodos de cálculo gráficos son aún empleados algunas veces, al menos para obtener una primera aproximación. Sin embargo, hoy en día, existen algunos modelos termodinámicos rigurosos. La base para estos cálculos es normalmente el potencial químico y la minimización de la energía libre de Gibbs. Un mínimo en la energía libre de Gibbs determinará cuales fases son estables, incluyendo los hidratos. Algunos de estos métodos rigurosos también permiten la determinación de qué tipo de estructuras en particular de hidratos (por ejemplo, sI, sII, sH) se formarán. Inclusive es posible tener la coexistencia de múltiples estructuras de hidratos [16].

El primer modelo para el cálculo de la formación de hidratos fue el de van der Waals y Platteeuw (vdWP) desarrollado en 1959<sup>47</sup>. Ellos postularon un modelo estadístico para la formación de hidratos basado en la estructura cristalina regular de los hidratos [8], [93].

Éste modelo fue un paso clave en la predicción de hidratos y hoy en día es aun empleado en gran parte de la misma forma [16]. van der Waals y Platteeuw se percataron de la analogía entre la enclatración de la molécula huésped y la adsorción tridimensional [93]. Su enfoque era el tratar a los huéspedes de hidrato dentro de los enrejados de agua como moléculas de gas adsorbidas a una superficie, formando una disolución sólida ideal. Las suposiciones más importantes en la formulación del modelo fueron que cada cavidad contiene únicamente un huésped. Además, los huéspedes no interactúan entre sí y no distorsionan las cavidades [16].

Las características esenciales en el desarrollo del modelo de vdWP es que las propiedades de los hidratos se obtuvieron mediante la gran función de partición. La gran función de partición con respecto al soluto se obtuvo a través de la función de partición ordinaria con respecto al solvente [93]. Éste método en base a la termodinámica estadística proporciona un puente entre las estructuras cristalinas moleculares y las propiedades termodinámicas macroscópicas [41].

El modelo de van der Waals y Platteeuw era difícil de usar en comparación con los métodos anteriores. Mientras que los métodos de la densidad del gas y el de los valores  $K$  pueden llevarse a cabo a mano, el método de van der Waals y Platteeuw es mucho más complejo y su utilización requiere un tiempo mayor. Esto implicaba problemas para la aplicabilidad del modelo de Van der Waals y Platteeuw en el sector industrial. Sin embargo, con la llegada de las computadoras, este método se convirtió en el método de elección. Y se ha utilizado relativamente sin cambios desde su desarrollo [92].

Desde un punto de vista termodinámico, el proceso de formación de hidratos puede ser modelado al considerarlo hipotéticamente que ocurriera en dos pasos. El primer paso es a partir de agua pura hacia la formación de una cavidad de hidrato vacía compuesta de agua pura. Este primer paso aunque hipotético, es útil para fines de cálculo. El segundo paso es el llenado del enrejado del hidrato. Simbólicamente el proceso es el siguiente [8]:

1. Agua líquida o hielo ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  Enrejado de hidrato vacío ( $\beta$ )
2. Enrejado de hidrato vacío ( $\beta$ )  $\rightarrow$  Enrejado de hidrato lleno (H)

El cambio en el potencial químico para este proceso está dado por [2]:

$$\mu^H - \mu^\alpha = (\mu^\beta - \mu^\alpha) + (\mu^H - \mu^\beta) \quad (4.35)$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico y los superíndices se refieren a las diversas fases. De la ecuación anterior,  $(\mu^\beta - \mu^\alpha)$  representa un cambio de fase para el agua (de líquida o hielo a un hipotético enrejado vacío), y se relaciona con la contribución de la energía libre de las moléculas anfitrión de agua. Este cambio puede ser calculado usando la termodinámica tradicional.

---

<sup>47</sup> En el artículo de van der Waals y Platteeuw, se señala que las expresiones ocupadas para el cálculo de las propiedades termodinámicas de los hidratos de gas también fueron formuladas por R. M. Barrer y W. I. Stuart en su artículo titulado *Non-Stoichiometric Clathrate Compounds of water* en 1957 [85].

Y  $(\mu^H - \mu^\beta)$  representa la contribución de la energía libre y la estabilización del enrejado del hidrato debida a la adsorción de las moléculas de gas (moléculas huésped). La diferencia en la forma de estimar este término es lo que provoca la diversificación de modelos. El modelo de van der Waals y Platteeuw fue el primer modelo termodinámico para calcular la diferencia de potenciales  $\mu^H - \mu^\beta$ , basándose en la termodinámica estadística [16], [8], [36].

Los criterios del equilibrio de fases<sup>48</sup>, establecidos hace más de 100 años por Gibbs aplican al equilibrio de fases que involucran hidratos, y aunque convencionalmente la mayoría de los cálculos de equilibrio de fases intercambian la igualdad de los potenciales químicos por fugacidades, los cálculos para hidratos se realizan generalmente basándose en los potenciales químicos.

Cabe recalcar que en el cálculo de hidratos, la minimización de la energía libre es también importante, ya que la fase estable del hidrato (tipo I, II o incluso H) es aquella que da lugar a un mínimo en la energía libre de Gibbs. Por lo tanto, el cumplir con los dos primeros criterios no es suficiente para resolver por completo el problema de hidratos [8].

#### IV.3.3.1 CONSTRUCCIÓN DE LA GRAN FUNCIÓN DE PARTICIÓN

Considere un cristal de clatrato que consiste de una sustancia formadora de las cavidades denominada como  $Q$  (el agua), y un número de compuestos enjaulados (solutos) denominados por  $A, \dots, J, \dots, M$  (los gases formadores de hidratos).

La sustancia  $Q$  puede tener dos formas:

- Una modificación estable que bajo ciertas condiciones puede ser cristalina ( $\alpha$ ) o líquida ( $L$ ).
- Y una modificación metaestable ( $\beta$ ) enclaustrando cavidades de diferentes tipos  $1, \dots, n$  que actúan como un enrejado (solvente) en el clatrato.

El número de cavidades del tipo  $i$  por molécula de  $Q$  se denota por  $v_i$ .

Para hidratos de gas de estructura I

$$v_1 = 1/23 \quad y \quad v_2 = 3/23$$

Para hidratos de gas de estructura II

$$v_1 = 2/17 \quad y \quad v_2 = 1/17$$

El análisis se basa en las siguientes suposiciones:

1. La contribución de las  $Q$  moléculas a la energía libre es independiente de la manera de ocupación de las cavidades. Éste supuesto implica también que las moléculas enjauladas no distorsionan la cavidad, y excluye a los Clatratos en los que las moléculas enjauladas tienen una dimensión tal que deforman seriamente el enrejado del anfitrión, por ejemplo el  $\text{CO}_2$ .
2. Las moléculas enjauladas se localizan en las cavidades y una cavidad nunca puede retener más de una molécula soluto.

<sup>48</sup> 1) La temperatura y la presión de las fases deben de ser iguales, 2) los potenciales químicos de cada uno de los componentes en cada una de las fases deben ser iguales, y 3) la energía libre de Gibbs global debe encontrarse en un mínimo [8].

3. La interacción mutua entre las moléculas soluto es despreciable, es decir, la energía de cada molécula huésped enjaulada es independiente del número y tipos de otras moléculas huésped (la función de partición para el movimiento de una molécula soluto en su jaula es independiente del número y tipos de moléculas soluto).
4. No se necesitan efectos cuánticos; la mecánica estadística clásica es válida.

Con estas suposiciones se considera que se brinda una adecuada descripción de la situación física en la gran mayoría de clatratos. Sin embargo vdWP señalan ciertos aspectos de los supuestos hechos que podrían no cumplirse al pie de la letra, de acuerdo al siguiente párrafo:

“Para los Clatratos reportados hasta hora, la segunda suposición parece ser correcta, pero podría posiblemente fallar en algún compuesto con grandes cavidades y comparativamente pequeñas moléculas soluto. Aunque la tercera suposición puede nunca ser estrictamente cierta, los cálculos numéricos y evidencia experimental muestran que la contribución de la interacción soluto – soluto a la energía configuracional es a lo más, un pequeño porcentaje de la energía de unión de las moléculas soluto en sus jaulas”.

Ya que el sistema que se eligió es un clatrato cristalino que contiene  $N_Q$  moléculas de  $Q$  y ocupa un volumen  $V$  a la temperatura  $T$ . Además se asume que se ha cristalizado mientras se encuentre en equilibrio con los solutos  $A, \dots, J, \dots, M$  cuyas actividades absolutas<sup>49</sup> son  $\lambda_A, \dots, \lambda_J, \dots, \lambda_M$ , es decir sus potenciales químicos [85]:

$$\mu_J = kT \ln \lambda_J \quad (4.36)$$

Este sistema es mayormente descrito por las variables independientes  $T, V, N_Q, \lambda_A, \dots, \lambda_J, \dots, \lambda_M$  y una función de partición generalizada  $\Xi$  que corresponde a estas variables [85]. Esto quiere decir que se abre el sistema con respecto a  $J$ . Esto se puede realizar, por ejemplo, al dejar que la fase gaseosa este en equilibrio con un reservorio de moléculas tipo  $J$ , con un potencial químico constante [4].

Como punto de partida conveniente para el modelo, la gran función de partición canónica se desarrolla a partir de la función de partición canónica, para incorporar las suposiciones anteriores. La función de partición canónica se escribe como el producto de tres factores: el enrejado del agua, la distribución de las moléculas huésped dentro de las cavidades, y los mismos estados de las moléculas huésped asumiendo que se comportan como moléculas de gas ideales, de la siguiente forma [41]:

El primer factor se relaciona con la energía de Helmholtz del sistema al formarse una cavidad [26]:

$$A^\beta = -kT \ln Q^\beta \quad (4.37)$$

Es decir, es el exponencial de la energía libre de Helmholtz del enrejado de agua vacío dividido por  $kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann [41]:

$$factor\ 1 = e^{\left(-\frac{A^\beta}{kT}\right)} \quad (4.38)$$

<sup>49</sup> La fugacidad es una medida del potencial químico en una mezcla gaseosa, sin embargo en este caso por tratarse de una disolución sólida, se ocupa la actividad absoluta [9].



El segundo factor es el número de formas de distribuir las moléculas huésped indistinguibles del tipo  $J$  en cavidades distinguibles del tipo  $i$ , con un límite máximo de una molécula huésped por cavidad. Si se elige una sola especie de moléculas huésped (es decir,  $N_{J,i} = N_{1,i}$ ) y se define a  $L$  como el número de cavidades, entonces se puede obtener la fórmula de permutación estadística para el número de maneras en las que  $N_{1,i}$  objetos indistinguibles se pueden colocar en  $L$  cajas distinguibles, con un objeto máximo por cavidad.

Es decir,

$$\frac{L!}{(L - N_{1,i})! * N_{1,i}!} \quad (4.39)$$

Sin embargo, en este caso, hay  $v_i N_W$  cavidades distinguibles tipo  $i$  y se desean distribuir  $N_{J,i}$  objetos indistinguibles, siempre teniendo un solo objeto por caja, por lo que la ecuación anterior se debe modificar para obtener el segundo factor en la función de partición canónica.

$$factor\ 2 = \frac{(v_i N_W)!}{(v_i N_W - \sum_J N_{J,i})! * \prod_J N_{J,i}!} \quad (4.40)$$

El tercer factor es el producto de todas las funciones de partición de partícula individuales  $q_{J,i}$ , elevadas al número de partículas  $J$  en una cavidad tipo  $i$ ,  $N_{J,i}$ . Para este factor, la analogía es una mezcla de gases ideales compuesto de  $N_1$  moléculas tipo 1 y  $N_2$  moléculas tipo 2, de modo que la función de partición canónica para la mezcla de gases ideales es:

$$Q(N_1, N_2, V, T) = \frac{q_1^{N_1} * q_2^{N_2}}{N_1! * N_2!} \quad (4.41)$$

donde el producto factorial en el denominador representa la incapacidad para distinguir entre las moléculas. Sin embargo, en el clatrato las moléculas se distinguen por la jaula que ocupan, por lo que se elimina cualquier necesidad del producto  $N_1! * N_2!$  en el denominador. Así, el tercer factor en la función de partición canónica es:

$$factor\ 3 = \prod_J q_{J,i}^{N_{J,i}} \quad (4.42)$$

Al multiplicar los tres factores y realizando el producto sobre las cavidades tipo  $i$ , la función de partición canónica obtenida es:

$$Q = \prod_i \left[ e^{\left(-\frac{A\beta}{kT}\right)} * \frac{(v_i N_W)!}{(v_i N_W - \sum_J N_{J,i})! * \prod_J N_{J,i}!} * \prod_J q_{J,i}^{N_{J,i}} \right] \quad (4.43)$$

Se debe utilizar la gran función de partición canónica  $\Xi$  ya que  $N$  (una variable natural de  $Q$ ) no se puede mantener constante con la inserción de moléculas huésped en el hidrato.

Para obtener la gran función de partición canónica  $\Xi$  a partir de la función canónica  $Q$ , se utiliza la relación obtenida a partir de la termodinámica estadística:

$$\Xi = \sum_N Q * e^{\left(\frac{\mu * N}{kT}\right)} \quad (3.178)$$

y puesto que el potencial químico  $\mu$  está relacionado con la actividad absoluta  $\lambda$  mediante la ecuación (4.36), se puede multiplicar a la ecuación (4.43) por el producto de la actividad de cada molécula elevada al número de moléculas tipo  $J$  dentro de las cavidades tipo I, es decir:

$$\prod_i \prod_J \lambda_J^{N_{J,i}} = \lambda_A^{N_{A,1}} * \lambda_A^{N_{A,2}} * \dots * \lambda_B^{N_{B,1}} * \lambda_B^{N_{B,2}} * \dots * \lambda_J^{N_{J,i}} \quad (4.44)$$

y al sumar sobre todos los valores de  $N_{J,i}$ , se obtiene la gran función de partición:

$$\Xi = e^{\left(-\frac{A\beta}{kT}\right)} * \sum_{N_{J,i}} \prod_i \left[ \frac{(v_i N_W)!}{(v_i N_W - \sum_J N_{J,i})! * \prod_J N_{J,i}!} * \prod_J q_{J,i}^{N_{J,i}} \right] * \prod_i \prod_J \lambda_J^{N_{J,i}} \quad (4.45)$$

Si se considera al término de la suma en la ecuación anterior para un solo tipo de cavidad ( $i = 1$ ) y para dos tipos de moléculas huéspedes ( $J = A, B$ ), por ejemplo, una mezcla de  $C_3H_8$  ( $A$ ) y de  $i - C_4H_{10}$  ( $B$ ) en cavidades del tipo  $5^{12}6^4$ , se tiene:

$$\sum_{N_A} \sum_{N_B} \frac{(v_1 N_W)!}{(v_1 N_W - (N_A + N_B))! * (N_A! * N_B!)} * \left( q_A^{N_A} * q_B^{N_B} * q_\beta^{(v_1 N_W - (N_A + N_B))} \right) * \left( \lambda_A^{N_A} * \lambda_B^{N_B} * \lambda_\beta^{(v_1 N_W - (N_A + N_B))} \right) \quad (4.46)$$

Debe percatarse que la función de partición de la cavidad vacía  $q_\beta$  es igual a la unidad, así mismo su potencial químico es inexistente, es decir [41].

$$\mu^\beta = 0, \quad \text{por tanto} \quad \lambda^\beta = 1$$

La ecuación (4.45) se puede simplificar usando el teorema multinomial que establece [26]:

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_m)^N = \sum_{N=\sum_{i=1}^m n_i} \frac{N!}{(n_1! * n_2! * \dots * n_m!)} (x_1^{n_1} * x_2^{n_2} * \dots * x_m^{n_m}) \quad (4.47)$$

Al realizar la analogía entre la ecuación (4.46) y la ecuación (4.47) que expresa el teorema multinomial, se puede reescribir a la ecuación (4.46) como:

$$(q_A \lambda_A + q_B \lambda_B + q_\beta \lambda_\beta)^{v_1 N_W} = (q_A \lambda_A + q_B \lambda_B + 1)^{v_1 N_W} \quad (4.48)$$

De acuerdo a lo expuesto para el caso de dos tipos de moléculas huésped, se puede generalizar la expresión anterior como una suma de productos, por lo que la ecuación (4.45) puede escribirse en forma general y simplificada de la siguiente forma [41]:

$$\Xi = e^{\left(-\frac{A\beta}{kT}\right)} * \prod_i \left(1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J\right)^{v_i N_W} \quad (4.49)$$

### IV.3.3.2 EL POTENCIAL QUÍMICO DEL AGUA EN HIDRATOS

El objetivo del modelo es desarrollar una expresión para el potencial químico del agua que permita realizar los cálculos del equilibrio de fases. Debe percatarse que, aunque la ecuación (4.49) es la gran función de partición canónica ( $\Xi^{huésped}$ ) con respecto a la molécula soluto (molécula huésped), la función de partición canónica ( $Q^{anfitrión}$ ) lo es con respecto a la molécula anfitrión (el agua) debido a que  $\lambda^\beta = 1$ , por lo que se tiene:

$$\Xi^{combinada} = \Xi^{huésped} * Q^{anfitrión} \quad (4.50)$$

O en su forma logarítmica

$$kT \ln \Xi^{combinada} = kT \ln \Xi^{huésped} + kT \ln Q^{anfitrión} \quad (4.51)$$

Si se utiliza a la letra  $h$  para referirse a las moléculas anfitrión, y la letra  $g$  para las moléculas huésped, y de acuerdo a las relaciones de las funciones de partición con sus propiedades termodinámicas, la ecuación (3.131) en su forma diferencial e igualada a la ecuación (3.180)

$$d(kT \ln Q^h) = -dA^h = S^h dT + PdV^h - \mu_W^h dN_W \quad (4.52)$$

Y de igual forma mediante la ecuación (3.196)

$$d(kT \ln \Xi^g) = -d(PV^g) = S^g dT + PdV^g + \sum_J N_J d\mu_J \quad (4.53)$$

Y ya que la entropía y el volumen son propiedades extensivas, se pueden combinar,

$$S = S^g + S^h \quad (4.54) \quad y \quad V = V^g + V^h \quad (4.55)$$

Al sustituir las ecuaciones (4.52) y (4.53) en la ecuación (4.51) y desarrollar la suma se obtiene:

$$kT \ln \Xi^{combinada} = SdT + PdV - \mu_W^h dN_W + \sum_J N_J d\mu_J \quad (4.56)$$

Al omitir el superíndice *combinada*, y utilizando la relación entre el potencial químico y la actividad absoluta  $d\mu_j = kTd \ln \lambda_j$  se obtiene:

$$kT \ln \Xi = SdT + PdV - \mu_W^h dN_W + \sum_J kTN_J d \ln \lambda_J \quad (4.57)$$

Con el desarrollo de la ecuación (4.57), que relaciona a la función de partición y las propiedades macroscópicas, todas las propiedades termodinámicas macroscópicas se pueden derivar de la ecuación (4.49). Por ejemplo, al diferenciar  $\ln \Xi$  (ecuación 4.57) con respecto a la actividad absoluta ( $\lambda$ ) de las moléculas huésped, se obtiene el número total de moléculas huésped  $J$  sobre todas las cavidades tipo  $i$ , es decir,

$$kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_J} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} = kT \left( \frac{\partial \sum_J N_J d \ln \lambda_J}{\partial \lambda_J} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} = kT \left( \frac{\sum_J N_J}{\lambda_J} \right) \quad (4.58)$$

Por lo tanto

$$\lambda_J * \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_J} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} = \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda_J} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} = \sum_J N_J = N_J \quad (4.59)$$

Aplicando logaritmos a la ecuación (4.49) se obtiene

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \ln \left[ e^{\left(-\frac{A^\beta}{kT}\right)} * \prod_i \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right)^{v_i N_W} \right] \\ &= -\frac{A^\beta(T,V,N_W)}{kT} + \sum_i \left[ v_i N_W \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right) \right] \end{aligned} \quad (4.60)$$

Al derivar la ecuación anterior respecto de la actividad absoluta de las moléculas huésped  $J$ .

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_J} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} &= \left( \frac{\partial}{\partial \lambda_J} \left\{ -\frac{A^\beta(T,V,N_W)}{kT} + \sum_i \left[ v_i N_W \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right) \right] \right\} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial \lambda_J} \left\{ \sum_i \left[ v_i N_W * \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right) \right] \right\} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{k \neq J}} \\ &= \sum_i \left( \frac{v_i * N_W * q_{J,i}}{(1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J)} \right) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Que al comparar la ecuación (4.61) con la (4.59), se establece que el número total de moléculas huésped  $N_J$  esta dado por:

$$N_J = \sum_i \left( \frac{v_i * N_W * q_{J,i} * \lambda_J}{(1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J)} \right) \quad (4.62)$$

Ya que  $N_J$  es una función lineal y homogénea respecto del número de cavidades de diferentes tipos por molécula de agua ( $v_i$ ), se puede decir que en base a la ecuación (4.62) que  $N_J = \sum_i N_{J,i}$  por lo tanto:

$$N_{J,i} = \left( \frac{v_i * N_W * q_{J,i} * \lambda_J}{(1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J)} \right) \quad (4.63)$$

La ecuación (4.63) puede ser utilizada para determinar la probabilidad ( $\Theta_{J,i}$ ) de encontrar una molécula tipo  $J$  en una cavidad tipo  $i$ . Este valor se puede obtener al dividir el número de moléculas huésped en la cavidad tipo  $i$  por el número total de cavidades de tipo  $i$ , ( $v_i N_W$ ) y al comparar la probabilidad con la ecuación (4.63) se tiene

$$\Theta_{J,i} = \frac{N_{J,i}}{v_i N_W} = \left( \frac{q_{J,i} * \lambda_J}{(1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J)} \right) \quad (4.64)$$

Al derivar la ecuación (4.57) respecto del número de moléculas de agua  $N_W$  se puede obtener el potencial químico del agua en el hidrato  $\mu_W^h$ . Es decir,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial kT \ln \Xi}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_J} &= \left[ \frac{\partial}{\partial N_W} \left( SdT + PdV - \mu_W^h dN_W + \sum_J kT N_J d \ln \lambda_J \right) \right]_{T,V,\lambda_J} \\ &= - \left[ \frac{\partial}{\partial N_W} (\mu_W^h dN_W) \right]_{T,V,\lambda_J} = -\mu_W^h \end{aligned} \quad (4.65)$$

Al reordenar se tiene,

$$\frac{\mu_W^h}{kT} = - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_J} \quad (4.66)$$

Si se deriva la ecuación (4.60) respecto del número de moléculas de agua  $N_W$ ,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_J} &= \left[ \frac{\partial}{\partial N_W} \left( - \frac{A^\beta(T, V, N_W)}{kT} + \sum_i \left[ v_i N_W \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right) \right] \right) \right]_{T,V,\lambda_J} \\ &= - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial A^\beta(T, V, N_W)}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_J} \\ &\quad + \sum_i \left[ v_i * \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right) * \left( \frac{\partial N_W}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_J} \right] \end{aligned} \quad (4.67)$$

Comparando con la ecuación (4.66) y de acuerdo a la ecuación (2.122) se obtiene la expresión,

$$\frac{\mu_W^h}{kT} = \frac{\mu_W^\beta}{kT} - \sum_i v_i * \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J \right) \quad (4.68)$$

Las ecuaciones (4.64) y (4.68) son importantes porque permiten la determinación de la composición de hidrato y el potencial químico del agua en el hidrato como una función de variables ( $T, V, N_W, \lambda_j$ ). La ecuación (4.64) se puede simplificar un poco al encontrar expresiones para la actividad absoluta  $\lambda_j$  y para la función de partición para una partícula individual  $i$ , ( $q_{j,i}$ ) en términos de parámetros que puedan ser medidos experimentalmente o ajustados. Para lograr tal simplificación, primero consideramos el potencial químico de un gas ideal y su relación con la función de partición de partículas. Para un gas ideal, la expresión que relaciona a la función de partición canónica  $Q$  con la función de partición de partículas es

$$Q = \left(\frac{1}{N!}\right) q^N \quad (4.69)$$

y el potencial químico  $\mu$  para un gas ideal, se obtiene al derivar la ecuación (3.131) respecto del número de partículas, y al sustituir la ecuación anterior se tiene,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{q^N}{N!}\right)}{\partial N}\right]_{T,V} \quad (4.70)$$

Que al utilizar la fórmula de aproximación de Stirling,

$$\begin{aligned} \mu &= -kT \left[\frac{\partial}{\partial N} (N \ln q - N \ln N + N)\right]_{T,V} = -kT \left[\ln q - \left(N \frac{\partial \ln N}{\partial N} + \ln N\right) + 1\right] \\ &= -kT [\ln q - \ln N] = -kT \ln \left(\frac{q}{N}\right) \end{aligned} \quad (4.71)$$

Si la función de partición de partículas individuales  $q$ , se separa en una parte traslacional y en otra que contemple las diversas formas de la energía interna, es decir:

$$q = q_{\text{traslacional}} * q_{\text{interna}} \quad (4.72)$$

Donde

$$q_{\text{traslacional}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} * V \quad (4.73)$$

Al sustituirlas ecuaciones (4.72) y (4.73) en la ecuación (4.71), se tiene,

$$\begin{aligned} \mu &= -kT \ln \left(\frac{q}{N}\right) = -kT \ln \left(\frac{q_{\text{traslacional}} * q_{\text{interna}}}{N}\right) \\ &= -kT \ln \left[\frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} * V}{N} * q_{\text{interna}}\right] \end{aligned} \quad (4.74)$$

De acuerdo a la ecuación del gas ideal  $PV = NkT$

$$\begin{aligned}\mu &= -kT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * \left( \frac{V}{N} \right) * q_{interna} \right] = -kT \ln \left[ \frac{\left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT}{P} * q_{interna} \right] \\ &= -kT \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT \right] - \ln P + \ln q_{interna} \right\} \\ &= -kT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT * q_{interna} \right] + kT \ln P\end{aligned}\quad (4.75)$$

y puesto que el potencial químico normalmente se define en referencia a un potencial químico estándar  $\mu^\circ$ , (ecuación 2.166) se puede identificar que el potencial químico estándar corresponde al primer término de la ecuación anterior, es decir,

$$\mu^\circ = -kT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT * q_{interna} \right] \quad (4.76)$$

Si la ecuación (4.75) se reordena en una forma similar a la ecuación (4.36) se puede encontrar una relación entre la actividad absoluta con la función de partición de partículas, es decir:

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{P}{\left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT * q_{interna}} \right] \quad (4.77)$$

Al comparar con la ecuación (4.36) se deduce que,

$$\lambda = \left[ \frac{P}{\left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT * q_{interna}} \right] \quad (4.78)$$

Al realizar un reacomodo, se puede definir una constante que toma en consideración a la actividad absoluta y a la función de partición de partículas individuales, es decir:

$$C_{J,i} = \frac{q_{J,i} * \lambda_J}{P_J} = \left[ \frac{1}{\left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} * kT} \right] \quad (4.79)$$

Por tanto

$$q_{J,i} * \lambda_J = C_{J,i} * P_J \quad (4.80)$$

Al sustituir la ecuación anterior en la ecuación (4.64), se encuentra una expresión que relaciona a la probabilidad de encontrar una molécula tipo  $J$  en una cavidad tipo  $i$  ( $\Theta_{J,i}$ ), con la presión y la constante  $C_{J,i}$ .

$$\Theta_{J,i} = \left( \frac{q_{J,i} * \lambda_J}{(1 + \sum_J q_{J,i} * \lambda_J)} \right) = \left( \frac{C_{J,i} * P_J}{(1 + \sum_J C_{J,i} * P_J)} \right) \quad (4.81)$$

Para un gas ideal, la ecuación (4.81) puede ser considerada como la probabilidad de que una molécula tipo  $J$  ocupe la cavidad tipo  $i$ . Esta es una de las ecuaciones más útiles en el método de predicción de hidratos, y también puede ser reconocida como la isoterma de Langmuir (ecuación 4.27). Si la ecuación se escribiera para un solo componente  $J$ , tendría a la constante de Langmuir  $C_{J,i}$ , como la única incógnita para una presión dada, así como para una cierta fracción de las cavidades llenas.

La ecuación (4.79) muestra que la constante de Langmuir es una función directa de la función de partición de partículas ( $q_{J,i}$ ) dentro de la cavidad; en particular,  $C_{J,i}$  contiene el término de traslación no ideal del gas. Cuando el fluido en equilibrio con el hidrato es un gas no ideal, la presión del componente  $J$  en la ecuación (4.81) puede sustituirse por su fugacidad,  $f_J$ . Con estas correcciones, la ecuación (4.81) encuentra muchos usos en el cálculo de las propiedades de hidratos, además de que considera el ajuste de la constante de Langmuir, de acuerdo a las condiciones experimentales del hidrato.

La ecuación (4.81) permite el cálculo del potencial químico del agua en el hidrato como una función de la ocupación fraccional en las cavidades. La ecuación (4.68) proporciona el potencial químico del agua en términos de potencial químico del hidrato vacío, así como del producto de la función de partición de la cavidad individual y de la actividad absoluta, por lo que si se sustituye la ecuación (4.80) en la ecuación (4.68) se obtiene,

$$\frac{\mu_W^h}{kT} = \frac{\mu_W^\beta}{kT} - \sum_i v_i * \ln \left( 1 + \sum_J C_{J,i} * P_J \right) \quad (4.82)$$

Si se considera al término logarítmico en la ecuación anterior, puede simplificarse mediante el uso de la ecuación (4.81), que relaciona a la ocupación fraccional de una cavidad tipo  $i$  por una molécula tipo  $J$ , ( $\Theta_{J,i}$ ) con la constante de Langmuir. Aplicando la sumatoria sobre todas las moléculas tipo  $J$  a la ecuación (4.81),

$$\sum_J \Theta_{J,i} = \sum_J \left( \frac{C_{J,i} * P_J}{(1 + \sum_J C_{J,i} * P_J)} \right) \quad (4.83)$$

Multiplicando por -1, sumando 1 y aplicando logaritmo natural a la ecuación anterior, se obtiene:

$$\ln \left[ 1 - \sum_J \Theta_{J,i} \right] = \ln \left[ 1 - \sum_J \left( \frac{C_{J,i} * P_J}{(1 + \sum_J C_{J,i} * P_J)} \right) \right] \quad (4.84)$$



Si se considera únicamente el lado derecho de la ecuación anterior, y se desarrolla la resta, se obtiene

$$\begin{aligned} \ln \left[ 1 - \sum_J \left( \frac{C_{J,i} * P_J}{(1 + \sum_J C_{J,i} * P_J)} \right) \right] &= \ln \left[ 1 - \left( \frac{\sum_J C_{J,i} * P_J}{(1 + \sum_J C_{J,i} * P_J)} \right) \right] = \ln \left[ \left( \frac{1}{(1 + \sum_J C_{J,i} * P_J)} \right) \right] \\ &= \ln \left( 1 + \sum_J C_{J,i} * P_J \right)^{-1} = -\ln \left( 1 + \sum_J C_{J,i} * P_J \right) \end{aligned} \quad (4.85)$$

Es decir,

$$\ln \left( 1 - \sum_J \Theta_{J,i} \right) = -\ln \left( 1 + \sum_J C_{J,i} * P_J \right) \quad (4.86)$$

Por tanto la ecuación (4.82) queda como:

$$\frac{\mu_W^H}{kT} = \frac{\mu_W^B}{kT} + \sum_i v_i * \ln \left( 1 - \sum_J \Theta_{J,i} \right) \quad (4.87)$$

La ecuación anterior se puede utilizar junto con la ecuación (4.81) para determinar el potencial químico del agua en el hidrato, ( $\mu_W^H$ ) que es una de las principales contribuciones del modelo. La combinación de estas dos ecuaciones es de vital importancia para los cálculos de equilibrio de fases, ya que el método iguala el potencial químico de un componente en diferentes fases, a temperatura y presión constantes.

La ecuación (4.87) muestra que un aumento en el llenado de las cavidades provoca una disminución en el valor del potencial químico del agua en el hidrato ( $\mu_W^H$ ) de modo que el hidrato se vuelve más estable termodinámicamente. En las cavidades grandes particularmente, la ocupación fraccional  $\Theta_{J,i}$  se aproxima con frecuencia la unidad, haciendo que el potencial químico del agua sea disminuido sustancialmente, ya que el logaritmo de fracciones pequeñas es un número negativo [41].

La teoría presentada por Lennard, Jones y Devonshire para el estudio de los líquidos provee un poderoso método para la evaluación cuantitativa de la función de partición de una molécula soluto dentro de su cavidad.

Como se ha revelado mediante análisis de rayos X todas las cavidades son aproximadamente esféricas y sus paredes constan de un número relativamente grande de átomos. Es por tanto creíble que el campo de acción de fuerza sobre una molécula soluto en su cavidad tiene una simetría esférica.

Se pueden hacer dos suposiciones:

- Las moléculas soluto pueden rotar libremente en sus cavidades (es decir, la función de partición rotacional para el movimiento en la cavidad es la misma como aquella en un gas perfecto).
- La energía potencial de una molécula soluto cuando se encuentra a una distancia “r” del centro de su cavidad está dada por el potencial simétricamente esférico  $w(r)$  propuesto por Lennard – Jones.

Debe notarse que hay una gran diferencia en cuanto a severidad de las restricciones impuestas por las suposiciones mencionadas con anterioridad. Bajo las éstas dos suposiciones, la teoría de vdWP estrictamente hablando, sólo es aplicable a los gases monoatómicos, en un menor grado, de alguna forma a las moléculas casi esféricas ( $CH_4$ ) y quizás a las moléculas diatómicas no polares.

La aplicación del método de Lennard – Jones – Devonshire al presente problema equivale a la suposición de que la contribución promedio a la energía potencial, debido a la interacción de una molécula del soluto con cualquiera de los dos elementos, que constituyen las paredes de su cavidad, pueden ser descritas por la conocida ley de fuerza:

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.30)$$

Donde  $r$  es la distancia entre la molécula de soluto y el elemento en particular de la pared considerada. Para ser más específicos, se asume que se está tratando con un hidrato de gas; los “elementos” de la pared de una cavidad tipo  $i$  son por tanto sus  $z_i$  que incluyen moléculas de agua,  $\varepsilon$  y  $\sigma$  (la energía y la distancia) parámetros característicos para la interacción agua – soluto.

#### IV.3.4 EL USO DEL POTENCIAL DE KIHARA: LA COMPARACIÓN DE POTENCIALES DE McKOY Y SINANOGLU [71], [31]

En el análisis de van der Waals y Platteeuw, se supuso que el potencial químico de las moléculas del enrejado era independiente de la forma de ocupación de las cavidades, es decir, que la molécula soluto no interfiere en la dinámica del enrejado.

En 1963 McKoy y Sinanoglu hicieron la primera crítica sobre el modelo propuesto por vdWP enfocándose en el cambio de la función potencial en el modelo de celda de Lennard – Jones – Devonshire, y el impacto que esto tenía sobre la predicción de las presiones de disociación; fueron los primeros en proponer el uso del potencial de Kihara con núcleo esférico.

van der Waals y Platteeuw ocuparon el potencial de Lennard – Jones 12 – 6 para el campo de fuerza en la cavidad. Las presiones de disociación calculadas son buenas para los gases monoatómicos y para la molecular cuasiesférica del metano, pero son inaceptables por el orden de factores considerables para algunas moléculas no esféricas como el  $CO_2$  y el  $C_2H_6$  (Figura IV.4).

McKoy y Sinanoglu sugieren que la mala concordancia entre las presiones de disociación calculadas y las observadas puede deberse a:

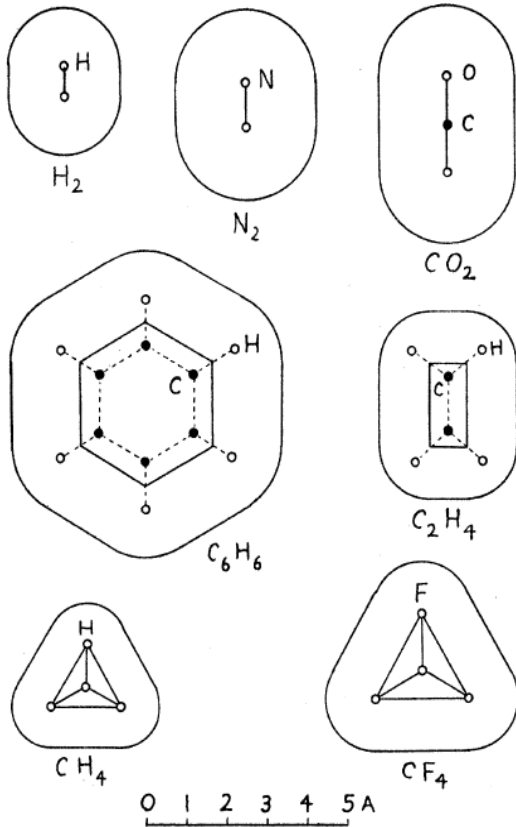
- i) El impedimento en la rotación de las moléculas alargadas dentro de sus cavidades.
- ii) La falla de la aproximación del campo central al describir la interacción entre una molécula soluto y una molécula en el enrejado.

El potencial de Lennard – Jones 12 – 6 funciona satisfactoriamente para gases monoatómicos y para el  $CH_4$ , pero mal para las moléculas alargadas como  $C_2H_6$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_4$ . Esta falla se puede deber a:

- i) Distorsiones del enrejado del hidrato.
- ii) La omisión del tamaño y forma molecular en la determinación del potencial de la cavidad.
- iii) Impedimento a la rotación interna de la molécula dentro de su cavidad.

A diferencia del potencial de Lennard – Jones<sup>12 – 6</sup>, el de Kihara depende del tamaño y forma de las moléculas que interactúan.

El equilibrio entre las moléculas de gas libres sobre los hidratos de gas y las moléculas dentro del campo de fuerza del enrejado es el resultado de la igualdad de sus potenciales químicos. Este es el caso a ciertas presiones del gas externas, es decir, la presión de disociación de equilibrio del hidrato de gas.



El intento de retirar esta discrepancia entre la teoría y lo experimental se centró en la investigación sobre tres posibles razones para la falla de la teoría.

- 1) El potencial químico del enrejado puede no ser independiente de la ocupación del soluto.
- 2) La forma y tamaño de la molécula aprisionada no pueden ser despreciados al evaluar el potencial sobre toda la cavidad.
- 3) El impedimento de rotación de la molécula dentro de su cavidad.

**FIGURA IV.4** Tamaño y forma de las moléculas de acuerdo al modelo de núcleo de Kihara [64].

Para el cálculo de las presiones de disociación de un hidrato de gas, las ecuaciones que ocuparon son:

$$P_{dis} = \frac{kT}{Q_1} * \frac{\Theta_1}{(1 - \Theta_1)} = \frac{kT}{Q_2} * \frac{\Theta_2}{(1 - \Theta_2)} \quad (4.88)$$

Donde  $\Theta_1$  y  $\Theta_2$  son los números de ocupación para las cavidades de radios  $a_1$  y  $a_2$ . Estos números de ocupación son proporcionales a la probabilidad de encontrar una molécula en alguna de estas cavidades;  $Q_1$  y  $Q_2$  son las funciones de partición configuracionales para una molécula soluto en la cavidad, y pueden obtenerse mediante:

$$Q = 4\pi * \int e^{\left[-\frac{w(r)}{kT}\right]} * r^2 dr \quad (4.89)$$

Donde  $w(r)$  es el potencial simétricamente esférico en la cavidad, con  $r$  medido desde el centro y que depende del potencial intermolecular elegido para describir la interacción entre la molécula aprisionada y alguna de las moléculas de agua en el enrejado.  $\Theta_1$  y  $\Theta_2$  satisfacen la siguiente expresión

$$-\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right) = \nu_1 \ln(1 - \Theta_1) + \nu_2 \ln(1 - \Theta_2) \quad (4.90)$$

Donde  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son los números de cavidades, de radios  $a_1$  y  $a_2$  por molécula, determinados cristalográficamente.  $\Delta\mu$  es la diferencia de potencial químico entre el enrejado de hidrato vacío ( $\beta$ ) y hielo ordinario ( $\alpha$ ). De donde  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $\Delta\mu$  establecen las presiones de disociación de equilibrio de un hidrato de gas.

De lo investigado, señalan que las presiones de disociación calculadas son muy sensibles a los parámetros empíricos de los parámetros intermoleculares, y que el potencial de Kihara es un modelo más realista para la interacción de moléculas, debido a que produce un campo de fuerza mejorado para las cavidades de hidratos de gas.

Dentro de su conclusión establecen que la falla de la teoría de vdWP ha sido atribuida a las siguientes razones:

- i) La falla de la aproximación del punto del campo central de la molécula.
- ii) La restricción de la rotación de las moléculas en sus cavidades.

Y de acuerdo a su investigación, se percataron que:

- i) Para una buena aproximación, las distorsiones del enrejado no son significativas.
- ii) La molécula es confinada mayormente al centro de la cavidad y no colisiona con la pared.

### IV.3.5 SISTEMAS CON ABUNDANTE AGUA LÍQUIDA: EL DESARROLLO DE LAS EXPRESIONES POR SAITO, MARSHALL Y KOBAYASHI

En su trabajo realizado en 1964, se habla sobre un ajuste a la teoría de disolución sólida, apoyándose de datos experimentales de las curvas trifásicas hidrato – abundante agua líquida – gas en la región sobre el punto cuádruple<sup>50</sup> hielo – hidrato – abundante agua líquida – gas.

Para ajustar los datos experimentales con la teoría de disolución sólida para hidratos de gas sobre el punto cuádruple inicialmente se calcularon las constantes de Langmuir para un sistema metano-abundante agua líquida-hidrato, el siguiente paso fue asumir que el potencial químico del agua en contacto con el hidrato de equilibrio podría estimarse a partir de una relación de disolución ideal. Con esta última suposición, el potencial del formador del enrejado puede escribirse como [81]:

$$\mu_w^L = (\mu_w^L)^* + RT \ln x_w \quad (4.91)$$

<sup>50</sup> Debajo del punto cuádruple, el sistema físico está compuesto de hielo, hidrato y gas en un equilibrio univariante. Sobre el punto cuádruple el sistema físico consta de hidrato, gas y disolución acuosa.

Donde  $(\mu_w^L)^*$  es función únicamente de la presión y la temperatura, y  $\mu_w^L$  es función de la temperatura, presión y de la composición. El término  $\ln x_w$  proviene de la suposición de que el agua líquida en contacto con el hidrato en equilibrio forma una disolución ideal con el gas disuelto.  $x_w$  es la fracción mol del agua en la fase líquida rica en agua y es un número muy cercano a la unidad [77].

Por tanto, la diferencia de potencial químico  $\mu^H - \mu^\alpha$ , cuando la fase cristalina estable se modifica por la fase líquida estable, puede ser expresada mediante [81]:

$$\Delta\mu = \mu_w^\beta - \mu_w^L \quad (4.92)$$

$$\Delta\mu = \mu_w^\beta - [(\mu_w^L)^* + RT \ln x_w] \quad (4.93)$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu' - RT \ln x_w \quad (4.94)$$

La diferencia de potencial químico  $\Delta\mu'$  es una función únicamente de la presión y temperatura.

Al combinar la ecuación (4.82), con la ecuación (4.94), empleando la fugacidad en lugar de la presión:

$$kT \sum_i v_i \ln \left( 1 + \sum_k C_{ki} f_k \right) = \Delta\mu' - RT \ln x_w \quad (4.95a)$$

$$\Delta\mu' = kT \sum_i v_i \ln \left( 1 + \sum_k C_{ki} f_k \right) + RT \ln x_w \quad (4.95b)$$

Y de acuerdo al análisis de vdWP, la diferencia de potencial químico entre el hielo y el hidrato a lo largo de la curva de equilibrio se puede calcular al utilizar la diferencia total [93].

$$d\Delta\mu = \left( \frac{\partial \Delta\mu}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \Delta\mu}{\partial P} \right)_T dP \quad (4.96a)$$

Lo que podría simplificarse como:

$$d\Delta\mu = -\frac{\Delta H}{T} dT + \Delta V dP \quad (4.96b)$$

Al dividir ambos lados por  $RT$ ,

$$d \left( \frac{\Delta\mu}{RT} \right) = - \left( \frac{\Delta H}{RT^2} \right)_P dT + \left( \frac{\Delta V}{RT} \right)_T dP \quad (4.96c)$$

Esta ecuación es válida para cualquier valor de  $dP$  y  $dT$ .

Sobre la curva de equilibrio [81]:

$$dP = \left( \frac{dP}{dT} \right) dT \quad (4.97)$$

Se puede establecer que los efectos de presión y temperatura en este potencial químico pueden obtenerse de la misma forma que la ecuación (4.96c), es decir [81]:

$$d \left( \frac{\Delta\mu'}{RT} \right) = - \left( \frac{\Delta H'}{RT^2} \right) dT - \left( \frac{\Delta V'}{RT} \right) dP \quad (4.98)$$

Donde  $\overline{\Delta H'}$  es la diferencia entre las funciones de calor molar de  $\beta$  y la modificación de fase estable  $L$ ;  $\Delta V'$  es la diferencia de volumen molar. El valor de  $\Delta V' = 4.6$ .

Aunque es dudoso que  $\Delta V'$  sea constante a presiones altas, se asume que el cambio del valor de  $\Delta V'$  es despreciable debido a la falta de información sobre el efecto de la presión.

Al integrar la ecuación (4.98) a lo largo de la curva de equilibrio, y utilizando la ecuación (4.97) se obtiene:

$$\int_{0^{\circ}C}^T d\left(\frac{\Delta\mu'}{RT}\right) = \int_{0^{\circ}C}^T \left(-\frac{\Delta H'}{RT^2}\right) dT + \int_{0^{\circ}C}^T \left(\frac{\Delta V'}{RT}\right) \left(\frac{dP}{dT}\right) dT \quad (4.99)$$

De acuerdo a vdWP  $\Delta H \simeq 0$ . De acuerdo a datos experimentales se encontró que [81]:

$$\frac{dP}{dT} = 2.635 \times 10^{-12} * e^{0.101097*T} \quad (4.100)$$

A temperatura constante, el efecto de la presión sobre la diferencia de potencial químico  $\Delta\mu'$  es:

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu'}{\partial P}\right)_T = \Delta V' \quad (4.101)$$

Al integrar la ecuación anterior a temperatura constante

$$\partial\Delta\mu' = \Delta V' \partial P \quad (4.102a)$$

$$\int_{\Delta\mu'_0}^{\Delta\mu'} \partial\Delta\mu' = \int_{P_0}^P \Delta V' \partial P \quad (4.102b)$$

$$\Delta\mu' = \Delta\mu'_0 + \Delta V'(P - P_0) \quad (4.102c)$$

Para los valores de referencia  $\Delta\mu'_0$  y  $P_0$ , se utilizan los del metano, es decir,

$$\Delta\mu' = \Delta\mu'_{CH_4} + 7.573 \times 10^{-3}(P - P_{CH_4}) \quad (4.103)$$

Con

$$\Delta\mu'_{CH_4} [=] \frac{cal}{mol} \quad y \quad P_{CH_4} [=] \frac{lb (abs.)}{in^2}$$

Las ecuaciones (4.95b) y (4.102c) son equivalentes.

### IV.3.6 LA INTRODUCCIÓN DE UNA FUNCIÓN POTENCIAL BASADA EN EL MODELO DE KIHARA POR NAGATA Y KOBAYASHI

McKoy y Sinanoglu calcularon la presión de disociación de diversos hidratos utilizando el potencial de Lennard – Jones 12 – 6 y el 28 – 7, así como el de Kihara, y concluyeron que la concordancia de las presiones de disociación experimentales y calculadas para moléculas di y poli atómicas podría mejorarse con el uso del modelo de Kihara. Sus cálculos también indicaron algunas deficiencias del modelo de Lennard – Jones para la predicción de hidratos de gas.

El objetivo del trabajo de Nagata y Kobayashi realizado en 1966, fue el desarrollar una función de interacción más realista para las moléculas alargadas enclatradas y desarrollar técnicas para la determinación de un conjunto de parámetros. que brinden una mejor representación de los datos experimentales, sobre un amplio rango de temperaturas utilizando diversas funciones potenciales intermoleculares, incluyendo el modelo de Kihara y comparar los resultados con los potenciales de Lennard – Jones y el de Kihara de un sistema ternario metano – nitrógeno – agua [77].

La función desarrollada es:

$$w(r) = \frac{z\varepsilon}{2} \left\{ \sum_{n=0} \left( \frac{b}{a} \right)^n \left[ f_n \frac{\mu_n(y)}{\alpha^4} - g_n \frac{\lambda_n(y)}{\alpha^2} \right] + \sum_{P=1} \left( \frac{c}{a} \right)^P \sum_{n=0} \left( \frac{b}{a} \right)^n \left[ h_{P,n} \frac{\mu_{P+n}(y)}{\alpha^4} - i_{P,n} \frac{\lambda_{P+n}(y)}{\alpha^2} \right] \right\} \quad (4.104)$$

Donde  $f_n$ ,  $g_n$ ,  $h_{P,n}$  y  $i_{P,n}$  son constantes;  $y = \left( \frac{r}{a} \right)^2$ ;  $\alpha = \left( \frac{a}{\rho_m} \right)^3$ .

$$\mu_{P+n}(y) = \frac{1}{y^{1/2}} \left[ \frac{1}{(1 - y^{1/2})^{P+n+10}} - \frac{1}{(1 - y^{1/2})^{P+n+10}} \right] \quad (4.105)$$

$$\lambda_{P+n}(y) = \frac{1}{y^{1/2}} \left[ \frac{1}{(1 - y^{1/2})^{P+n+4}} - \frac{1}{(1 - y^{1/2})^{P+n+4}} \right] \quad (4.106)$$

Cuya relación con la constante de Langmuir está dada por la siguiente expresión:

$$C_{J,i} = 4\pi * \int e^{\left[ \frac{-w(r)}{kT} \right]} * r^2 dr \quad (4.107)$$

Al comparar las presiones de disociación estimadas para el sistema metano-nitrógeno-agua mediante el modelo de Kihara y el potencial de Lennard – Jones respecto de datos experimentales, se puede apreciar que el modelo de Kihara, que tiene en cuenta la forma y el tamaño de la molécula enjaulada, es superior ante el modelo menos realista de Lennard – Jones (Figura IV.5).

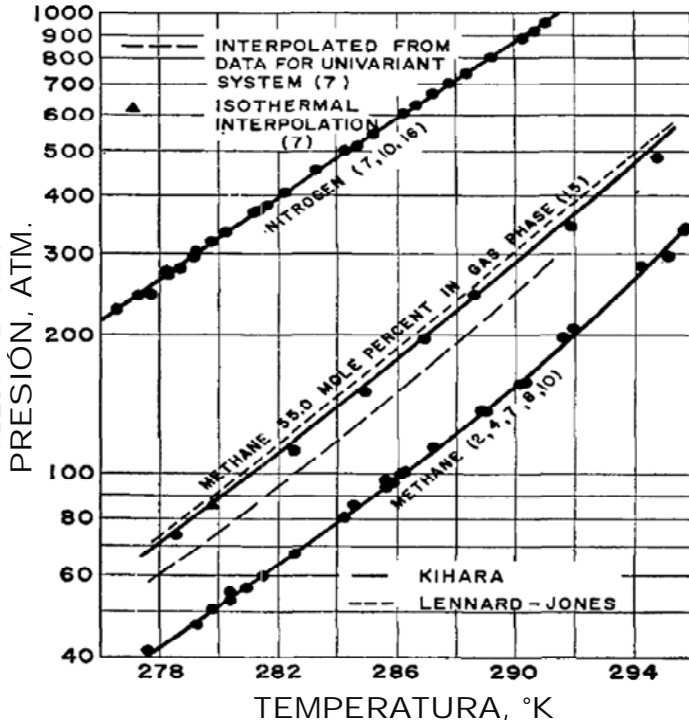


FIGURA IV.5 Proyección de Presión – Temperatura para el sistema metano – hidrógeno – agua [77].

**IV.3.7 EL PRIMER ALGORITMO DE CÁLCULO INFORMÁTICO PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTE POR PARRISH Y PRAUSNITZ**

El enfoque del método original de van der Waals y Platteeuw proporcionó una buena base para la realización de cálculos de hidratos, pero no era lo suficientemente preciso para cálculos de ingeniería. Uno de los primeros modelos con el rigor requerido para los cálculos de ingeniería fue el de Parrish y Prausnitz propuesto en 1972 [8].

Parrish y Prausnitz desarrollaron un esquema iterativo, usando las ecuaciones desarrolladas por van der Waals - Platteeuw y Saito et al., para ocuparse en computadora. El esquema de Parrish y Prausnitz no incorpora explícitamente la fase hidrato. En su método, se determina el equilibrio termodinámico de las fases fluidas y se compara con la fase hidrato. La temperatura o la presión encontrada con la que el potencial químico del agua sea igual en todas las fases (incluyendo la fase hidrato), corresponden a las de formación del hidrato [92].

El método de Parrish y Prausnitz calcula el equilibrio hidrato – gas en sistemas multicomponente, es decir puede determinar sólo las propiedades del hidrato a las condiciones de formación [27]. En el modelo, únicamente las fuerzas de London son importantes para describir la interacción gas – agua; todas las fuerzas polares se les asume que se encuentran incorporadas en los puentes de hidrógeno del enrejado del hidrato [79].

Aunque no fueron los primeros en hacerlo, Parrish y Prausnitz sustituyeron la presión parcial en la ecuación (4.81), con la fugacidad, por lo que la ecuación se transforma en:

$$\Theta_{l,m} = \left( \frac{C_{l,m} * \hat{f}_l}{(1 + \sum_j C_{j,m} * \hat{f}_j)} \right) \tag{4.108}$$



donde  $\hat{f}_l$  es la fugacidad del componente  $l$  en la mezcla gaseosa, y está relacionada con  $y_l$ , la fracción mol en la fase gas, así como la presión total  $P$  y el coeficiente de fugacidad  $\hat{\phi}_l$  mediante la siguiente ecuación

$$\hat{f}_l = \hat{\phi}_l y_l P \quad (2.189)$$

Esto le permitió a su modelo tener en cuenta las no idealidades en la fase gas y por lo tanto extender el modelo a presiones más altas. Además, algunos de los parámetros del modelo se ajustaron para reflejar el cambio de presiones a fugacidades y mejorar el ajuste global del modelo. Es decir, se requirió un conjunto diferente de valores de las constantes  $C_{l,m}$  para el modelo de fugacidad [8].

Por lo que la ecuación (4.82) en términos de la fugacidad para cualquier número de componentes gaseosos queda como:

$$\Delta\mu_w^L = RT \sum_m \nu_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} \phi_j y_j P \right) + RT \ln x_w \quad (4.109)$$

Si el agua líquida es la fase coexistente que está presente. Y para cuando el hielo es la fase coexistente presente, el término  $RT \ln x_w$  se omite, sin olvidar que  $\Delta\mu_w^L$  cambia a  $\Delta\mu_w^\alpha$ .

Al utilizar un hidrato de referencia, se puede obtener una diferencia de potencial químico experimental  $\Delta\mu_w^\alpha(T, P)$  ó  $\Delta\mu_w^L(T, P)$  en dos pasos:

Primero para el hidrato de referencia el  $\Delta\mu_w^\alpha(T, P)$  a una temperatura  $T$  dada y una presión de disociación del hidrato (de referencia), se obtiene mediante la ecuación (4.99):

$$\frac{\Delta\mu_w^\alpha(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^\alpha(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h^\alpha}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \left( \frac{\Delta V^\alpha}{RT} \right) \left( \frac{dP}{dT} \right) dT \quad (4.99)$$

Donde  $P_0$  es la presión de disociación del hidrato de referencia a la temperatura de congelamiento del agua  $T_0$ ,  $\Delta h^\alpha$  y  $\Delta V^\alpha$  son respectivamente la diferencia molar de entalpía y volumen entre el enrejado del hidrato vacío y el hielo. Donde  $\frac{dP}{dT}$  es la pendiente de la curva presión – temperatura para el hidrato de referencia. De forma similar, cuando el agua líquida coexiste con el hidrato,

$$\frac{\Delta\mu_w^L(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(\Delta h_w^\alpha + \Delta h_w^f)}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \left[ \frac{(\Delta V_w^\alpha + \Delta V_w^f)}{RT} \right] \left( \frac{dP}{dT} \right) dT \quad (4.110)$$

Donde  $\Delta h_w^f$  y  $\Delta V_w^f$  son respectivamente, la diferencia molar de entalpía y volumen entre el hielo y el agua. La diferencia de volumen molar entre el enrejado del hidrato vacío y el hielo y entre el hielo y el agua líquida se asumen independientes de la temperatura y la presión.

Como segundo paso, para obtener  $\Delta\mu_w^{\alpha \text{ } \circ L}$  a  $T$  y  $P$  se utiliza.

- Cuándo el hielo está presente:

$$\Delta\mu_w^\alpha(T, P) = \Delta\mu_w^\alpha(T, P_R) + \Delta V^\alpha(P - P_R) \quad (4.111)$$

- Y cuándo el agua líquida está presente:

$$\Delta\mu_w^L(T, P) = \Delta\mu_w^L(T, P_R) + (\Delta V_w^\alpha + \Delta V_w^f)(P - P_R) \quad (4.112)$$

Las curvas presión – temperatura para los hidratos de referencia<sup>51</sup> se pueden calcular mediante la ecuación empírica siguiente:

$$\ln P_R = A_R + \frac{B_R}{T} + \frac{C_R}{\ln T}, \quad P_R [=] atm \quad y \quad T [=] K \quad (4.113)$$

Las constantes de la ecuación anterior se encuentran en la Tabla IV.3. Este concepto de hidrato de referencia fue extendido a ambas estructuras de hidratos (I y II) por Parrish y Prausnitz al seleccionar los hidratos de referencia cuyos datos de equilibrio trifásico fueron conocidos con precisión.

La introducción del hidrato de referencia hizo más simple calcular la diferencia de potencial químico de un cierto hidrato a lo largo de su línea trifásica sin conocer la línea trifásica a lo largo de un amplio rango de temperatura [93].

Los hidratos de referencia utilizados fueron:

- Para estructuras sI

Para temperaturas debajo de los 0°C fue el hidrato de Xenón<sup>52</sup>. Para temperaturas sobre los 0°C es el hidrato de Metano.

- Para estructuras sII

Para temperaturas debajo de los 0°C fue el hidrato de bromoclorodifluorometano. Para temperaturas sobre los 0°C son hidratos de mezclas de gas natural (ver tabla IV.3).

**TABLA IV.3** Constantes para el cálculo de la presión de disociación de los hidratos de referencia [79].

	$A_R$	$B_R$	$C_R$	Rango de Temperatura K
<b>ESTRUCTURA I</b>				
Xenón (Barrer y Edge, 1967)	23.0439	-3357.57	-1.85000	211 – 273
Metano	-1212.2	44344.0	187.719	273 – 300
<b>ESTRUCUTRA II</b>				
Bromoclorodifluorometano (Glew, 1960)	11.5115	4092.37	0.316033	253 – 273
Mezcla de Gas Natural J (Deaton y Frost, 1946)	-1023.14	34984.3	159.923	273 – 291
Mezcla de Gas Natural (McLeod y Campbell, 1961)	4071.64	-193428.8	-599.755	291* – 303

\*Curva extrapolada de: 294 a 291°K

<sup>51</sup> El hidrato de referencia debe ser aquel cuyo equilibrio de fases sea conocido para todo el rango de temperatura.

<sup>52</sup> Los valores estimados de las propiedades de equilibrio de los hidratos puros mediante el modelo vdWP muestran gran desviación de los datos experimentales debido a dos razones principalmente:

- Los valores numéricos ocupados en los cálculos fueron obtenidos del hidrato de bromo, que tiempo después se determinó que dicho hidrato no formaba ni estructura I o II.
- Los parámetros de Lennard – Jones para el agua que fueron utilizados en los cálculos, se estimaron en base al hidrato de argón.

En otras palabras, el  $\Delta\mu_{T,P}^{\beta-\alpha}$  para el hidrato de referencia de argón, se basó en el hidrato de bromo [93].

Las propiedades termodinámicas (relativas al hielo) de la estructura del hidrato vacía y del agua requeridas en las ecuaciones (4.99), (4.110), (4.111) y (4.112) se dan en la Tabla IV.4.

**TABLA IV.4** Propiedades termodinámicas del hidrato vacío (fase  $\beta$ ) y del agua relativa al hielo (fase  $\alpha$ ) a 0 °C y presión cero [79].

PROPIEDAD		ESTRUCTURA	
		I	II
$\mu_w^\beta - \mu_w^\alpha$ ,	$\left[ \frac{cal}{mol} \right]$	302	211
$h_w^\beta - h_w^\alpha$ ,	$\left[ \frac{cal}{mol} \right]$	275	193
$V_w^\beta - V_w^\alpha$ ,	$\left[ \frac{cc}{mol} \right]$	3.0	3.4
$h_w^L - h_w^\alpha$ ,	$\left[ \frac{cal}{mol} \right]$	1436.3	-
$C_p^L - C_p^\beta$ ,	$\left[ \frac{cal}{mol K} \right]$	9.11 - 0.0336 (T - 273.1)	

Aunque las constantes de Langmuir están relacionadas con el potencial de celda mediante la ecuación (4.107), Parrish y Prausnitz de forma alterna, desarrollaron la siguiente expresión empírica para la obtención de las constantes:

$$C_{mi} = \frac{A_{ml}}{T} e^{\left(\frac{B_{ml}}{T}\right)} \quad (4.114)$$

Otra expresión similar derivada de la mecánica estadística es [23]:

$$C_{mi} = A_{ml} e^{\left(\frac{B_{ml}}{T}\right)} \quad (4.115)$$

Los valores de las constantes  $A_{ml}$  y  $B_{ml}$  para la ecuación (4.114) se presentan en la Tabla IV.5.

**TABLA IV.5** Parámetros para calcular las constantes de Langmuir en el rango de 260 y 300 K [79].

GAS	CAVIDADES DE ESTRUCTURA I				CAVIDADES DE ESTRUCTURA II			
	PEQUEÑA [K]		GRANDE [K]		PEQUEÑA [K]		GRANDE [K]	
	$A_{ml}$ $\times 10^3$	$B_{ml}$ $\times 10^{-3}$	$A_{ml}$ $\times 10^2$	$B_{ml}$ $\times 10^{-3}$	$A_{ml}$ $\times 10^3$	$B_{ml}$ $\times 10^{-3}$	$A_{ml}$ $\times 10^2$	$B_{ml}$ $\times 10^{-3}$
Metano	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
Etano	0.0	0.0	0.6906	3.6316	0.0	0.0	4.0818	3.0384
Etileno	0.0830	2.3969	0.5448	3.6638	0.0641	2.0425	3.4940	3.1071
Propano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2353	4.4061
Propileno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0174	4.0057
Ciclopropano	0.0	0.0	0.1449	4.5796	0.0	0.0	1.3136	4.6534
Isobutano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5730	4.4530
Nitrógeno	3.8087	2.2055	1.8420	2.3013	3.0284	2.1750	7.5149	1.8606
Oxígeno	17.3629	2.2893	5.7732	1.9354	14.4306	2.3826	15.3820	1.5187
Dióxido de Carbono	1.1978	2.8605	0.8507	3.2779	0.9091	2.6954	4.8262	2.5718
Sulfuro de Hidrogeno	3.0343	3.7360	1.6740	3.6109	2.3758	3.7506	7.3631	2.8541
Argón	25.7791	2.2270	7.5413	1.9181	21.8923	2.3151	186.6043	1.5387
Kriptón	16.8620	2.8405	5.7202	2.4460	13.9926	2.9478	154.7221	1.9492
Xenón	4.0824	3.6063	2.0657	3.4133	3.2288	3.6467	8.3580	2.7090
Hexafluoruro de Azufre	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4122	4.5653

A pesar de que desarrollaron una expresión empírica alterna para obtener la constante de Langmuir, también la calcularon ocupando el potencial de Kihara con núcleo esférico. Por lo que para utilizar el siguiente algoritmo de cálculo se requieren los parámetros de Kihara de la Tabla IV.6 para la estimación de las condiciones de formación.

**TABLA IV.6** Parámetros de Kihara para las interacciones hidrato – gas [79].

GAS	$2a, \text{Å}$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{Å}$
Metano	0.600	3.2398	153.17
Etano	0.800	3.3180	174.97
Etileno	0.940	3.2910	172.87
Propano	1.360	3.3030	200.94
Propileno	1.300	3.2304	202.42
Ciclopropano	1.000	3.4559	210.58
Isobutano	1.600	3.1244	220.52
Nitrógeno	0.700	3.6142	127.95
Oxígeno	0.720	2.7673	166.37
Dióxido de Carbono	0.720	2.9681	169.09
Sulfuro de Hidrógeno	0.720	3.1558	205.85
Argón	0.368	2.9434	170.50
Kriptón	0.460	2.9739	198.34
Xenón	0.560	3.1906	201.34
Hexafluoruro de Azufre	1.620	3.1379	220.73

El procedimiento de doble iteración para calcular las condiciones de formación de los hidratos en mezclas de gas es el siguiente:

1. Para todos los gases presentes, leer en la fase vapor las fracciones mol y todas las constantes requeridas para estimar los coeficientes de fugacidad y las solubilidades del gas en el agua; para cada gas formador de hidratos, leer en el punto cuádruple superior (Tabla IV.7) y los parámetros de Kihara (Tabla IV.6) si se requieren (paso 4).
2. Leer la temperatura  $T$ .
3. Asegurarse de ver si  $T$  es mayor que el punto cuádruple superior de los gases formadores de hidratos; de ser así, no se formará hidrato en la región hidrato – agua – vapor. (Los hidratos se forman en la región agua – gas condensado a una presión mayor, pero este caso no se considera aquí). Si un hidrato es posible, determinar que estructura se formaría. Si está presente un gas formador de estructura II, se asume estructura II; de otra manera, se forma estructura I.
4. Calcular las constantes de Langmuir para los gases formadores de hidratos. En general, éstas constantes se calculan con la ecuación (4.107). Sin embargo en el rango de temperatura de 260 – 300 K, las constantes de Langmuir pueden ser calculadas con la relación empírica (4.114). Donde  $A_{ml}$  y  $B_{ml}$  son constantes ajustadas (Tabla IV.5). En éste rango de temperatura la desviación máxima entre las ecuaciones (4.107) y la (4.114) es 0.20% o menos para cada gas. La forma de la ecuación (4.114) se mantiene si el potencial de celda  $w(r)$  es un potencial de pozo cuadrado. Sin embargo, la ecuación (4.107) debería ser utilizada para cálculos fuera del rango de temperatura superior.
5. Calcular  $\Delta\mu(T, P_R)$  mediante el uso de la ecuación (4.99) ó (4.110). Para una primera estimación, asumir que la presión total  $P$  es igual a  $P_R$ , donde  $P_R$  es la presión de disociación del hidrato de referencia en atmósferas.

6. Calcular los coeficientes de fugacidad y la solubilidad del gas a  $T, P$ .
7. Manteniendo los  $\phi_j$ 's y  $x_w$  constantes, resolver las ecuaciones (4.111) ó (4.112) y la (4.109) en su forma adecuada para una nueva presión con el método de Newton – Raphson.
8. Si la nueva presión no es igual a la anterior, repetir los pasos 6 y 7. Si son iguales, asegurarse de ver si ambas estructuras de hidratos son posibles; si no es así saltarse el siguiente paso.
9. Si se asume la presencia de la estructura II, conservar la respuesta de la estructura I; asumir que la estructura I está presente y regresar al paso 5. De otra forma, comparar las presiones de disociación de las dos estructuras de hidratos; la presión más pequeña es la correcta. Si las dos presiones son iguales, se formarán ambas estructuras de hidratos.
10. Si se desea, la composición de la fase hidrato se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$Y_l = \frac{\sum_m \nu_m \theta_{ml}}{\sum_m \nu_m * \sum_j \theta_{mj}} \quad (4.116)$$

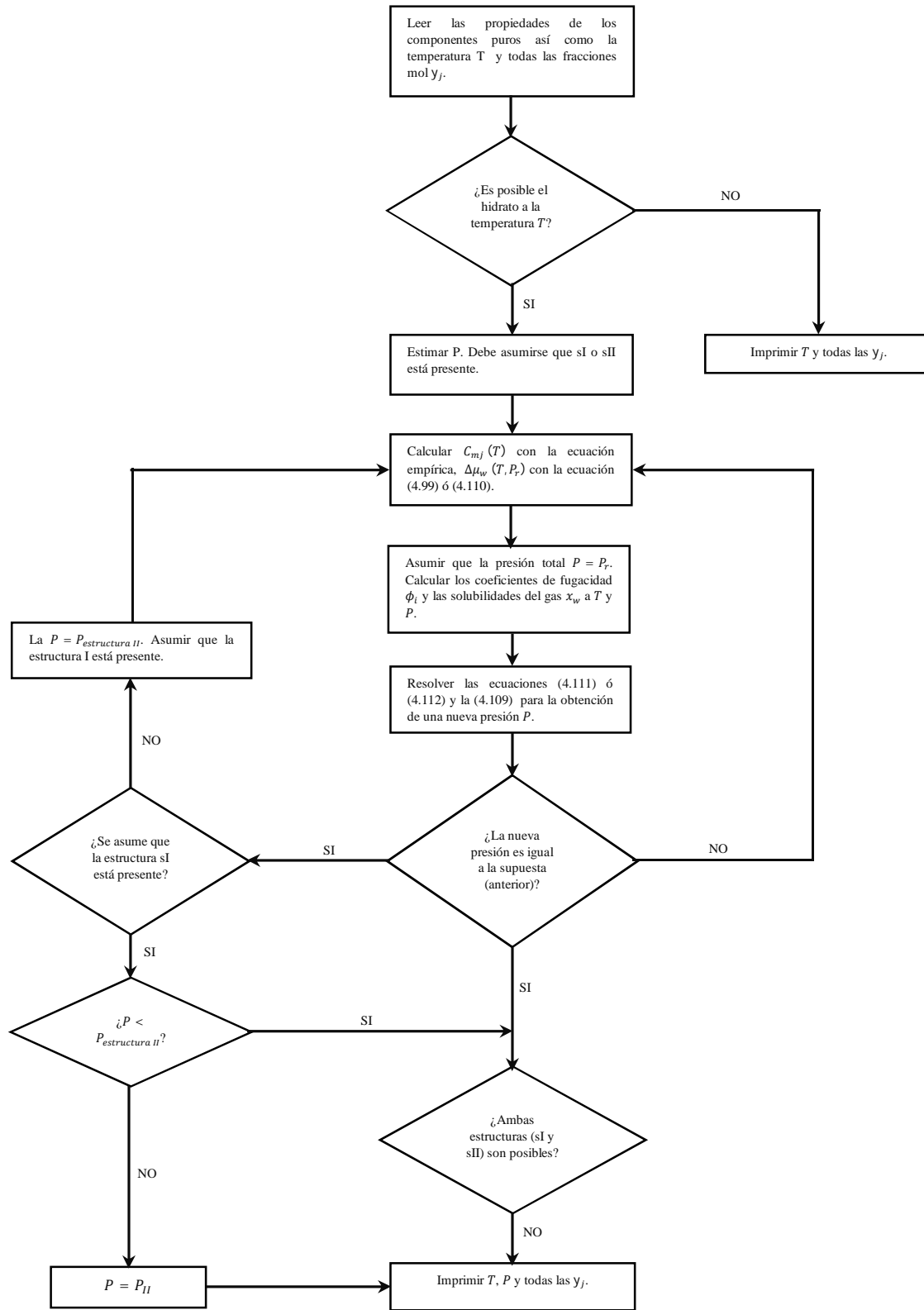
Donde  $Y_l$  es la fracción mol del componente  $l$  en el hidrato en una base libre de agua.

A bajas presiones el algoritmo converge rápidamente, incluso con malas estimaciones iniciales para  $P$ . A presiones mayores, aproximadamente 300 atm (30 MPa), la convergencia es más lenta tomando de 20 a 30 iteraciones. Incluso en estos casos, el bucle interno converge en cinco o menos iteraciones. El método aplica a presiones tan altas como 600 atm (60 MPa).

**TABLA IV.7** Condiciones del punto cuádruple superior para hidratos de gases puros [79].

GAS	ESTRUCTURA DE HIDRATO FORMADA	PUNTO CUÁDRUPLE	
		TEMPERATURA [°C]	PRESIÓN [atm]
Metano	I	-	-
Etano	I	14.2	32.6
Etileno	I	-	-
Propano	II	5.3	5.5
Propileno	II	0.958	5.92
Ciclopropano	I, II	16.21	5.58
Isobutano	II	1.88	1.65
Nitrógeno	I	-	-
Oxígeno	I	-	-
Dióxido de Carbono	I	9.9	44.4
Sulfuro de Hidrogeno	I	29.5	5.78
Argón	I	-	-
Kriptón	I	-	-
Xenón	I	-	-
Hexafluoruro de Azufre	II	14.0	19.8

El diagrama de flujo del algoritmo es el siguiente:



**FIGURA IV.6** Diagrama de flujo del algoritmo de Parrish y Prausnitz [79].

### IV.3.8 LA FORMACIÓN DE HIDRATOS EN SISTEMAS DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS: LA MODIFICACIÓN DE NG Y ROBINSON

El siguiente avance importante fue el modelo de Ng y Robinson en 1976. Su modelo puede ser utilizado para calcular la formación de hidratos en equilibrio con un hidrocarburo líquido [2]. Ng y Robinson utilizaron el mismo modelo de Parrish y Prausnitz para predecir la presión de disociación del hidrato, pero modificaron el modelo de van der Waals y Platteeuw (vdWP) al agregar una función empírica.

El modelo de Parrish y Prausnitz fue diseñado para el equilibrio de tres fases, vapor-líquido acuoso – hidrato y vapor – hielo – hidrato. Ng y Robinson presentaron un método computacional y ampliaron el modelo de Parrish y Prausnitz al equilibrio de cuatro fases [93].

El programa de Parrish y Prausnitz para predecir la formación de hidratos ha mostrado buenos resultados para predecir sistemas gaseosos simples, es decir, agua y un formador de hidratos. Sin embargo, cuando el programa se emplea para mezclas que contienen dos o más formadores de hidratos y también con sustancias no formadoras, brinda buenas predicciones en algunos casos y malas en otros. El programa tiende a calcular una presión de disociación que es demasiado alta, particularmente cuando la concentración de la moléculas más pequeña formadora de hidrato es alta.

El interés sobre la posibilidad de formación de hidratos en los productos de petróleo licuado fue el incentivo para desarrollar un modelo para su predicción. El tipo de sistemas de hidrocarburos mencionados pueden contener isobutano en concentraciones apreciablemente mayores que las encontradas en los gases naturales típicos, lo que consecuentemente tiene influencia en las condiciones de formación de hidratos [78].

En el artículo, se introduce una constante de proporcionalidad, la cual es una función tanto de la concentración de las moléculas formadoras de hidratos más volátiles como de un parámetro de interacción binario  $\alpha$ .

$$\Delta\mu_w^L = RT[1 + 3(\alpha - 1)Y_1^2 - 2(\alpha - 1)Y_1^3] * \left\{ \sum_m \left[ v_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} f_j \right) \right] + RT \ln X_w \right\} \quad (4.117)$$

Esta modificación es una mejora considerable sobre un amplio rango de concentración con únicamente una constante de interacción ajustable  $\alpha$ .

En el modelo de Ng y Robinson, las fugacidades se calcularon utilizando la ecuación de estado de Peng – Robinson. Esta ecuación de estado es aplicable tanto a gases y líquidos no acuosos. Del mismo modo, se puede utilizar la ecuación de Soave o cualquier otra ecuación de estado aplicable tanto a gases y líquidos. Aunque, las ecuaciones de Soave y Peng – Robinson (o algunas modificaciones de ellas) se han convertido en los caballos de batalla de la industria petrolífera, Ng y Robinson mencionan que el modelo de Parrish y Prausnitz es menos preciso, probablemente porque la ecuación de estado que ocuparon era menos precisa que la ocupada por ellos [2], [93].

El método modificado de cálculo representado por la ecuación anterior para sistemas binarios, puede ser extendido a mezclas multicomponente al reescribir la ecuación como [78]:

$$\Delta\mu_w^L = RT \left\{ \prod_j [1 + 3(\alpha_j - 1)Y_j^2 - 2(\alpha_j - 1)Y_j^3] \right\} * \left\{ \sum_m \left[ v_m \ln \left( 1 + \sum_j C_{mj} f_j \right) \right] + RT \ln X_w \right\} \quad (4.118)$$

Donde  $\alpha_j$  es la constante de interacción entre la molécula menos volátil y alguna de las otras moléculas formadoras más volátiles  $j$ , y  $Y_j$  es la fracción mol del componente  $j$  en la fase vapor.

Para la predicción de la formación de hidratos en sistemas de líquidos condensados se asume que se tiene disponible la composición de un sistema de líquido condensado y que el problema es determinar la presión más baja y la temperatura a la cual se formaran los hidratos en el sistema. Además, se asume que no se cuentan con datos experimentales disponibles sobre las condiciones de formación en el sistema.

El primer paso es suponer una temperatura de formación de hidratos y a esa temperatura calcular la presión de punto de burbuja y la composición del vapor del punto de burbuja utilizando una ecuación de estado adecuada o una correlación de equilibrio líquido – vapor.

Utilizando la composición del vapor del punto de burbuja, se determina una condición de formación para el equilibrio L<sub>1</sub> (fase líquida rica en agua) – H (Hidrato) – G (fase vapor) a la temperatura supuesta.

Si la presión de formación de hidrato estimada es la misma que la presión de punto de burbuja previamente calculada, entonces se ha encontrado la temperatura de formación del hidrato correcta.

Si las presiones no son las mismas, se debe de llevar a cabo un esquema de iteración hasta que las presiones se igualen (la temperatura y presión del punto de burbuja sean iguales a la temperatura y presión de disociación del hidrato).

En esa condición, las fases L<sub>1</sub>, H y G se encuentran en equilibrio como lo requiere el programa de predicción de hidratos, y las fases L<sub>2</sub> (fase líquida rica en hidrocarburo) y G se encuentran en equilibrio como lo requiere el programa de punto de burbuja.

Consecuentemente, las cuatro fases L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, H y G están simultáneamente en equilibrio, a la presión y temperatura calculadas [78].

Algunos valores de  $\alpha_j$  para nueve pares binarios se presentan en la Tabla IV.8.

**TABLA IV.8.** Parámetros de interacción  $\alpha_j$ .

PAR BINARIO	VALOR DE $\alpha_j$
Metano – Etano	1.02
Metano – Propano	1.00
Metano – Isobutano	1.02
Metano – Etileno	0.99
Metano – Argón	0.98
Dióxido de Carbono – Propano	1.12
Nitrógeno – Metano	1.03
Nitrógeno – Argón	0.96
Propano – Propano	0.98



### IV.3.9 LA OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE KIHARA MEDIANTE LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE $\Delta\mu$ Y $\Delta h$ POR DHARMAWARDHANA

Parrish y Prausnitz utilizaron la diferencia de volumen, de entalpía y potencial químico entre el hidrato vacío y el hielo a 0 °C y presión absoluta de cero en su modelo. Sin embargo, únicamente la diferencia de volumen entre el enrejado del hidrato vacío y el hielo había sido medida con gran precisión.

La aportación del trabajo de Dharmawardhana realizada en 1980, es la determinación experimental de la diferencia de potencial químico y la diferencia de entalpía entre el enrejado del hidrato vacío y el hielo. Con estos tres parámetros, se optimizaron los parámetros de Kihara  $\sigma$  y  $\frac{\varepsilon}{k}$  que describen las interacciones entre las moléculas gaseosas enclatradas y la molécula de enrejado del hidrato [93].

Para ampliar el modelo de vdWP para la región de dos fases, vapor-hidrato se incorpora el concepto de la presión de vapor del hidrato vacío  $P_w^\beta$ .

Debido a que la estructura del hidrato vacío no existe en la naturaleza, la presión de vapor del hidrato vacío no tiene una realidad física. Sin embargo, es muy útil desde un punto de vista termodinámico ya que permite vincular la fugacidad del agua en el enrejado del hidrato con la fugacidad del agua en cualquier otra de las fases coexistentes que estén en equilibrio con los hidratos.

El modelo de vdWP podría reescribirse como:

$$\mu_{T,P}^\beta - \mu_{T,P}^H = RT \sum_i v_i \ln \left( 1 + \sum_j C_{ij} f_j \right) \quad (4.119)$$

Por lo que se podría definir la actividad del agua en el enrejado del hidrato ocupado  $a_w^H$  de una forma análoga a la ecuación anterior utilizando el enrejado de hidrato vacío como referencia, es decir

$$\mu_{T,P}^H - \mu_{T,P}^\beta = RT \sum_i v_i \ln a_w^H \quad (4.120)$$

De igual forma, la fugacidad del agua en el enrejado ocupado está relacionada con el potencial químico entre el hidrato ocupado y vacío de la siguiente forma:

$$\mu_{T,P}^H - \mu_{T,P}^\beta = RT \ln \left( \frac{f_w^H}{f_w^\beta} \right) \quad (4.121)$$

Donde  $f_w^H$  y  $f_w^\beta$  son las fugacidades del agua en el enrejado del hidrato ocupado y en el enrejado del hidrato vacío respectivamente. La fugacidad del agua en el enrejado del hidrato vacío se expresa como:

$$f_w^\beta = P_w^\beta \phi_w^\beta e^{\int_{P_w^\beta}^P \left( \frac{V_w^\beta}{RT} \right) dP} \quad (4.122)$$

Si el hidrato y el vapor coexisten en el equilibrio, la fugacidad de agua en el enrejado del hidrato ocupado es igual a la fugacidad del agua en la fase vapor.

Por lo tanto,

$$f_w^\beta = P_w^\beta \phi_w^\beta e^{-\frac{\mu_{T,P}^\beta}{RT} + \int_{P_w^\beta}^P \left( \frac{V_w^\beta}{RT} \right) dP} \quad (4.123)$$

Donde  $V_w^\beta$  es el volumen molar del enrejado del hidrato vacío. Ya que la presión de vapor del hidrato vacío es bastante pequeña, el coeficiente de fugacidad de la presión de vapor del hidrato vacío  $\phi_w^\beta$  se le considera igual a la unidad. La fugacidad del vapor de las estructuras del hidrato vacío I y II se pueden obtener de la siguiente expresión como:

$$\ln f_w^\beta = C_1 + \frac{C_2}{T} + (C_3 T - C_4) P \quad (4.124)$$

Las constantes  $C_1 - C_4$  fueron calculadas utilizando el contenido de agua en la fase vapor cuando se encuentra en equilibrio con los hidratos en la región de dos fases.

Mientras que las presiones de vapor para las estructuras del hidrato vacío I y II se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones ( $P_w^\beta$  debe estar en atm; y  $T$  en K):

Estructura I:

$$\ln P_w^\beta = 17.440 - \frac{6003.925}{T} \quad (4.125)$$

Estructura II:

$$\ln P_w^\beta = 17.332 - \frac{6017.635}{T} \quad (4.126)$$

Los resultados experimentales presentados en el trabajo de Dharmawardhana se muestran en la Tabla IV.9.

**TABLA IV.9** Valores experimentales encontrados para la diferencial de potencial y entalpía [93].

	Estructura I $\left[ \frac{cal}{gmol} \right]$	Estructura II $\left[ \frac{cal}{gmol} \right]$
$\Delta\mu_{0,0}^{\beta-\alpha}$	310.±6	224.±7
$\Delta h_{0,0}^{\beta-\alpha}$	332.±12	245.±10

Los parámetros de Kihara obtenidos utilizando la ecuación de Peng – Robinson se muestran en la Tabla IV.10

**TABLA IV.10** Valores de parámetros de Kihara [93].

	$\varepsilon/k$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$a$ [Å]
Metano	156.72	3.2	0.3834
Etano	177.01	3.2444	0.5651
Propano	208.45	3.3111	0.6502
Nitrógeno	135.58	2.8964	0.3526
Dióxido de Carbono	168.48	2.9716	0.6805
Sulfuro de Hidrógeno	203.30	3.2001	0.3600

### IV.3.10 FUGACIDADES EN FASE HIDRATO

La diferencia principal entre los cálculos de puntos incipientes y los cálculos flash está en la especificación de las variables independientes y las cantidades calculadas resultantes.

Los cálculos de puntos incipientes usualmente especifican la composición de la fase gas y la temperatura (o la presión) y calculan la presión (o la temperatura) para la cual la fracción de la fase hidrato es cero. Las composiciones de la fase hidrato pueden ser calculadas pero no son necesarias como una parte integral del cálculo.

En contraste, para los cálculos flash, es usual especificar la composición global y tanto la temperatura como la presión. El propósito del cálculo es producir (obtener) las fracciones de fase y las composiciones para todas las fases coexistentes, y esto se logra en la práctica al minimizar la energía libre de Gibbs como una función de las composiciones de fase a la temperatura y presión especificadas [52].

Partiendo del criterio de equilibrio entre el agua en la fase hidrato y el agua en la fase coexistente [76].

$$\mu^H = \mu^\alpha \quad (4.127)$$

La teoría de van der Waals – Platteuw ocupa la ecuación de Gibbs – Dühem para proporcionar un modelo para la fugacidad del agua en la fase hidrato como una función de " $f_j$ ", las fugacidades de los componentes formadores de hidratos en las fases coexistentes [80].

$$\mu^H = \mu^\beta + RT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{ji} \right) = \mu^\beta + RT \sum_i v_i \ln \left[ 1 - \sum_j \left( \frac{C_{ji} f_j}{(1 + \sum_k C_{ki} f_k)} \right) \right] \quad (4.128)$$

Debido a que para cualquier estructura cristalina de hidrato hay únicamente dos tipos de cavidades, la ecuación anterior puede ser reescrita de la siguiente forma [52]:

$$\frac{\Delta\mu^{\beta-H}}{RT} = v_1 \ln \left( 1 - \sum_j \frac{C_{j1} f_j}{(1 + \sum_k C_{k1} f_k)} \right) + v_2 \ln \left( 1 - \sum_j \frac{C_{j2} f_j}{(1 + \sum_k C_{k2} f_k)} \right) \quad (4.129)$$

Se deduce que la cantidad total de cualquier componente presente en una fase hidrato será la suma de las cantidades del componente presente en las dos cavidades diferentes [45].

Si la cantidad total de una única sustancia " $k$ " se denomina " $N_k$ ", entonces esta puede ser calculada al multiplicar el número de cavidades por celda unitaria y sumar sobre ambos tipos de cavidad en el cristal de hidrato [52]:

$$N_k = v_1 n_{k1} + v_2 n_{k2} \quad (4.130)$$

Donde,

$$n_{ji} = \frac{C_{ji} f_j}{(1 + \sum_k C_{ki} f_k)} \quad (4.131)$$

Las cantidades " $N_k$ " de los gases presentes pueden también ser calculadas simplemente a partir de las fracciones mol para la fase hidrato a partir de la expresión [52]:

$$N_k = \frac{x_k}{x_w} \quad (4.132)$$

La fugacidad del agua en la fase hidrato se obtiene mediante:

$$\ln f_w^H - \ln f_w^\beta = v_1 \ln \left( 1 - \sum_j \frac{C_{j1} f_j}{(1 + \sum_k C_{k1} f_k)} \right) + v_2 \ln \left( 1 - \sum_j \frac{C_{j2} f_j}{(1 + \sum_k C_{k2} f_k)} \right) \quad (4.133)$$

El procedimiento para calcular las fugacidades de los componentes, se realiza de la siguiente forma [74]:

La fracción de cavidades vacías del tipo "j",  $n_{0j}$ , está dada por [74]:

$$n_{0j} = 1 - \sum_{k=1}^{\# \text{ componentes}} n_{kj} = 1 - \sum_k \left( \frac{C_{kj} f_k}{1 + \sum_m^{NC} C_{mj} f_m} \right) = \frac{1}{1 + \sum_m^{NC} C_{mj} f_m} \quad (4.134)$$

Obteniendo, a partir de la ecuación (4.131):

$$n_{kj} = C_{kj} f_k \left( \frac{1}{1 + \sum_m^{NC} C_{mj} f_m} \right) = C_{kj} f_k n_{0j} \quad (4.135)$$

Ó

$$\frac{n_{k1}}{n_{k2}} = \frac{C_{k1} f_k n_{01}}{C_{k2} f_k n_{02}} = \alpha_k \frac{n_{01}}{n_{02}}; \quad \text{con} \quad \alpha_k = \frac{C_{k1}}{C_{k2}} \quad (4.136)$$

Donde,

$$C_{k1} \rightarrow \text{cavidad pequeña} \quad \text{y} \quad C_{k2} \rightarrow \text{cavidad grande}$$

El número total de cavidades vacías (ambos tipos) por mol de agua está dado por [74]:

$$N_0 = v_1 n_{01} + v_2 n_{02} = v_1 \left( 1 - \sum \theta_{k1} \right) + v_2 \left( 1 - \sum \theta_{k2} \right) \quad (4.137a)$$

$$N_0 = v_1 + v_2 - \left( v_1 \sum \theta_{k1} + v_2 \sum \theta_{k2} \right) = v_1 + v_2 - \sum_k N_k \quad (4.137b)$$

Haciendo

$$\theta = \frac{v_2 n_{02}}{N_0} \quad (4.138)$$

Al substituir esta expresión permite el cálculo de todas las ocupaciones fraccionales en términos de  $\theta$ , es decir,

$$\frac{N_0}{N_0} = \frac{v_1 n_{01}}{N_0} + \frac{v_2 n_{02}}{N_0} = \frac{v_1 n_{01}}{N_0} + \theta \quad (4.139a)$$

$$n_{01} v_1 = (1 - \theta) N_0 \quad (4.139b)$$

Y a partir de la ecuación (4.130)

$$\frac{N_k}{n_{k2}} = v_1 \frac{n_{k1}}{n_{k2}} + v_2 \quad (4.140a)$$

$$\frac{N_k}{n_{k2}} = v_1 \alpha_k \frac{n_{01}}{n_{02}} + v_2 \quad (4.140b)$$

$$\frac{N_k}{n_{k2}} n_{02} = v_1 \alpha_k n_{01} + v_2 n_{02} \quad (4.140c)$$

A partir de la ecuación (4.138)

$$\frac{N_k}{n_{k2}} n_{02} = v_1 \alpha_k n_{01} + \theta N_0 \quad (4.141)$$

Empleando la ecuación (4.139b)

$$\frac{N_k}{n_{k2}} n_{02} = \alpha_k (1 - \theta) N_0 + \theta N_0 = N_0 [\alpha_k (1 - \theta) + \theta] \quad (4.142)$$

De la ecuación (4.138), se tiene que,

$$\frac{n_{02}}{N_0} = \frac{\theta}{v_2}; \quad \frac{N_k}{n_{k2}} \frac{\theta}{v_2} = \alpha_k (1 - \theta) + \theta \quad (4.143a)$$

Invirtiendo

$$v_2 n_{k2} = \frac{N_k \theta}{\alpha_k (1 - \theta) + \theta} \quad (4.143b)$$

De la ecuación (4.130), junto con la anterior

$$N_k - v_1 n_{k1} = v_2 n_{k2} = \frac{N_k \theta}{\alpha_k (1 - \theta) + \theta} \quad (4.144)$$

$$v_1 n_{k1} = N_k - \frac{N_k \theta}{\alpha_k (1 - \theta) + \theta} = \frac{N_k [\alpha_k (1 - \theta)]}{\alpha_k (1 - \theta) + \theta} \quad (4.145)$$

La suma de las fracciones de las cavidades tipo II, vacías y llenas debe ser igual a uno, es decir:

$$\sum_k n_{k2} + n_{02} = 1 \quad (4.146)$$

Estableciendo la condición:

$$v_2 \left( \sum_{k=1}^{\# \text{componentes}} n_{k2} + n_{02} \right) = v_2 \quad (4.147a)$$

Ó

$$\sum_k v_2 n_{k2} + v_2 n_{02} = v_2 \quad (4.147b)$$

Generando una expresión en función de  $\theta$ , mediante la ecuación (4.143b) y la ecuación (4.138)

$$F(\theta) = \sum_{k=1}^{\# \text{ componentes}} N_k \frac{\theta}{\theta + \alpha_k(1 - \theta)} + \theta N_0 - v_2 = 0 \quad (4.148)$$

La cual permite la determinación de  $\theta$ . No todas las moléculas formadoras son capaces de entrar en ambos tipos de cavidades, ya que las moléculas más grandes cabrán únicamente en las cavidades grandes obteniendo  $\alpha_k = 0$  para tales moléculas.

Al ordenar los componentes de tal forma que con subíndices del 1 a  $NS$  (Número de Componentes formadores de hidratos que están distribuidos en las cavidades pequeñas y grandes) que corresponda a las moléculas que pueden entrar en ambos tipos de cavidades y por tanto tener valores  $\alpha$  de cero. Se puede por consiguiente escribir  $F(\theta)$  de la siguiente forma, es decir, se hacen dos grupos de moléculas [74]:

Pueden entrar en ambos tipos  
de cavidades:  
1 a  $NS$

Sólo pueden entrar en las cavidades  
grandes (tipo 2):  
 $NS + 1$  a  $N$

$$F(\theta) = \sum_{k=1}^{NS} N_k \frac{\theta}{\theta + \alpha_k(1 - \theta)} + \sum_{k=NS+1}^N N_k + N_0\theta - v_2 = 0 \quad (4.149)$$

$$F(\theta) = \sum_{k=1}^{NS} N_k \frac{\theta}{\theta + \alpha_k(1 - \theta)} + \theta N_0 - \left( v_2 - \sum_{k=NS+1}^{\# \text{ componentes}} N_k \right) = 0 \quad (4.150)$$

Se puede percatar que  $F(\theta = 1) = v_1 > 0$  y que  $F(\theta = 0) = -(v_2 - \sum_{k=NS+1}^{\# \text{ componentes}} N_k)$  lo que produce un valor negativo, con la condición de que la cantidad total de componentes formadores no distribuidos no sobrepase el número de sitios de enrejado grandes (cavidades).

La única raíz de  $F$  se puede encontrar ocupando el método de Newton – Raphson. Al despejar  $n_{k2}$  de la ecuación (4.135),  $v_2$  de la ecuación (4.138) y al sustituirlas en la ecuación (4.143b) se produce la siguiente relación para las fugacidades de los componentes [74]:

$$f_k = \frac{N_k}{N_0 C_{k2} [\theta + \alpha_k(1 - \theta)]} \quad (4.151)$$

### IV.3.11 MODELOS BASADOS EN FUGACIDAD

#### IV.3.11.1 LA RELACIÓN ENTRE LA FUGACIDAD DEL AGUA EN FASE HIELO CON LA FUGACIDAD DEL AGUA EN FASE HIDRATO: EL MODELO DE YOON J. H. ET AL. [89]

Es bien sabido que existen únicamente una limitada cantidad de datos experimentales de las condiciones de formación de hidratos. Por esta razón, son importantes los estudios sobre el desarrollo de modelos termodinámicos para predecir el comportamiento de fases de los sistemas de hidratos.

El criterio de equilibrio de una mezcla formadora de hidratos está basado en la igualdad de fugacidad del componente  $i$  especificado en todas las fases en las que coexiste simultáneamente:

$$\hat{f}_i^{Hidrato} = \hat{f}_i^{Líquido} = \hat{f}_i^{Vapor} (= \hat{f}_{i=agua}^{Ice}) \quad (4.152)$$

Cada una de las estructuras de hidrato I, II ó H deben ser consideradas como una fase independiente debido a que los hidratos dobles ó mezclas pueden existir posiblemente para los sistemas que contengan uno ó más componentes huésped.

La fugacidad del agua en la fase hidrato  $\hat{f}_w^H$  fácilmente se deriva a partir de la ecuación (4.128), y de la (2.164):

$$\hat{f}_w^H = f_w^\beta e^{\left(\frac{-\Delta\mu_w^{\beta-H}}{RT}\right)} = f_w^\beta e^{\left\{\sum_i v_i \ln\left[1 - \sum_j \left(\frac{C_{jifj}}{(1+\sum_k C_{kifk})}\right)\right]\right\}} \quad (4.153)$$

La fugacidad del agua en el enrejado del hidrato vacío  $f_w^\beta$  se calcula mediante una de las siguientes dos expresiones, dependiendo de la temperatura de equilibrio.

Si la temperatura de equilibrio se encuentra debajo del punto de congelación del agua:

$$f_w^\beta = f_w^{hielo} e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{hielo}}{RT}\right)} \quad (4.154)$$

Y si la temperatura de equilibrio se encuentra sobre el punto de congelación del agua:

$$f_w^\beta = f_w^{líquido} e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{líquido}}{RT}\right)} \quad (4.155)$$

La diferencia de potencial químico entre el hidrato vacío y el estado de referencia de acuerdo a las ecuaciones (4.99) y (4.110) presenta la siguiente forma:

$$\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{hielo}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-hielo}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V_w^{\beta-hielo}}{RT} dP \quad (4.156)$$

$$\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{líquido}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-hielo} + \Delta h_w^{fusión}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V_w^{\beta-hielo} + \Delta V_w^{fusión}}{RT} dP \quad (4.157)$$

Donde  $T_0 = 273.15 K$ , el punto de fusión normal del agua;  $\Delta\mu_w^0$  la diferencia de potencial químico entre el hidrato vacío y el agua a presión absoluta cero.

Como fue señalado por Parrish y Prausnitz en 1972, las diferencias molares de entalpía y volumen entre el hidrato vacío y el hielo se les supone ser independientes de la temperatura y la presión pero sí dependen únicamente del tipo de estructura de hidrato.

De forma similar, la fugacidad del agua en el enrejado del hidrato ocupado, se calcula mediante cualquiera de las dos siguientes expresiones dependientes también de la temperatura.

Si la temperatura de equilibrio se encuentra debajo del punto de congelación del agua:

$$\hat{f}_w^H = f_w^{hielo} e^{\left(\frac{\mu_w^H - \mu_w^{hielo}}{RT}\right)} = f_w^{hielo} e^{\left(\frac{\mu_w^H - \mu_w^{hielo} + \mu_w^\beta - \mu_w^\beta}{RT}\right)} = f_w^{hielo} e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{hielo}}{RT} - \frac{\mu_w^\beta - \mu_w^H}{RT}\right)} \quad (4.158)$$

Y si la temperatura de equilibrio se encuentra sobre el punto de congelación del agua:

$$\hat{f}_w^H = f_w^{liquido} e^{\left(\frac{\mu_w^H - \mu_w^{liquido}}{RT}\right)} = f_w^{liquido} e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{liquido}}{RT} - \frac{\mu_w^\beta - \mu_w^H}{RT}\right)} \quad (4.159)$$

A juzgar por el comportamiento de fases completo de mezclas de hidratos, el punto cuádruple inferior ( $Q_1$ ), en el que cuatro fases coexisten ( $H - I - L_w - V$ ) en equilibrio, debe estar situado exactamente en la intersección de las curvas trifásicas  $H - L_w - V$ ,  $H - I - V$  y  $I - L_w - V$ .

En el punto cuádruple inferior, las siguientes expresiones deben cumplirse para la fugacidad del hielo y del agua líquida pura, para la fugacidad del hielo:

$$\ln f_w^{hielo} = \ln P^{sat, hielo} + \int_0^P \frac{V_w^{hielo}}{RT} dP \quad (4.160)$$

Y para la fugacidad del agua líquida:

$$\ln f_w^{liquido} = \ln P^{sat, liquido} + \int_0^P \frac{V_w^{liquido}}{RT} dP \quad (4.161)$$

De donde

$$\ln f_w^{hielo} - \ln P^{sat, hielo} - \int_0^P \frac{V_w^{hielo}}{RT} dP = \ln f_w^{liquido} - \ln P^{sat, liquido} - \int_0^P \frac{V_w^{liquido}}{RT} dP \quad (4.162a)$$

$$\ln \frac{f_w^{hielo}}{f_w^{liquido}} = \ln \frac{P^{sat, hielo}}{P^{sat, liquido}} + \int_0^P \frac{V_w^{hielo} - V_w^{liquido}}{RT} dP \quad (4.162b)$$

Donde el superíndice *liquido* representa agua superenfriada (hipotéticamente líquida).

Al utilizar la ecuación de Clausius – Clapeyron:

$$\ln \frac{P^{sat, hielo}}{P^{sat, liquido}} = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{fusión}}{RT^2} dT \quad (4.163)$$

Por tanto, la fugacidad del hielo, está relacionada con la fugacidad del agua líquida pura mediante la siguiente ecuación [82]:

$$f_w^{hielo} = f_w^{liquido} e^{\left(- \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{fusión}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{fusión}}{RT} dP\right)} \quad (4.164)$$

Ésta ecuación no requiere la expresión de la presión de vapor de hielo y únicamente la diferencia de propiedades físicas entre el hielo y el agua líquida superenfriada [89].



Al insertar la ecuación (4.164) en la (4.158):

$$\hat{f}_w^H = f_w^{hielo} e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{hielo}}{RT} - \frac{\mu_w^\beta - \mu_w^H}{RT}\right)} = f_w^{liquido} e^{\left(-\int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{fusión}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{fusión}}{RT} dP\right)} e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{hielo}}{RT} - \frac{\mu_w^\beta - \mu_w^H}{RT}\right)} \quad (4.165)$$

Al insertar la ecuación (4.119), y la ecuación (4.156) en la ecuación (4.165) se obtiene:

$$\hat{f}_w^H = f_w^{liquido} e^{\left[\frac{\Delta \mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-hielo} + \Delta h_w^{fusión}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{\beta-hielo} + \Delta v_w^{fusión}}{RT} dP - \sum_m v_m \ln(1 + \sum_j C_m j_j^{vap})\right]} \quad (4.166)$$

La expresión resultante para la fugacidad del agua en la fase del hidrato ocupado es exactamente igual, a la ecuación (4.159). Por lo que, sin tener en cuenta el rango de temperatura del sistema de hidrato considerado, se tiene una expresión única para la fugacidad del agua en la fase del hidrato ocupado [89].

**TABLA IV.11** Propiedades termodinámicas de la ecuación de Yoon J. H. et al., (4.166) [90].

PROPIEDAD	ESTRUCTURA	ESTRUCTURA
	sI	sII
Radio promedio de la cavidad pequeña [Å]	3.95	3.91
Radio promedio de la cavidad grande [Å]	4.3	4.73
$\Delta \mu_w^0$ , $\left[\frac{J}{mol}\right]$	1264	883
$\Delta h_w^{\beta-hielo}$ , $\left[\frac{J}{mol}\right]$	1151	808
$\Delta v_w^{\beta-hielo}$ , $\left[\frac{cc}{mol}\right]$	3.0	3.4
$\Delta h_w^{fusión}$ , $\left[\frac{J}{mol}\right]$		- 6011
$\Delta v_w^{fusión}$ , $\left[\frac{cc}{mol}\right]$		1.6

La diferencia de entalpía molar entre el hielo y el agua líquida está dada por:

$$\Delta h_w^{fusión} = \Delta h_w^{fusión}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (4.167)$$

Dependiendo del rango de temperatura considerado, la diferencia de capacidad calorífica entre el hielo y el agua líquida  $\Delta C_p$  está dado por:

Sí  $T \geq T_0$

$$\Delta C_p = \Delta C_p^0 + \beta(T - T_0) \quad (4.168)$$

Sí  $T_0 > T \geq T_H$

$$\Delta C_p = C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2} + \frac{C_4}{T^3} \quad (4.169)$$

Sí  $T_H > T > T_G$

$$\Delta C_p = D_1 + D_2 T + D_3 T^2 + D_4 T^3 - \left( \frac{T - T_G}{T_H - T_G} \right) \ln \left( \frac{T - T_G}{T_H - T_G} \right) \quad (4.170)$$

Donde,

$$\begin{aligned} \Delta C_p^0 &= -38.13 & D_1 &= -1.78631 \times 10^3 \\ \beta &= 0.141 & D_2 &= 26.6606 \\ C_1 &= -1.05253 \times 10^4 & D_3 &= -1.35114 \times 10^{-1} \\ C_2 &= 8.45606 \times 10^6 & D_4 &= 2.37259 \times 10^{-4} \\ C_3 &= -2.26357 \times 10^9 & T_H &= 233 \text{ K} \\ C_4 &= 2.02637 \times 10^{11} & T_G &= 165 \text{ K} \end{aligned}$$

Para temperaturas por debajo de  $T_G$ , el valor de  $\Delta C_p$  se supone cero.

A presiones extremadamente altas, un muy pequeño cambio en el volumen molar del hidrato puede provocar errores perceptibles, debido a que el efecto de la corrección de Poynting es significativo, por lo que en base a datos experimentales de difracción de rayos X, Klauda J. B. y Sandler S. I., en el año 2000 propusieron expresiones para describir el volumen molar del enrejado del hidrato vacío para cada estructura como función de la temperatura y presión, sin embargo para una estimación más precisa, Yoon J. H. et al., proponen los parámetros modificados para el volumen molar de los hidratos sI de la siguiente forma [90]:

$$\begin{aligned} V_{w,sI}^\beta(T, P) &= (11.835 + 2.217 \times 10^{-5} T + 2.242 \times 10^{-6} T^2)^3 \frac{10^{-30} N_A}{46} + 1.6155 \times 10^{-9} P \\ &\quad - 2.5054 \times 10^{-12} P^2 + 2.2561 \times 10^{-14} P^3 \end{aligned} \quad (4.171)$$

$$\begin{aligned} V_{w,sII}^\beta(T, P) &= (17.13 + 2.249 \times 10^{-4} T + 2.013 \times 10^{-6} T^2 + 1.009 \times 10^{-9} T^3)^3 \frac{10^{-30} N_A}{136} \\ &\quad - 8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2 \end{aligned} \quad (4.172)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $T$  y  $P$  son la temperatura y presión de equilibrio en  $K$  y  $MPa$ .

Debido a que no se han reportado datos experimentales de difracción de rayos X exactos para los hidratos sII dependientes de la presión, solamente propusieron los parámetros del volumen variable en la predicción de la disociación para los hidratos sI.

En este modelo, se ocupa el potencial de núcleo esférico de Kihara, debido a que como ya se mostró en la comparación hecha por Mckoy y Sinanoglu, es el que brinda mejores resultados, al calcular las presiones de disociación. La forma de la expresión para calcular la constante de Langmuir como una función de la temperatura, presentada desde el desarrollo de van der Waals – Platteeuw, la cual considera las interacciones entre el huésped y las moléculas de agua dentro de las cavidades, y que a su vez utiliza la teoría de celda de Lennard – Jones – Devonshire, es la siguiente:

$$C_{mj}(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R(\text{celda})-a} e^{\left(\frac{-\omega(r)}{kT}\right)} r^2 dr \quad (4.173)$$

La ecuación anterior describe la interacción entre la molécula dentro de la celda y una molécula de la pared de la celda. Al sumar todas las interacciones gas – H<sub>2</sub>O en la celda, se obtiene el potencial de celda.

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (4.33)$$

De donde,

$$\delta^N = \frac{\left[ \left( 1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]}{N} \quad (4.34)$$

Donde  $N = 4, 5, 10$  u  $11$ .  $z$  es el número de coordinación,  $R$  es el radio de la celda,  $r$  es la distancia radial desde el centro de la cavidad y  $\omega(r)$  es el potencial de núcleo esférico. Los valores del parámetro de núcleo solido de Kihara,  $a$  se pueden encontrar en la literatura, mientras que los valores de los parámetros de energía,  $\varepsilon$  y el de tamaño,  $\sigma$  se determinan al ajustar el modelo a los datos de equilibrio de hidratos experimentales.

La ecuación PSRK, junto con la regla de mezclado de Hurón – Vidal modificada de segundo orden (MHV2), se utiliza para calcular la fugacidad de todos los componentes en las fases vapor y líquida (ver Tabla IV.12). El modelo de contribución de grupos UNIFAC modificado es también ocupado como la energía de Gibbs de exceso para el modelo MHV2<sup>53</sup>.

Al utilizar el concepto de contribución de grupos se minimizan los parámetros de ajuste o los esfuerzos de estimación, y hace posible predecir con precisión el comportamiento de fases de los sistemas macromoleculares y multicomponente, sin introducir nuevos parámetros de interacción [90].

El uso de la ecuación de estado tiene la ventaja de proporcionar una representación consistente del equilibrio líquido - vapor hasta altas presiones, mientras que el método de coeficiente de actividad es adecuado para las fases líquidas a bajas presiones.

Por tanto, como señaló Englezos y Bishnoi, el modelo MHV2 al combinar los beneficios de ambos enfoques puede ser utilizado eficazmente para predecir el comportamiento de los sistemas de hidratos [89].

<sup>53</sup> Cualquier modelo apropiado de la energía de exceso para los cálculos de equilibrio líquido – vapor (VLE) puede ser utilizado para las reglas de mezclado de Hurón – Vidal [89].

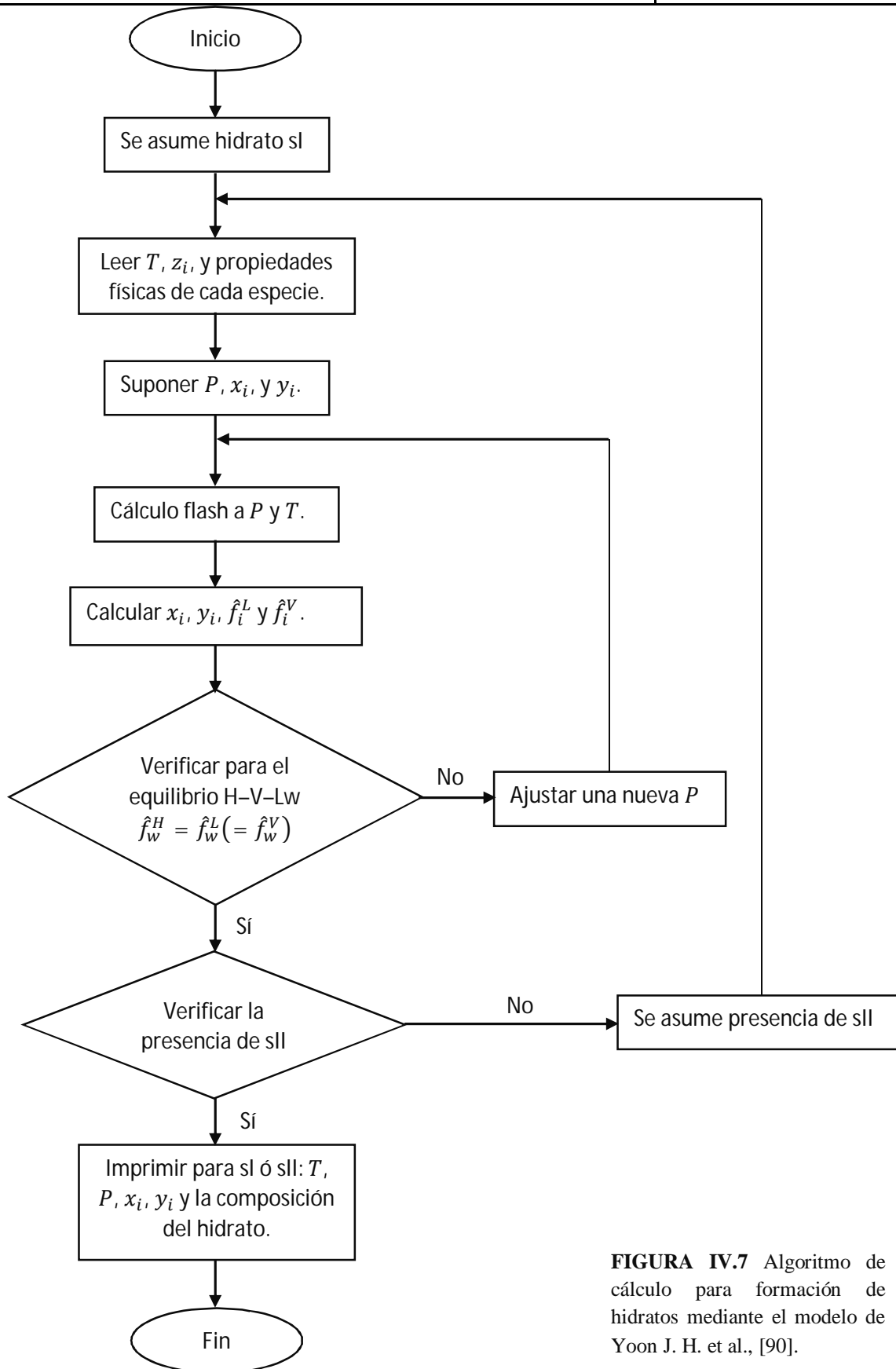
**TABLA IV.12** Parámetros ajustados del potencial de Kihara para las interacciones agua – huésped para el modelo PSRK [90].

HUÉSPED	$a$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]
Metano	0.30	3.2402	153.1
Agua <sup>a</sup>	0	3.5640	102.134
Etano	0.40	3.4146	174.5
Propano	0.68	3.3445	196.5
Nitrógeno	0.35	3.0958	123.5
Dióxido de Carbono	0.72	2.9317	169.9
Sulfuro de Hidrógeno	0.36	3.2000	201.6
Isobutano	0.80	3.3872	190.6
n – Butano <sup>b</sup>	0.9379	3.51726	197.254

<sup>a</sup> Parámetros encontrados en el artículo J. Phys. Chem. C. 2009, 113, 422-430; <sup>b</sup> Parámetros encontrados en el libro Clathrate Hydrates of Natural Gases, referencia [41]

**TABLA IV.13** Propiedades de los Hidratos de gas ocupados [90].

Estructura sI	Estructura sII	Estructura sH
46 moléculas de Agua	136 moléculas de Agua	34 moléculas de Agua
2 cavidades (globales):	2 cavidades (globales)	3 cavidades (globales)
- 6 Cavidades grandes $5^{12}6^2$	- 8 Cavidades grandes $5^{12}6^4$	- 1 Cavity grandes $5^{12}6^8$
- 2 Cavidades pequeñas $5^{12}$	- 16 Cavidades pequeñas $5^{12}$	- 2 Cavidades medianas $4^35^66^3$
		- 3 Cavidades pequeñas $5^{12}$
Ocupación máxima de las cavidades (máximo número de hidratación).	Ocupación máxima de las cavidades (máximo número de hidratación).	Ocupación máxima de las cavidades (máximo número de hidratación).
$2(5^{12}) \cdot 6(5^{12}6^2) \cdot 46H_2O$	$16(5^{12}) \cdot 8(5^{12}6^4) \cdot 136H_2O$	$3(5^{12}) \cdot 2(4^35^66^3) \cdot 1(5^{12}6^8) \cdot 34H_2O$
$(2 + 6 = 8): 46 = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}$	$(16 + 8 = 24): 136 = \frac{24}{136} = \frac{3}{17}$	$(3 + 2 + 1 = 6): 34 = \frac{6}{34} = \frac{3}{17}$
$v_1 = \frac{2}{46} = \frac{1}{23}$ y	$v_1 = \frac{16}{136} = \frac{2}{17}$ y	$v_1 = \frac{3}{34}$ , $v_2 = \frac{2}{34} = \frac{1}{17}$
$v_2 = \frac{6}{46} = \frac{3}{23}$	$v_2 = \frac{8}{136} = \frac{1}{17}$	y $v_3 = \frac{1}{34}$



**FIGURA IV.7** Algoritmo de cálculo para formación de hidratos mediante el modelo de Yoon J. H. et al., [90].

#### IV.3.11.2 UN CAMBIO EN EL CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE LANGMUIR POR KLAUDA J. B. ET AL.

La condición de equilibrio utilizada en el modelo de van de Waals – Platteeuw es la igualdad de potencial químico del agua en la fase hidrato, y en las otras fases de equilibrio ( $\pi$ ), las cuales pueden ser agua líquida, hielo o ambas, es decir:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\pi = \Delta\mu_w^\pi \quad (4.174)$$

Adicionalmente, el modelo original de vdWP asume que únicamente la primera capa de las moléculas de agua son necesarias para representar las interacciones huésped – anfitrión totales, sin embargo, otros investigadores han sugerido que una contribución significativa a las energías de interacción pueden provenir de la segunda y tercera capas.

Según parece el modelo original de vdWP es relativamente exitoso ya que al ajustar los parámetros del potencial de Kihara se puede considerar el efecto de las capas adicionales indirectamente y otras suposiciones en este modelo.

El modelo de vdWP también supone que el tamaño del enrejado del hidrato es constante e independiente del componente huésped; es decir, que no hay distorsión del enrejado.

Como resultado de ésta suposición, el potencial químico del enrejado del hidrato vacío hipotético es el mismo para todos los huéspedes que ocupan una estructura del hidrato específica.

Adaptaciones anteriores del modelo de van der Waals – Platteeuw asumían que el potencial químico de referencia permanece constante, aun cuando trabajo experimental y computacional ha demostrado que el tamaño del enrejado cristalino depende del huésped específico.

El tamaño del enrejado del hidrato vacío determina la fuerza de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua; es decir, un hidrato más denso de la misma estructura tiene puentes de hidrógeno más fuertes que un hidrato menos denso. Por lo tanto, el potencial químico de referencia y otras propiedades de los hidratos deberían variar dependiendo del huésped que ocupa el enrejado [66].

En lugar de utilizar la igualdad de potenciales químicos como en el modelo de van der Waals – Platteeuw, se toma un método termodinámico más clásico, y se utiliza la condición de equilibrio de fugacidades entre las fases del agua [66]:

$$f_w^H(T, P) = f_w^\pi(T, P) \quad (4.175)$$

Donde la fugacidad del agua en la fase hidrato es [47]:

$$f_w^H(T, P) = e^{\left(\frac{\mu_w^H - \mu_w^{gas\ ideal}}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{\mu_w^H - \mu_w^{gas\ ideal} + \mu_w^\beta - \mu_w^\beta}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^{gas\ ideal}}{RT}\right)} * e^{-\left(\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^H}{RT}\right)} \quad (4.176a)$$

Es decir:

$$f_w^H(T, P) = f_w^\beta(T, P) e^{\left(\frac{-\Delta\mu_w^H(T, P)}{RT}\right)} \quad (4.176b)$$

Las fugacidades del agua en el enrejado del hidrato vacío, del hielo ( $\alpha$ ) y del agua líquida, respectivamente son:

$$f_w^\beta(T, P) = P_w^{sat, \beta}(T) \phi_w^{sat, \beta}(T) e^{\left( \frac{V_w^\beta(T, P)(P - P_w^{sat, \beta}(T))}{RT} \right)} \quad (4.177)$$

$$f_w^\alpha(T, P) = P_w^{sat, \alpha}(T) \phi_w^{sat, \alpha}(T) e^{\left( \frac{V_w^\alpha(T, P)(P - P_w^{sat, \alpha}(T))}{RT} \right)} \quad (4.178)$$

$$f_w^L(T, P) = x_w(T, P) \gamma_w(x_w, T) P_w^{sat, L}(T) \phi_w^{sat, L}(T) e^{\left( \frac{V_w^L(T, P)(P - P_w^{sat, L}(T))}{RT} \right)} \quad (4.179)$$

Donde  $P_w^{sat, i}$  es la presión de vapor del agua en la fase  $i$ . El coeficiente de fugacidad  $\phi_w^{sat, i}(T)$ , se toma como la unidad debido a que las presiones de vapor de las fases del agua son bajas.

El volumen del agua en la corrección de Poynting en las ecuaciones anteriores, sí depende de la presión, pero el cambio es pequeño, por lo que se asumió ser constante.

Para la mayoría de los casos, la solubilidad de los hidrocarburos en el agua es extremadamente baja sin embargo, a muy altas presiones ésta solubilidad no se puede asumir como insignificante. Por tanto, para ser consistente, las solubilidades de todos los compuestos huéspedes en el agua se deben calcular.

Los volúmenes molares para las fases hielo y agua líquida fueron ajustados a los datos experimentales del Handbook de Perry y del NIST (National Institute of Standards and Technology) respectivamente de la siguiente forma, con  $T[K]$  y  $P[MPa]$ :

$$V_w^\alpha = 1.912 \times 10^{-5} + 8.387 \times 10^{-10}T + 4.016 \times 10^{-12}T^2 \quad (4.180)$$

$$\ln V_w^L = -10.9241 + 2.5 \times 10^{-4}(T - 273.15) - 3.532 \times 10^{-4}(P - 0.10325) + 1.559 \times 10^{-7}(P - 0.10325)^2 \quad (4.181)$$

El último término que se requiere evaluar en las ecuaciones (4.177) – (4.179) es la presión de vapor del hielo y del agua líquida. Se ajustaron los datos experimentales del Handbook CRC a una forma cuasi – polinomial  $QL_1$ .

$$\ln P_w^{sat}([Pa]) = A \ln T + \frac{B}{T} + C + DT \quad (4.182)$$

La ventaja de la forma  $QL_1$  sobre la ecuación de Antoine es la buena predicción fuera del rango de ajuste. Los valores para las constantes en la ecuación anterior para el hielo y el agua líquida se dan en la Tabla IV.14.

**TABLA IV.14** Constantes para la presión de vapor de la ecuación (4.182) [66].

FASE	A	B	C	$D \times 10^3$	Rango Temperatura [K]
Agua en Hielo	4.6056	-5501.1243	2.9446	-8.1431	150 - 273.15
Agua Líquida	4.1539	-5500.9332	7.6537	-16.1277	273.15 – 343.15

El enrejado del hidrato vacío  $\beta$ , no existe en la naturaleza, por lo que no hay un método directo de determinar su presión de vapor. Ng y Robinson ajustaron la presión de vapor del enrejado del hidrato vacío hipotético con una ecuación del tipo Antoine utilizando datos de hidratos en equilibrio únicamente con la fase vapor ( $H - V$ ). Ellos hicieron la suposición que el enrejado vacío de cada estructura de hidrato era independiente del huésped pero era dependiente de la estructura del hidrato [66].

La presión de vapor del enrejado de hidrato vacío en la ecuación (4.177) se modeló ocupando una forma de Ruzick y Majer que es superior a la mayoría de las otras funciones de presión de vapor, incluyendo la ecuación de Antoine, debido a su precisión en la extrapolación [67]:

$$\ln P_w^{sat,\beta} = A_i^\beta \ln T + \frac{B_i^\beta}{T} + C_i^\beta + D_i^\beta T \quad (4.183)$$

Aquí  $C_i^\beta$  se asume constante e independiente de la estructura o del huésped ( $C_i^\beta = 2.7891$ ), pero  $A_i^\beta$ ,  $B_i^\beta$  y  $D_i^\beta$  están en general ajustadas a las presiones de equilibrio de hidratos de gas de un solo componente y por tanto dependen del huésped (Tabla IV.15). Como ya se mencionó, se sabe de experimentos que el tamaño del enrejado del hidrato depende del huésped y por tanto es sensato esperar que la presión de vapor del enrejado del hidrato vacío hipotético dependiera también del huésped [66], [67].

Al permitir que las constantes de la presión de vapor dependan del huésped, de forma indirecta se considera el efecto de la distorsión del enrejado, debido a que cada huésped altera ligeramente los puentes de hidrógeno en el enrejado de cristal. Por ejemplo, si un huésped grande en una estructura sII provoca un aumento en el enrejado constante, es decir, los puentes de hidrógeno se alargan, entonces la presión de vapor del enrejado de hidrato vacío hipotético que corresponde al huésped grande debería ser menor que la de un enrejado de hidrato vacío que resulte de un huésped más pequeño que ocupe una cavidad sII [67].

Para extender el modelo a hidratos de huéspedes múltiples, la presión de vapor del hidrato de huéspedes múltiples, se utiliza la siguiente regla de mezclado [70]:

$$P_w^{sat,\beta}(mezcla) = \sum_{i=1}^{\# \text{ huéspedes}} P_w^{sat,\beta}(i) * z_i \quad (4.184)$$

Donde  $z_i$  es la composición global libre de agua del huésped  $i$  en el hidrato [67].

**TABLA IV.15** Constantes para la presión de vapor de la ecuación (4.183) [65].

<b>HUÉSPED</b>	<b>sI</b>			<b>sII</b>		
	$A_i^\beta$	$B_i^\beta$	$D_i^\beta$	$A_i^\beta$	$B_i^\beta$	$D_i^\beta$
METANO	4.57934	-5366.10	-0.007450	4.42782	-5318.63	-0.005127
ETANO	4.76037	-5417.85	-0.009773	4.71487	-5462.50	-0.009299
PROPANO	-	-	-	4.70561	-5446.49	-0.008968
NITRÓGENO	4.73488	-5398.86	-0.009500	4.70967	-5377.63	-0.009339
DIÓXIDO DE CARBONO	4.59100	-5345.33	-0.007522	4.58803	-5347.94	-0.007522



Klauda J. B. et al., utilizaron las posiciones de las moléculas de agua en el enrejado, obtenidas a partir de mediciones cristalográficas como una primera suposición para la geometría de las cavidades. Después, introdujeron un huésped en el centro de la cavidad y la geometría se determinó mediante la minimización de energía del complejo [66].

Como se mencionó anteriormente, el tamaño del enrejado cristalino (o de forma alternativa el volumen molar) depende del huésped. La distorsión del enrejado debida a diversos huéspedes se considera en la dependencia del huésped en la presión de vapor del hidrato, y en las constantes de Langmuir [67].

La dependencia del volumen con la temperatura de los hidratos sI y sII ya se había señalado con anterioridad, pero hasta esa fecha no había una descripción de la compresión inducida por la presión. Por lo que Klauda J. B. et al., proponen las siguientes ecuaciones para la descripción del volumen de los hidratos [66]:

$$V_w^{\beta.sI}(T, P) = (11.835 + 2.217 \times 10^{-5}T + 2.242 \times 10^{-6}T^2) \left( \frac{10^{-30}N_A}{N_w^\beta} \right) - 8.006 \times 10^{-9}P + 5.448 \times 10^{-12}P^2 \quad (4.185)$$

$$V_w^{\beta.sII}(T, P) = (17.13 + 2.249 \times 10^{-4}T + 2.013 \times 10^{-6}T^2 + 1.009 \times 10^{-9}T^3) \left( \frac{10^{-30}N_A}{N_w^\beta} \right) - 8.006 \times 10^{-9}P + 5.448 \times 10^{-12}P^2 \quad (4.186)$$

$$T[=]K; \quad P[=]MPa$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro, y  $N_w^\beta$  es el número de moléculas de agua en una celda unitaria [65].

Al incluir las ubicaciones conocidas de las moléculas de agua<sup>54</sup>, en lugar de promediarlas esféricamente como se realiza en la mayoría de las adaptaciones del modelo de van der Waals – Platteeuw, puede tener un efecto significativo sobre el valor de la constante de Langmuir para huéspedes grandes y cavidades no esféricas.

Se ha demostrado también que la interacción energética huésped – huésped puede tener un efecto significativo a la constante de Langmuir, especialmente en los hidratos de mezclas de gas [67].

Este modelo adopta un enfoque, en el que el potencial de celda  $\omega(r)$ , incluye las contribuciones de la primer, segunda y tercer capa [66]:

$$\omega(r) = \omega(r)^1 + \omega(r)^2 + \omega(r)^3 \quad (4.187)$$

El modelo de van der Waals – Platteeuw aproxima la constante de Langmuir mediante un promedio de las moléculas de agua (suponiendo una cavidad esférica) y considerando únicamente la primera capa; ya que las contribuciones a la energía de interacción huésped – anfitrión total más allá de la primera capa de agua puede ser significativa, éste modelo calcula las energías de interacción para la cavidad de moléculas de agua y las moléculas de agua más allá de la primera capa o cavidad [67].

<sup>54</sup> Los radios de cavidad utilizados fueron tomados directamente de mediciones cristalográficas al promediar la distancia de todos los oxígenos en las moléculas de agua a partir del centro de masa ponderada de una jaula [66].

Las interacciones huésped – anfitrión están basadas en energías mecánico – cuánticas y no están ajustadas a datos experimentales. Este modelo incluye el efecto de la distorsión del enrejado, interacciones huésped – anfitrión y huésped – huésped de largo alcance, y la capacidad de tener más de un huésped ocupando una cavidad al evaluar la constante de Langmuir [65].

El tiempo requerido para evaluar numéricamente las contribuciones a la energía de interacción huésped – anfitrión total para un huésped a una temperatura fue de 3 minutos en un procesador Pentium III de 800 MHz.

Por lo que para reducir el tiempo requerido para evaluar las constantes de Langmuir, fue ajustada a la siguiente ecuación para las constantes de Langmuir desde 140 K a 300 K:

$$\ln C_{ml}(T) = A_C + \frac{B_C}{T} + \frac{D_C}{T^2} \quad (4.188)$$

Donde los mejores ajustes de las constantes  $A_C$ ,  $B_C$  y  $D_C$  se dan en la Tabla IV.16 y Tabla IV.17. Para cada par huésped – cavidad, el máximo error al utilizar la ecuación (4.188) es menor a 0.8%, con un error promedio menor de 0.15% [40].

**TABLA IV.16** Parámetros para evaluar la constante de Langmuir en la ecuación (4.188) para el hidrato sI [65].

<i>HUÉSPED</i>	<i>HIDRATO sI</i>					
	<i>CAVIDAD PEQUEÑA 5<sup>12</sup></i>			<i>CAVIDAD GRANDE 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup></i>		
	$A_C$	$B_C$	$D_C$	$A_C$	$B_C$	$D_C$
METANO	-23.6453	2714.5643	-	-22.0651	2760.1604	-
ETANO	-23.1806	13.7469	65052.4158	-23.7290	3843.2773	8882.4254
PROPANO	-	-	-	-	-	-
NITRÓGENO	-23.0646	2475.8673	-	-21.8424	2337.1765	-
DIÓXIDO DE CARBONO	-24.9824	2743.7375	31948.6496	-22.4037	3171.7604	-

La solubilidad considerable de las especies huésped en el agua disminuyen el punto de congelamiento del agua, por lo que se utiliza la siguiente relación para obtener el abatimiento del punto de congelamiento y determinar sí el hielo o el agua líquida se encuentra en equilibrio con el hidrato [65].

$$\Delta_d T = T_d - T_{nfp} = \frac{RT_{nfp}^2}{\Delta H_m} \ln x_w \gamma_w(x_w, T) \quad (4.189)$$

Con el punto de congelamiento normal del agua,  $T_{nfp} = 273.15 K$  [38].

**TABLA IV.17** Parámetros para evaluar la constante de Langmuir en la ecuación (4.188) para el hidrato sII [65].

<i>HUÉSPED</i>	<i>HIDRATO sII</i>					
	<i>CAVIDAD PEQUEÑA 5<sup>12</sup></i>			<i>CAVIDAD GRANDE 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup></i>		
	<i>A<sub>C</sub></i>	<i>B<sub>C</sub></i>	<i>D<sub>C</sub></i>	<i>A<sub>C</sub></i>	<i>B<sub>C</sub></i>	<i>D<sub>C</sub></i>
METANO	-23.5746	2708.8070	-	-20.6991	2147.6899	-12013.6211
ETANO	-24.8378	926.9897	43614.8526	-22.2291	3534.8896	-3371.3000
PROPANO	-	-	-	-23.1307	4176.1979	45939.4593
NITRÓGENO	-22.9726	2499.2232	-	-20.6160	2033.6043	-12672.192
DIÓXIDO DE CARBONO	-25.1752	3089.4741	48259.6778	-21.0917	2405.3662	28783.0000

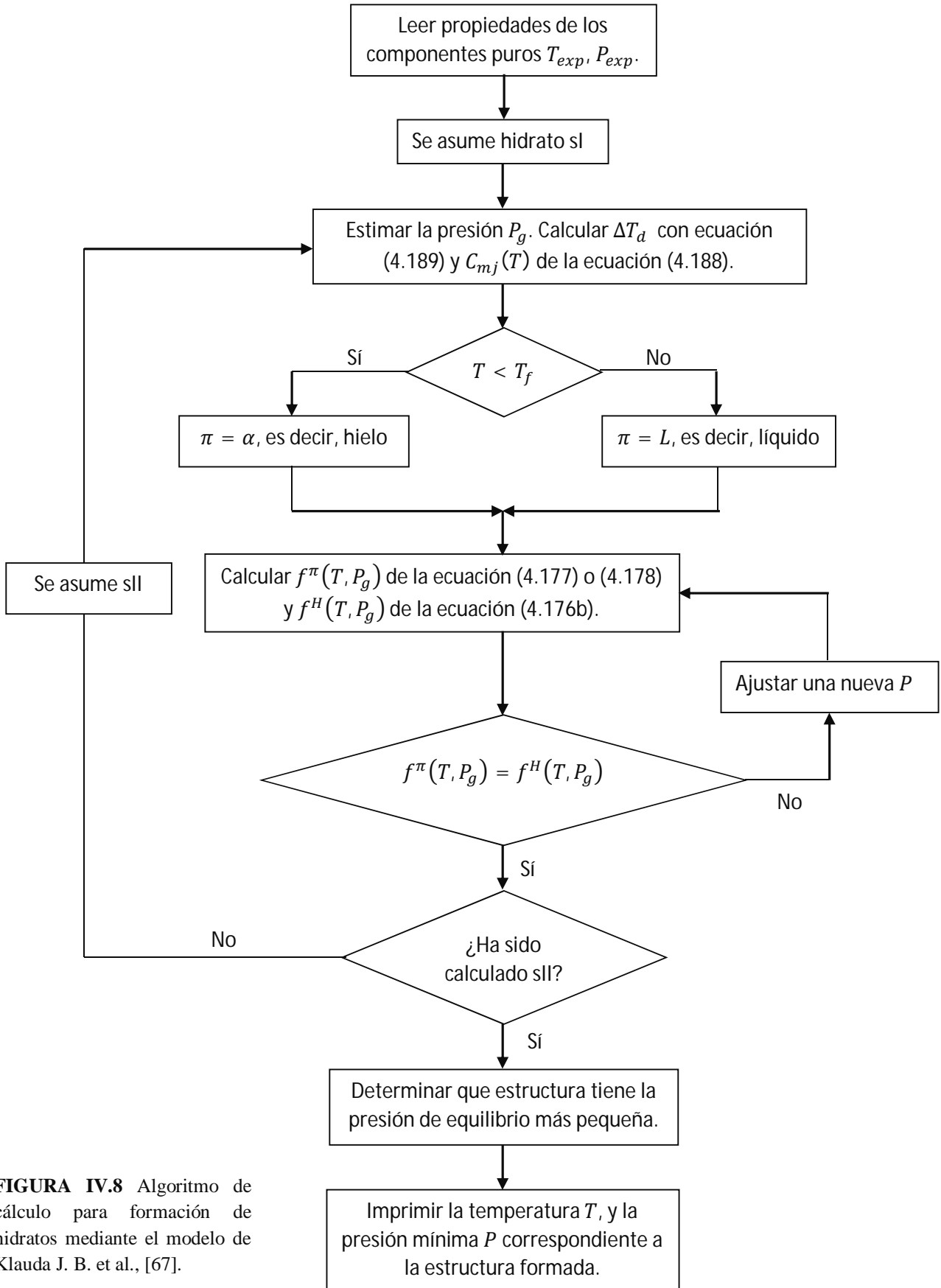
La ecuación de estado PSRK se utiliza para representar el coeficiente de actividad del agua, la composición de la fase de agua líquida, y la fugacidad de la fase fluida del hidrocarburo debido a que ha sido un modelo exitoso que emplea el modelo del coeficiente de actividad m – UNIFAC.

Se realiza un cálculo flash isotérmico con los hidrocarburos gaseosos y el agua para obtener la cantidad de agua en todas las fases. Además, también se verifica la existencia de equilibrio líquido – vapor y/o líquido – líquido al utilizar el cálculo flash isotérmico. Las composiciones de la fase fluida, así como el comportamiento de fases se actualizan para cada iteración. La estructura del hidrato que tenga la mínima energía libre o de forma equivalente la mínima presión de equilibrio será la estructura estimada del hidrato de gas.

Aunque la ecuación de estado PSRK podría utilizarse para obtener la fugacidad del agua directamente, para mantener la continuidad en la fugacidad del agua y la capacidad de obtener el abatimiento del punto de congelamiento del agua en diversos compuestos, tales como el dióxido de carbono, se utiliza ecuación (4.179) para obtener la fugacidad del agua líquida.

La ecuación de estado PSRK, la cual evita la necesidad de utilizar los coeficientes empíricos de la Ley de Henry y permite ampliar éste modelo a otras condiciones de formación de hidratos (estudios con sales, inhibidores de hidratos de gas, y equilibrio de hidratos bifásico) que son importantes en la aparición natural de los hidratos en las zonas de hielo perpetuos y fondo marino.

La actualización a la ecuación de estado PSRK es necesaria para extensiones futuras que aplicarán este modelo a electrólitos adicionales e inhibidores a base de alcohol. Además, esto será crucial para predecir el equilibrio de fases en el fondo marino donde pueden variar los niveles de salinidad y los tipos de sal. La capacidad para predecir los cambios de fase estructurales de los cristales es importante en investigaciones futuras en los hidratos que se encuentran de forma natural y podrían por último incidir sobre los estimados de las reservas de gas natural [65].

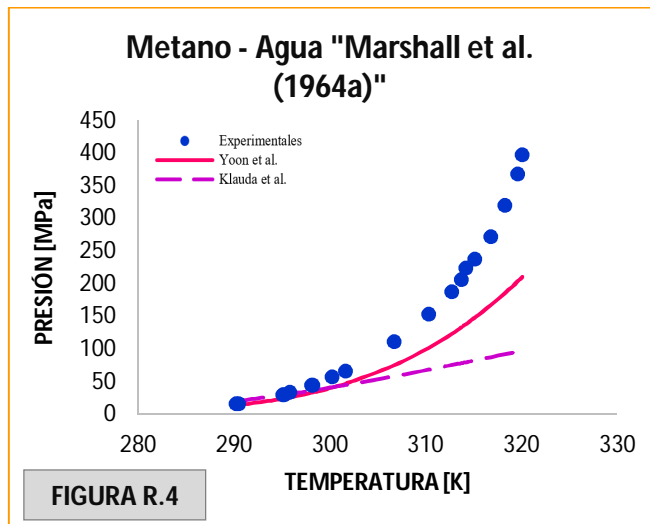
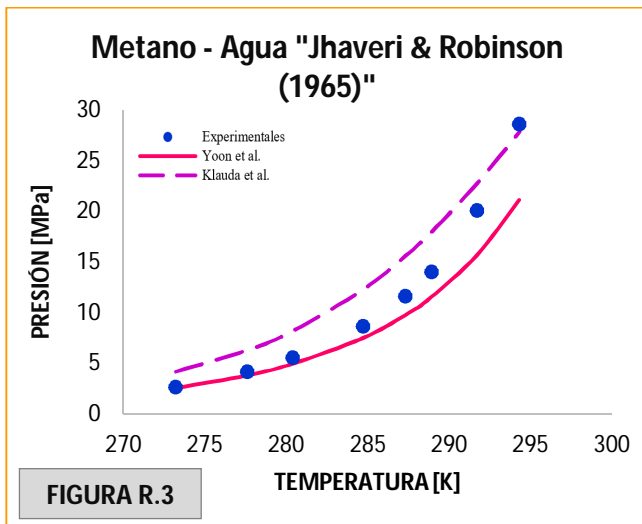
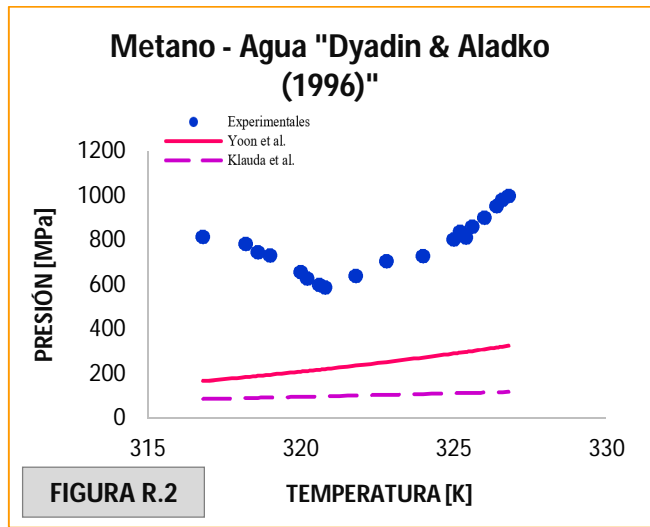
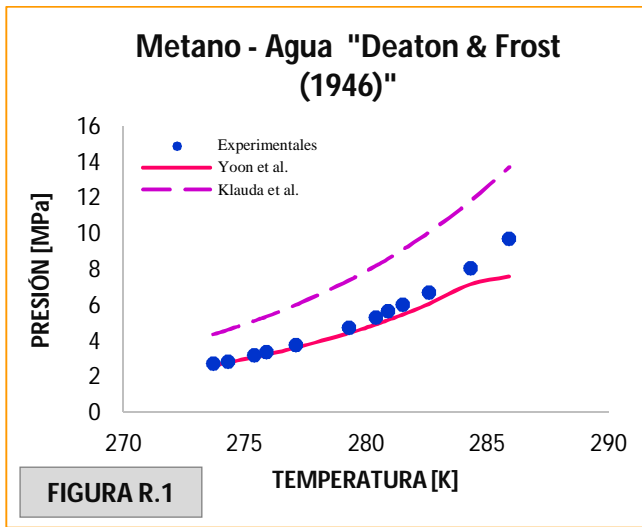


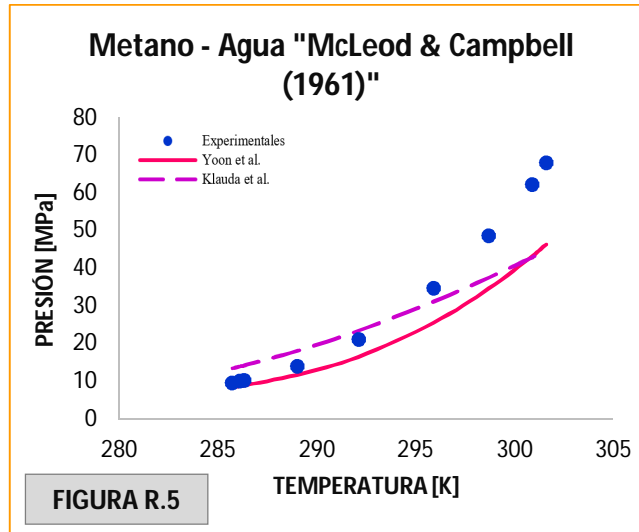
**FIGURA IV.8** Algoritmo de cálculo para formación de hidratos mediante el modelo de Kluda J. B. et al., [67].

A continuación se presentan las gráficas que muestran de forma comparativa los resultados obtenidos del programa construido en el lenguaje Fortran y desarrollado en base a los modelos termodinámicos de equilibrio de hidratos de Yoon et al., y al modelo de Klauda et al., comparando dichos resultados con sus respectivos datos de equilibrio experimentales de algunos sistemas de hidrocarburos gaseosos simples, binarios, ternarios y multicomponente, recopilados por E. Dendy Sloan et al., en su libro titulado *Clathrate Hydrates of Natural Gases* del 2008.

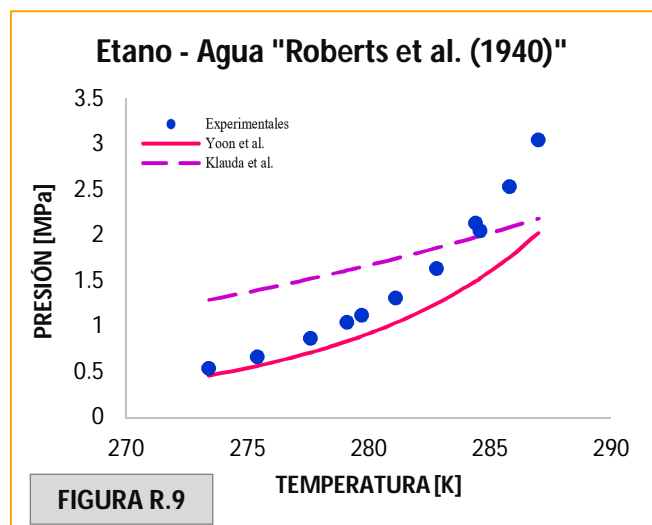
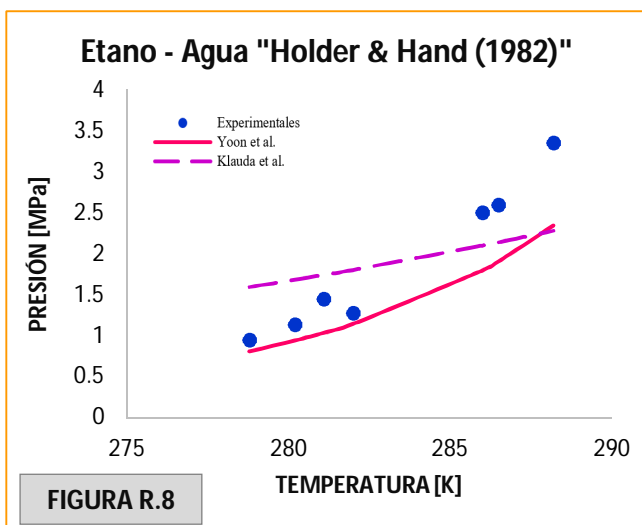
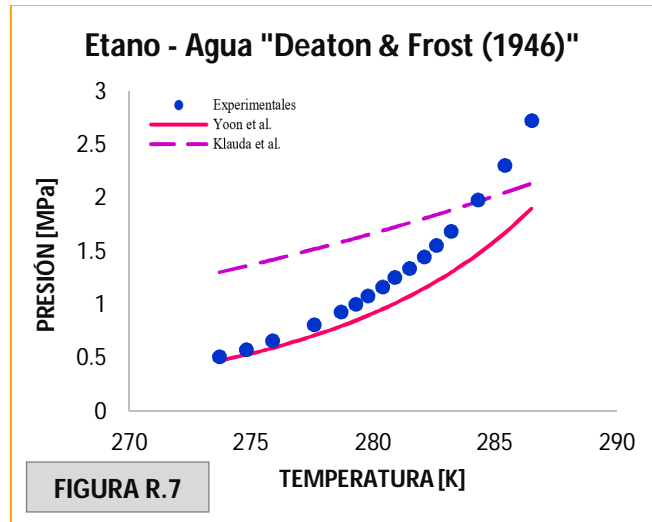
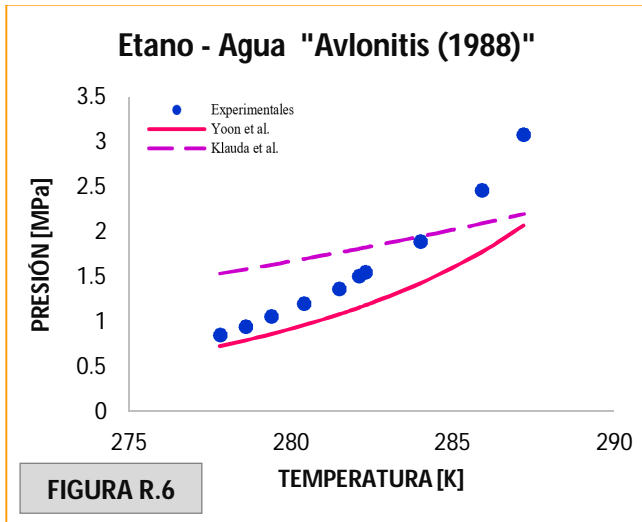
**COMPONENTES PUROS**

➤ **Metano**

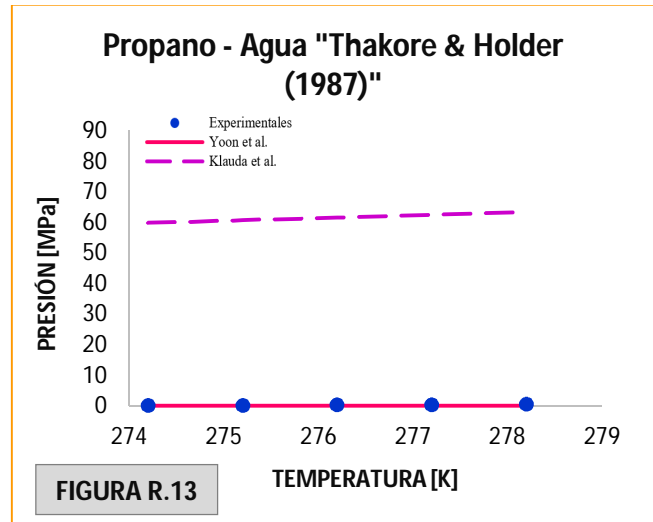
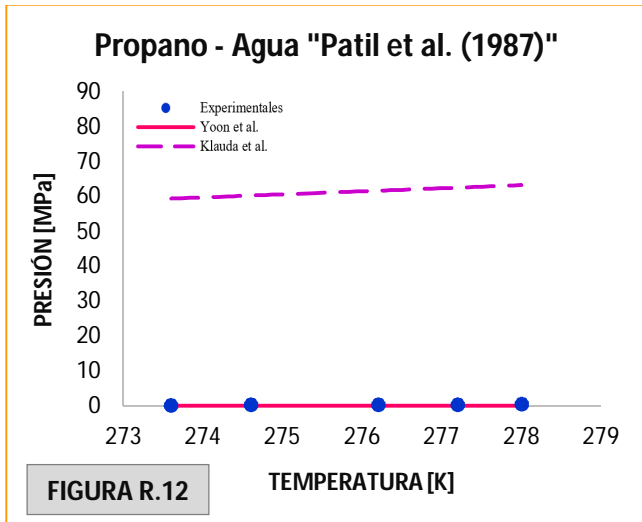
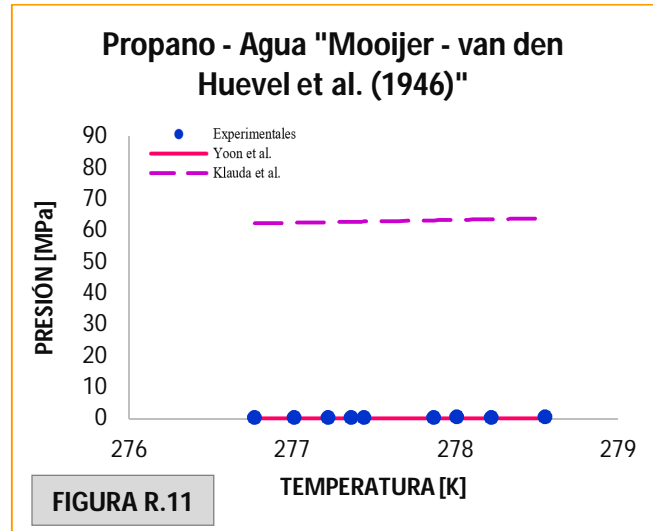
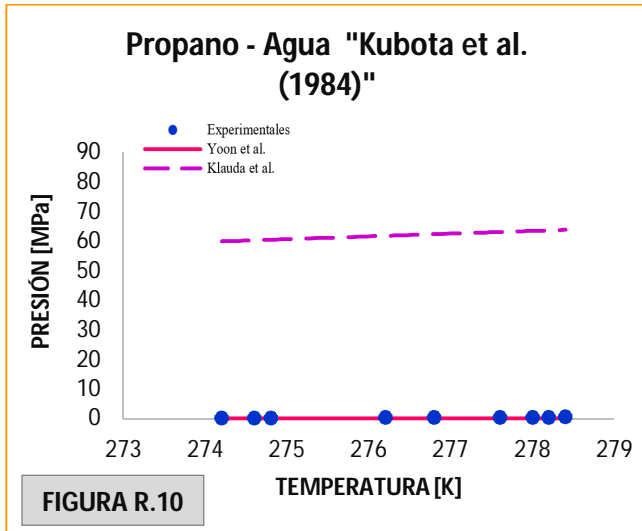




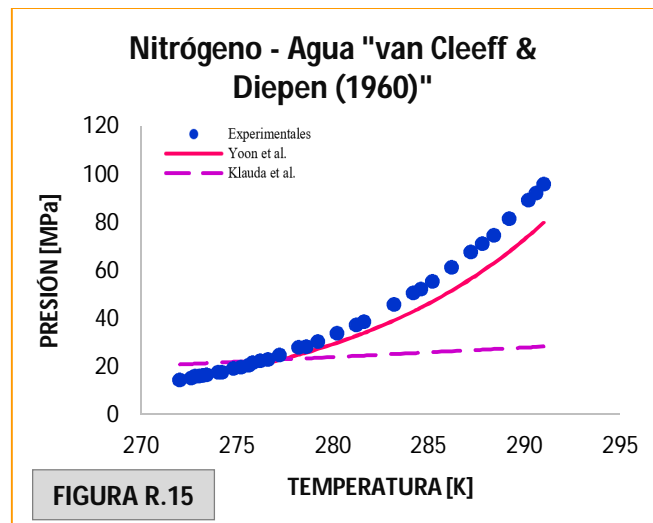
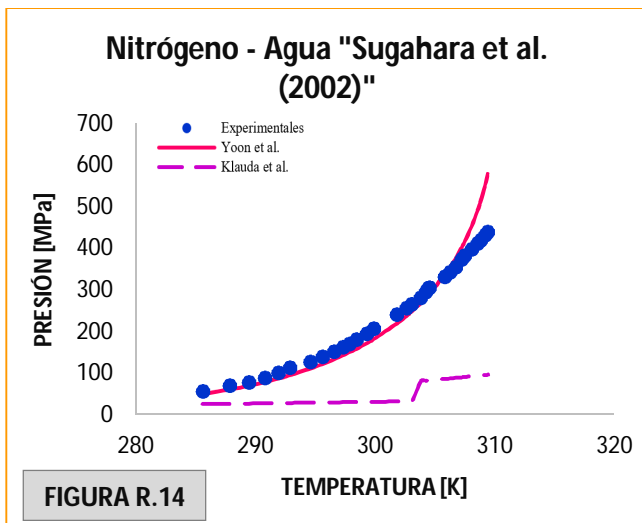
➤ Etano



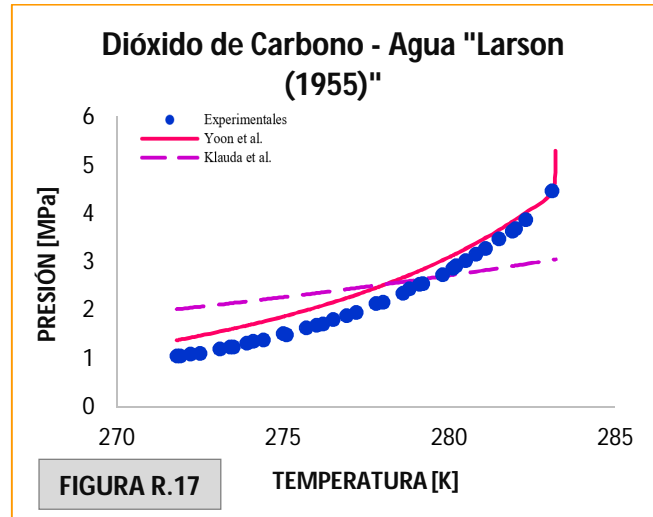
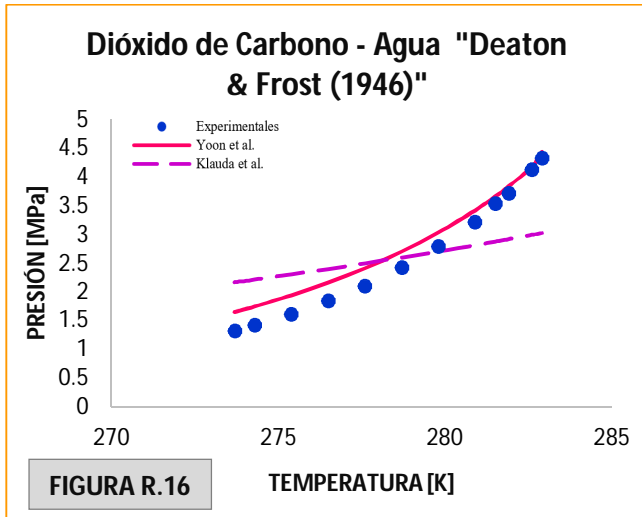
➤ Propano



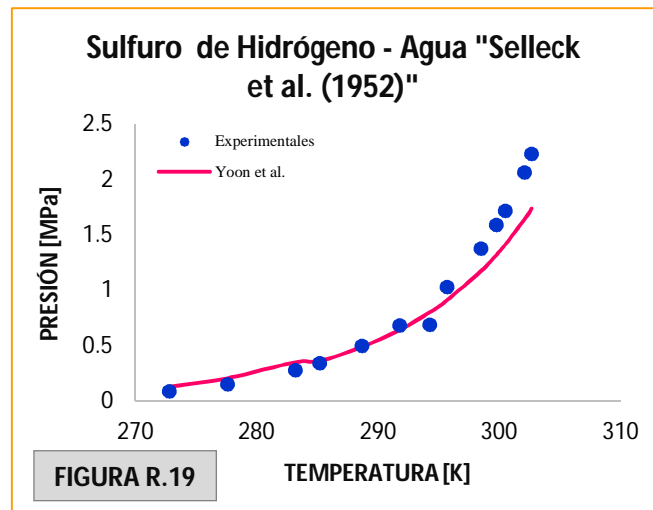
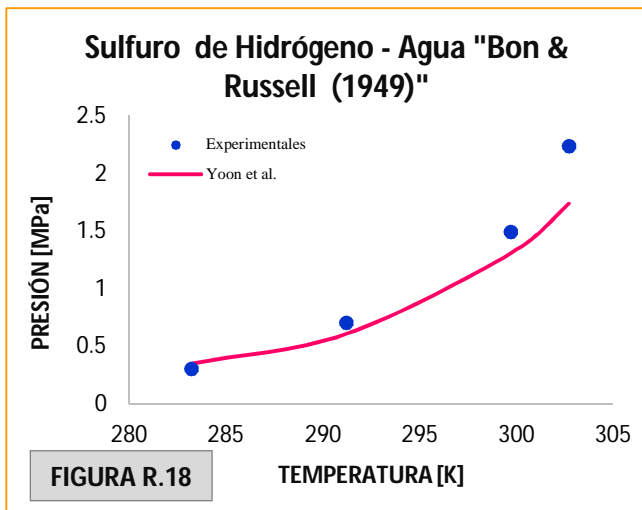
➤ Nitrógeno



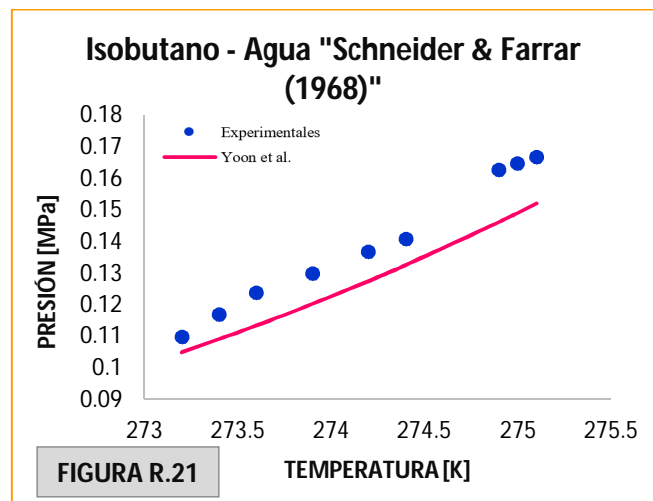
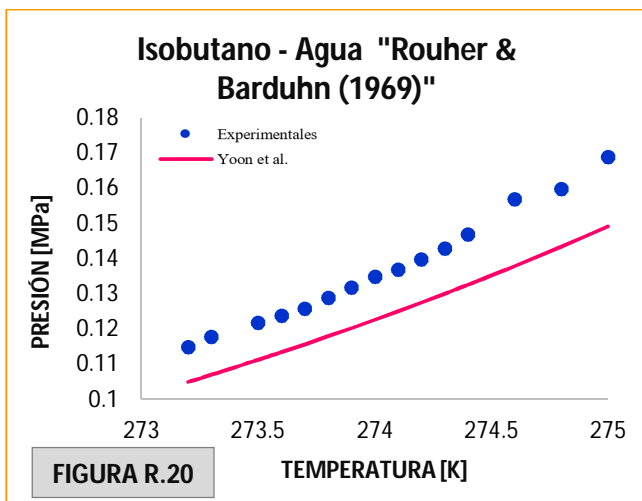
➤ Dióxido de Carbono



➤ Sulfuro de Hidrógeno



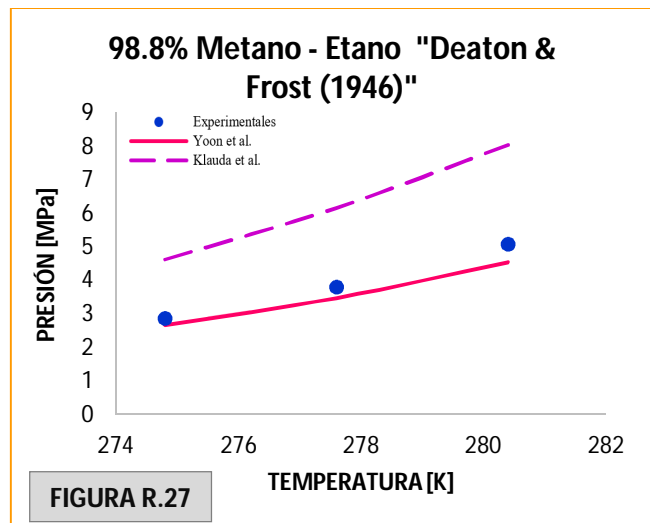
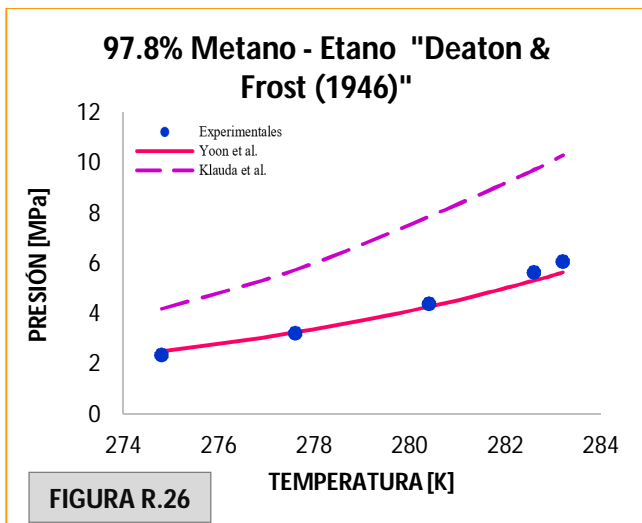
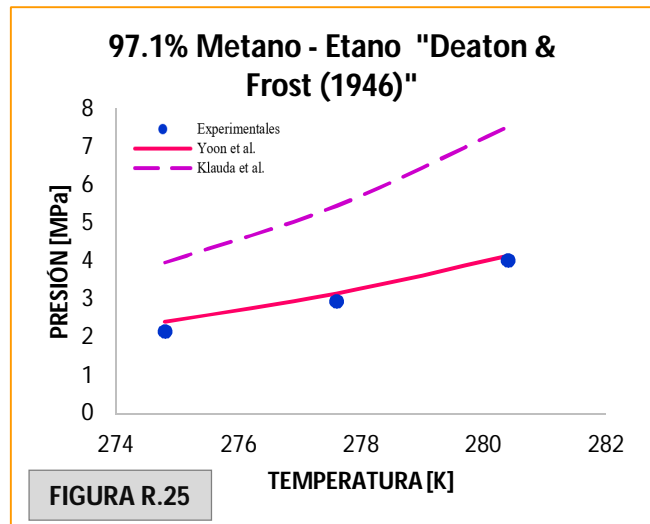
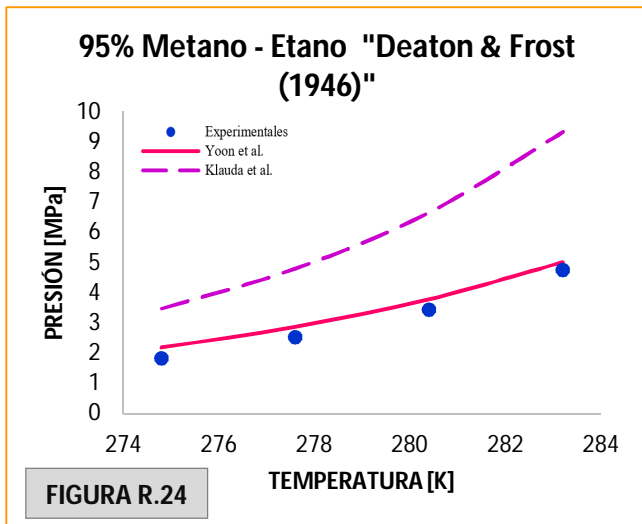
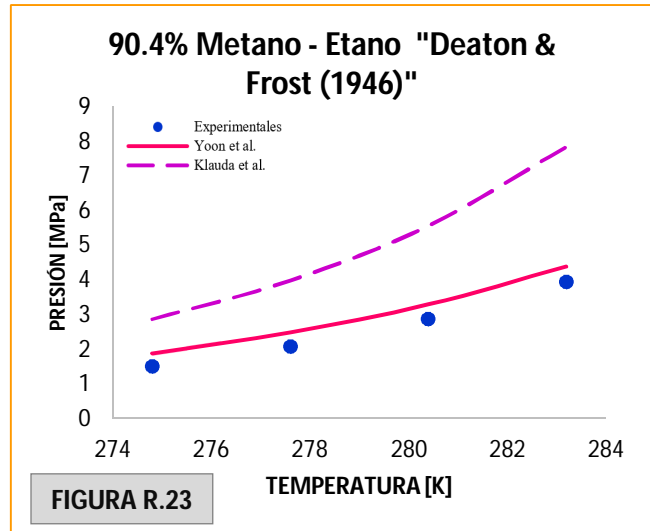
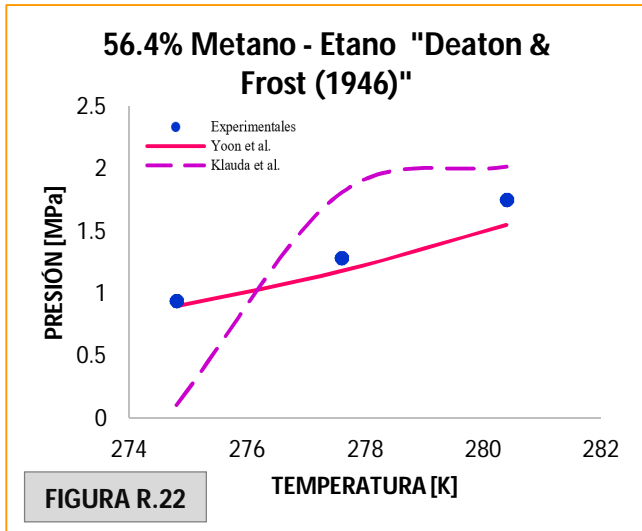
➤ iso – Butano

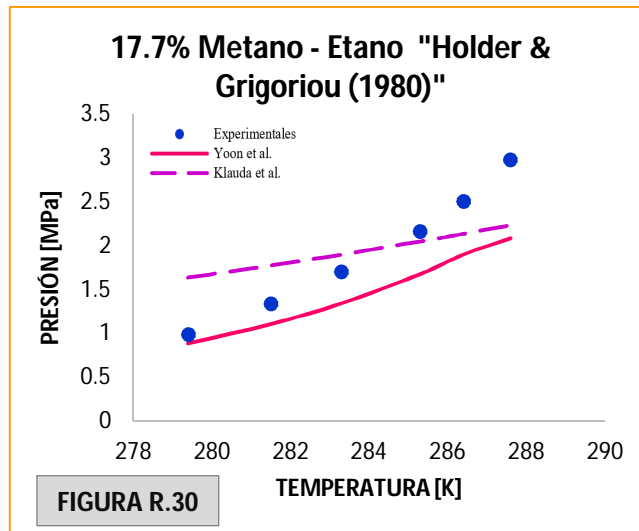
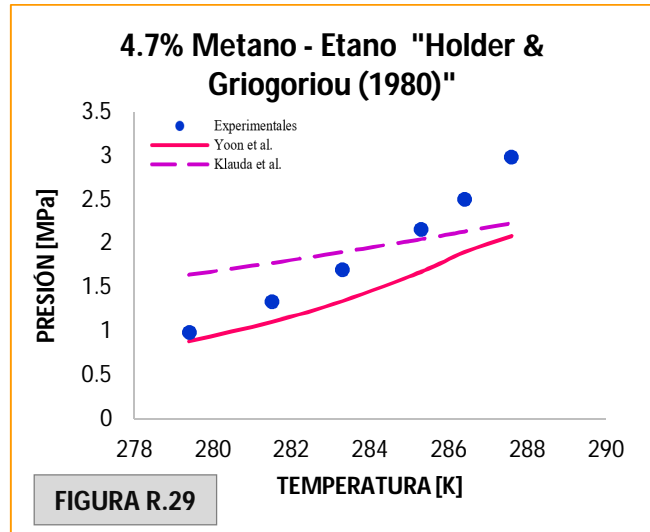
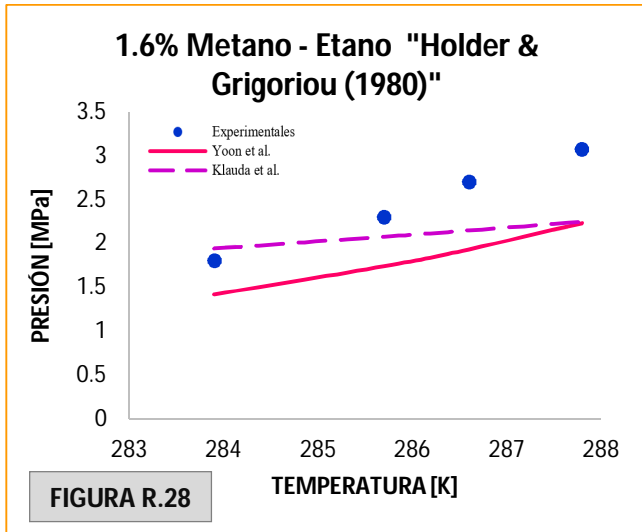




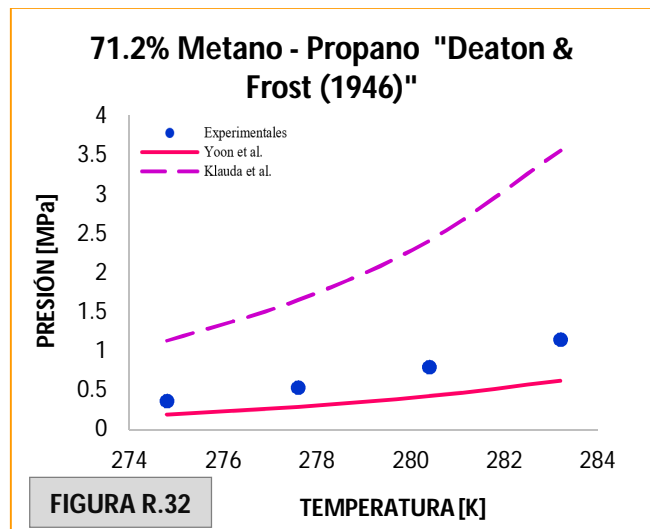
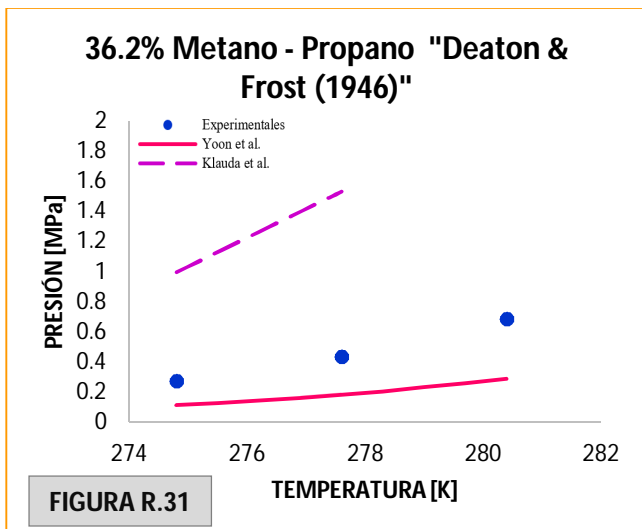
MEZCLAS BINARIAS

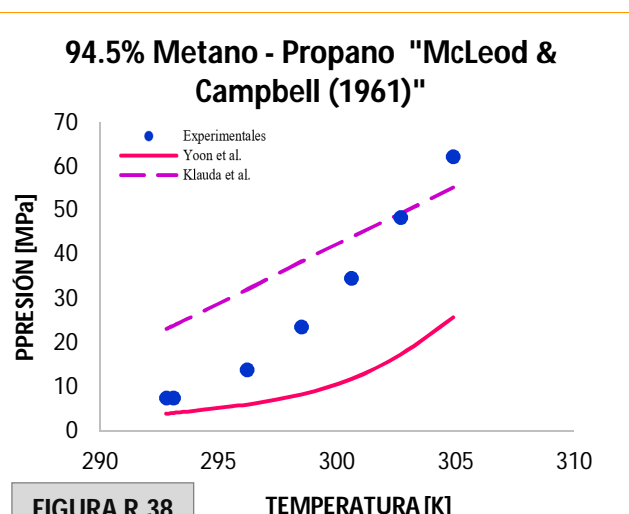
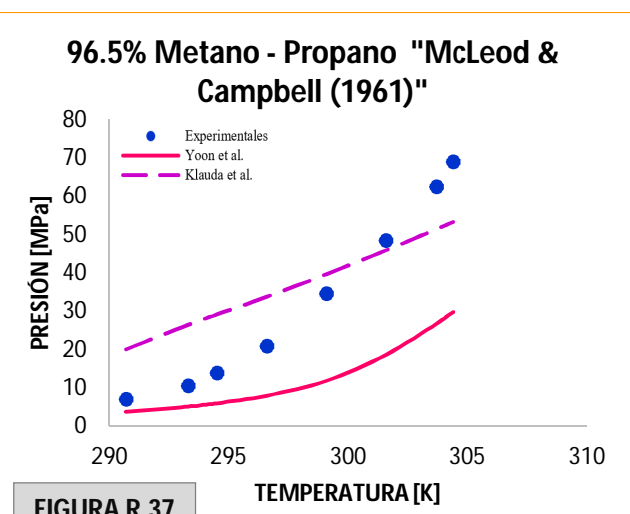
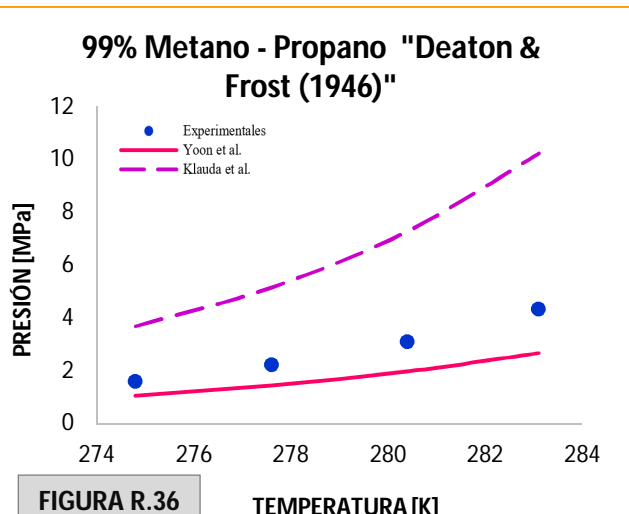
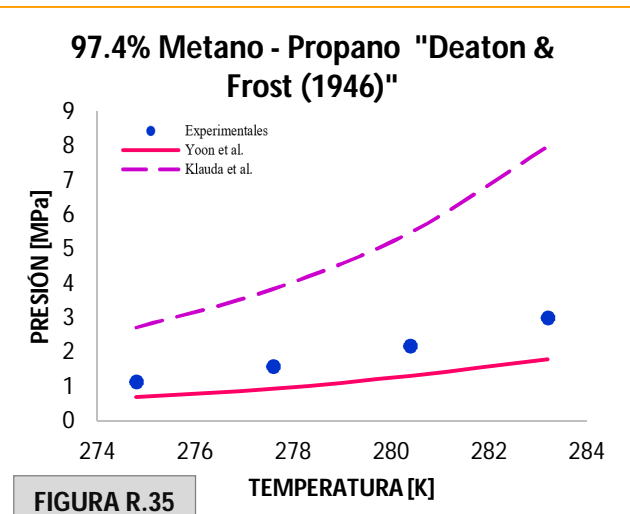
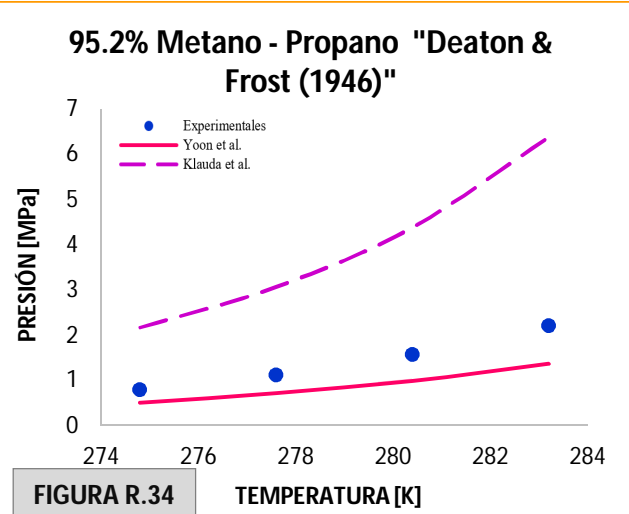
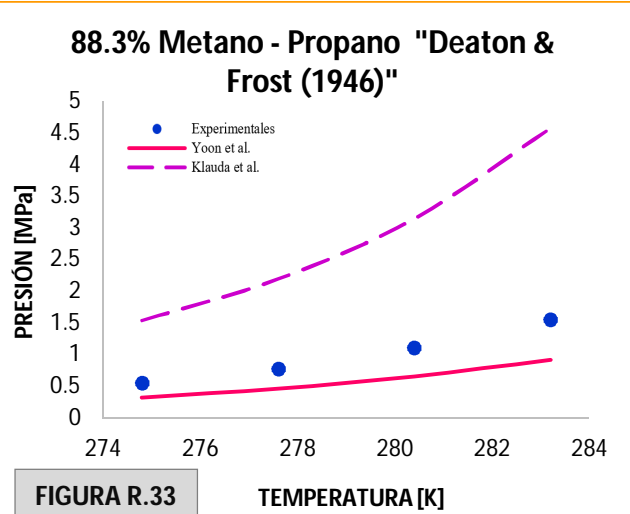
➤ Metano – Etano

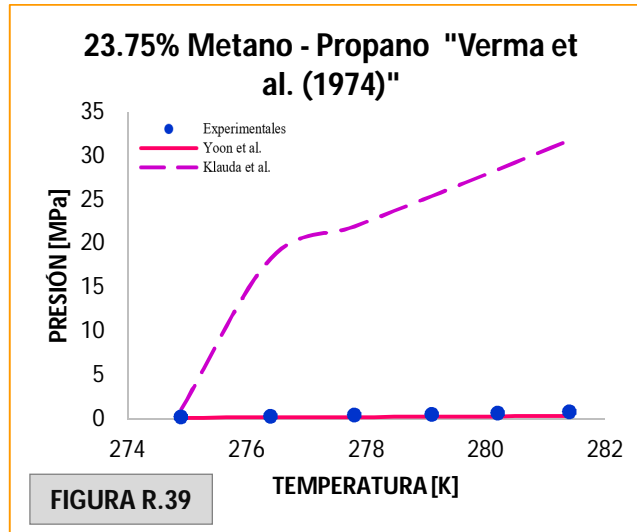




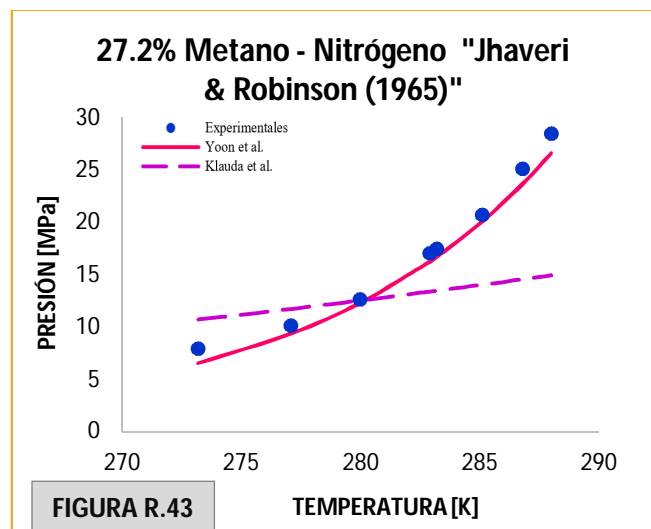
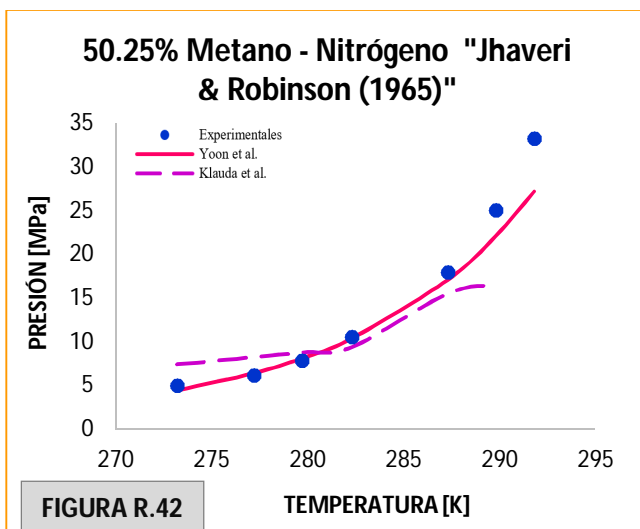
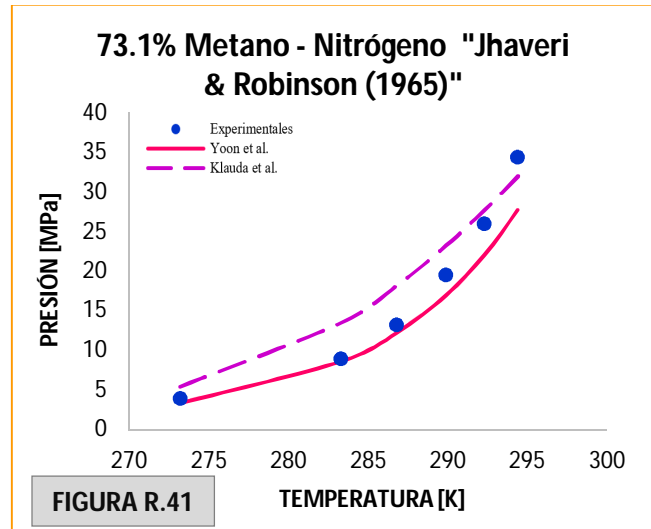
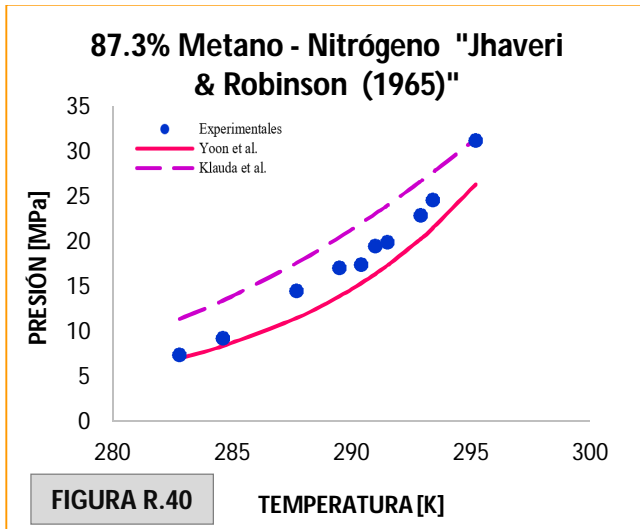
➤ Metano – Propano

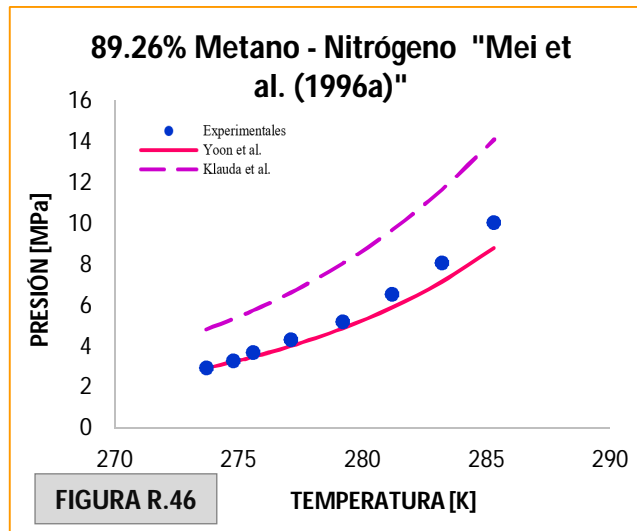
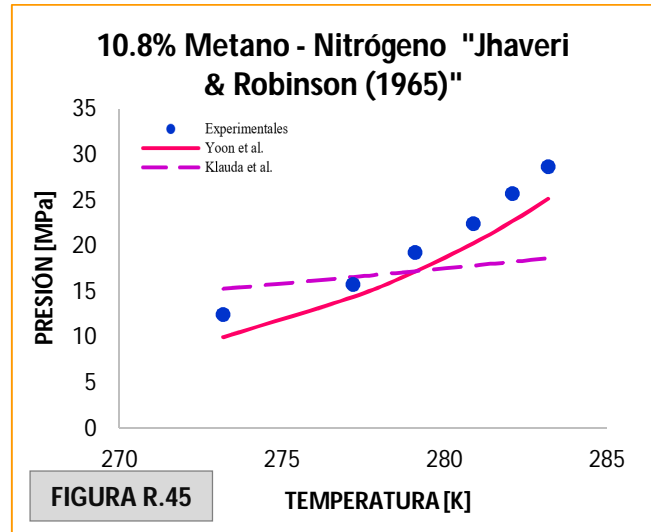
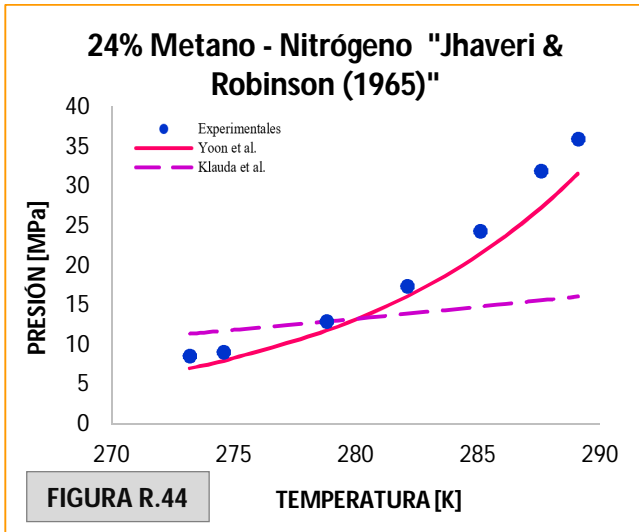




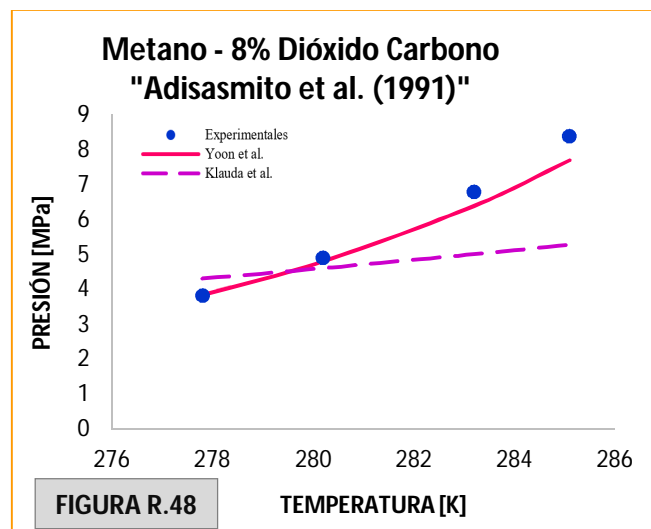
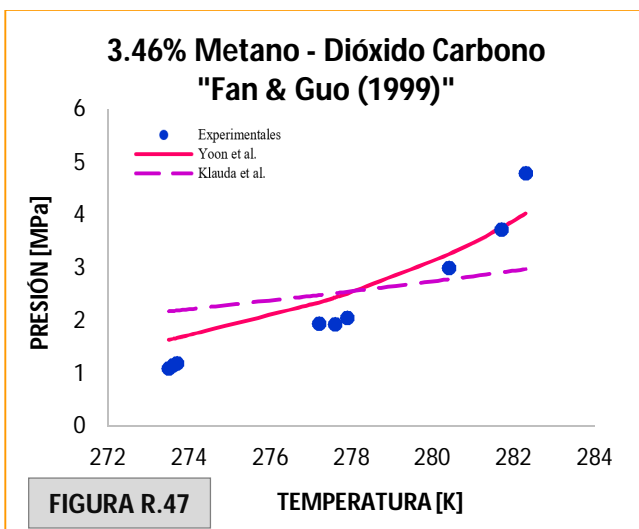


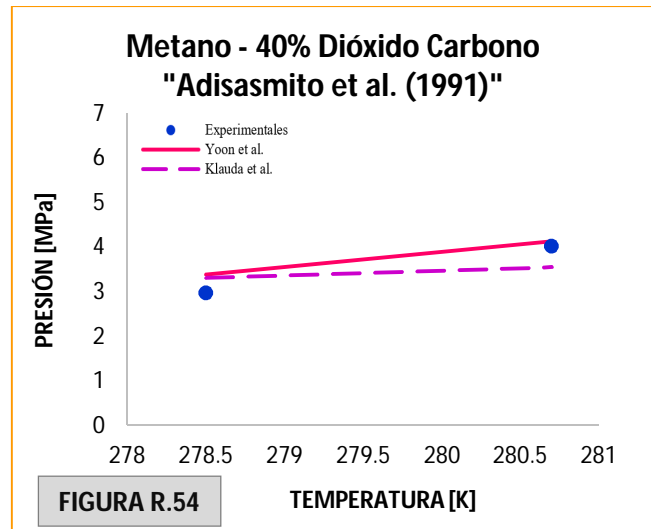
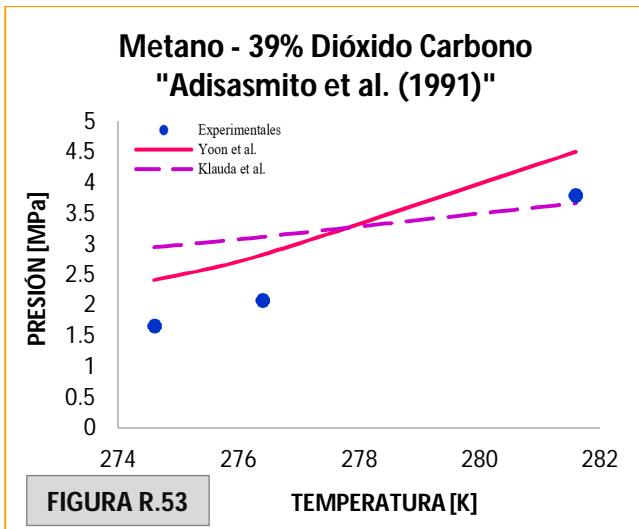
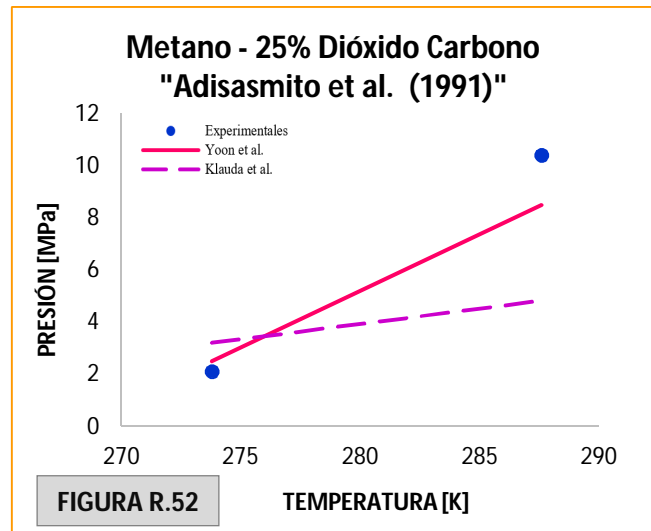
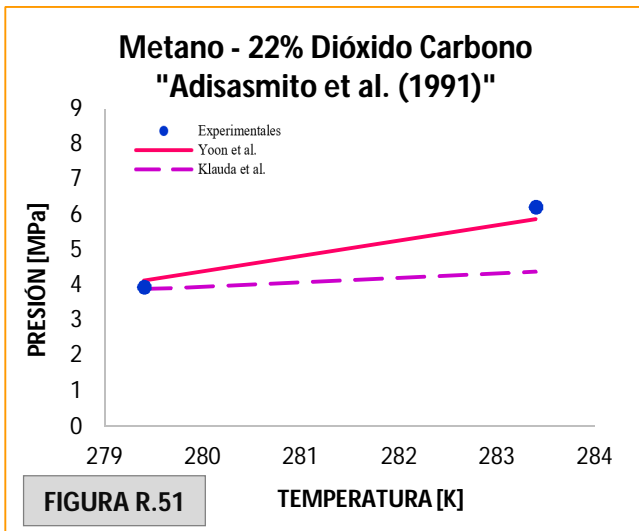
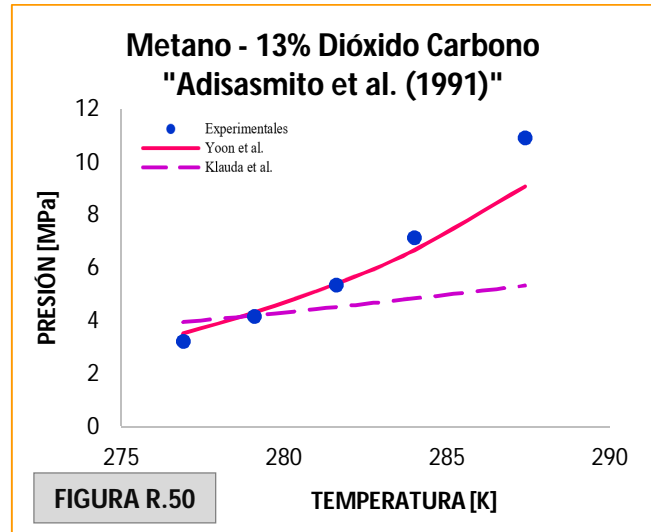
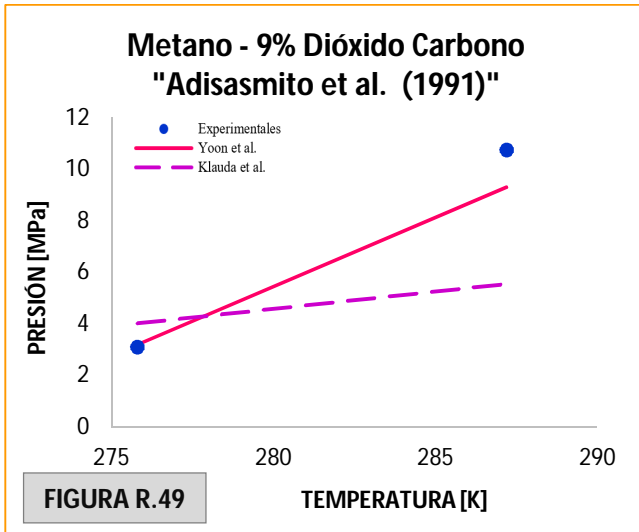
➤ Metano – Nitrógeno

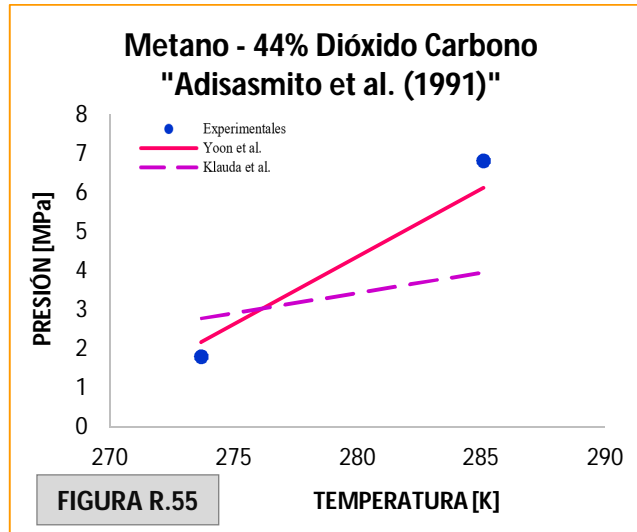




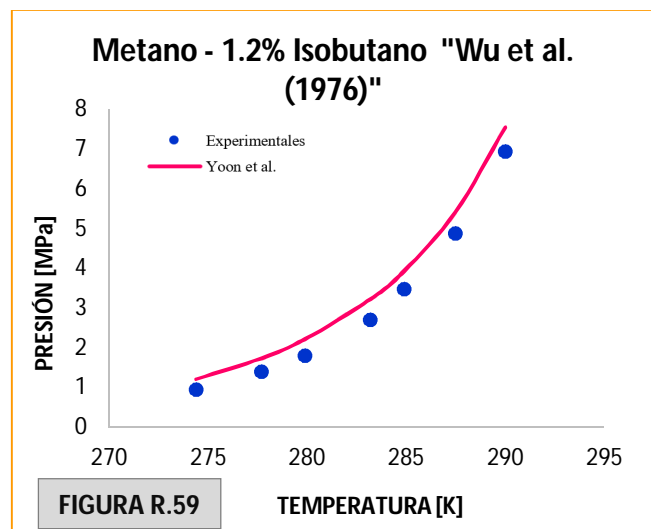
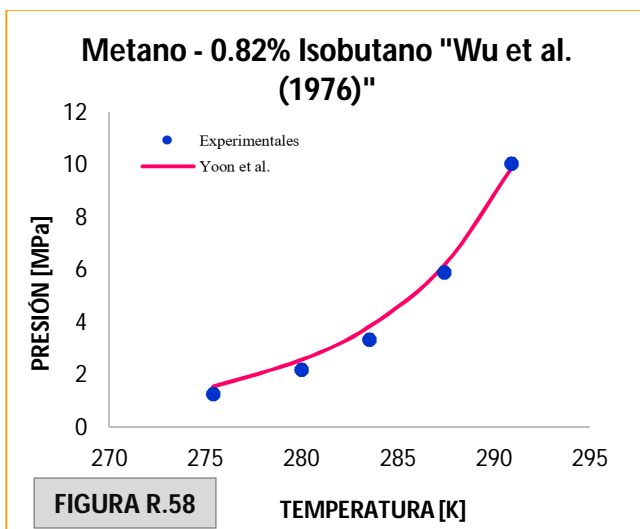
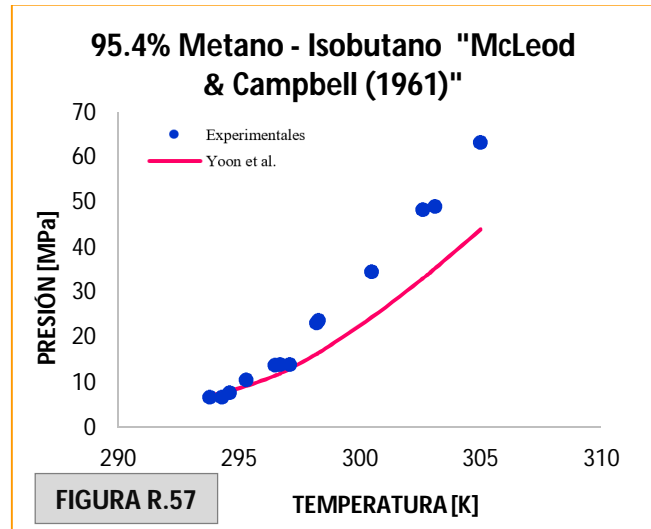
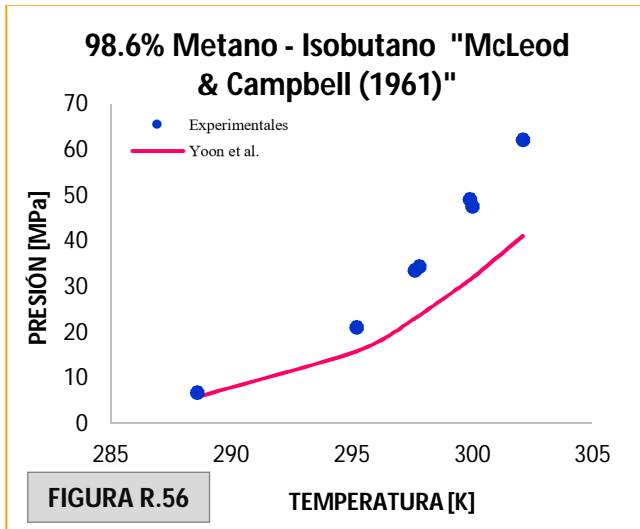
➤ Metano – Dióxido de Carbono

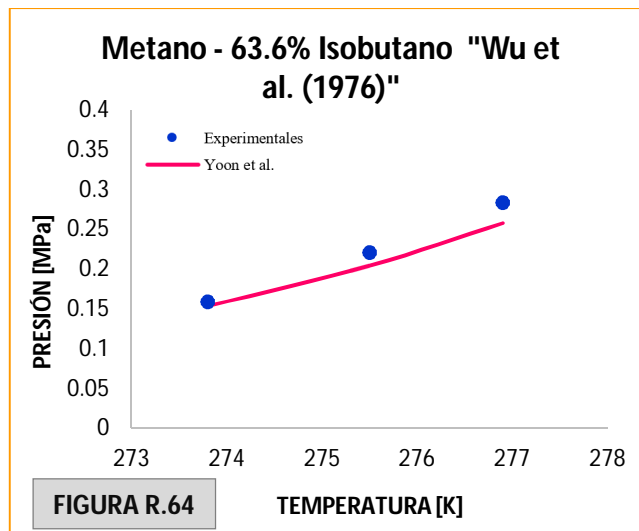
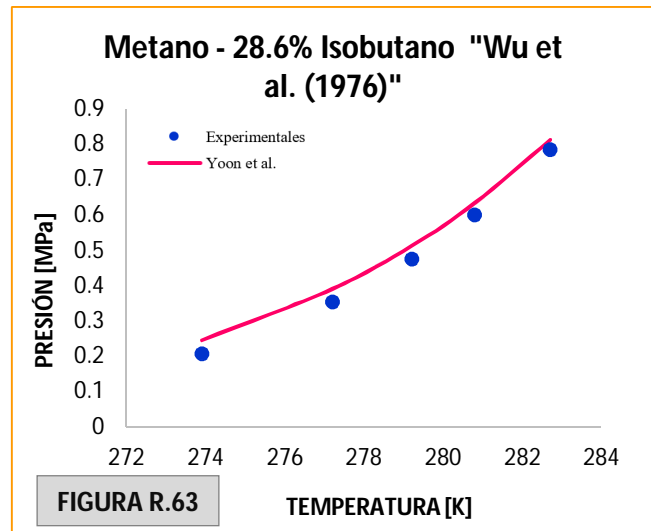
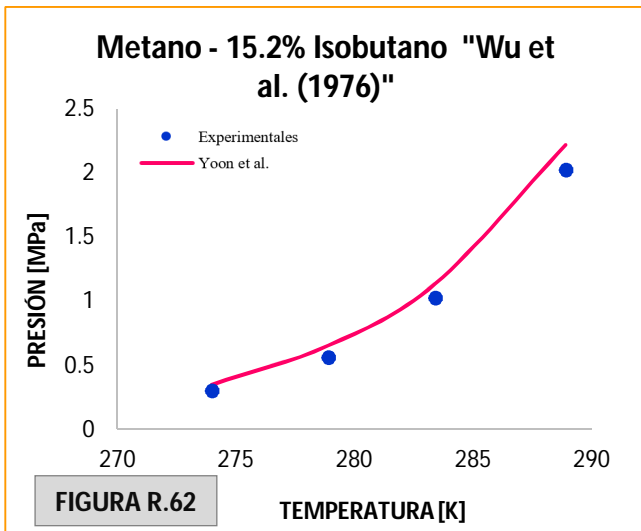
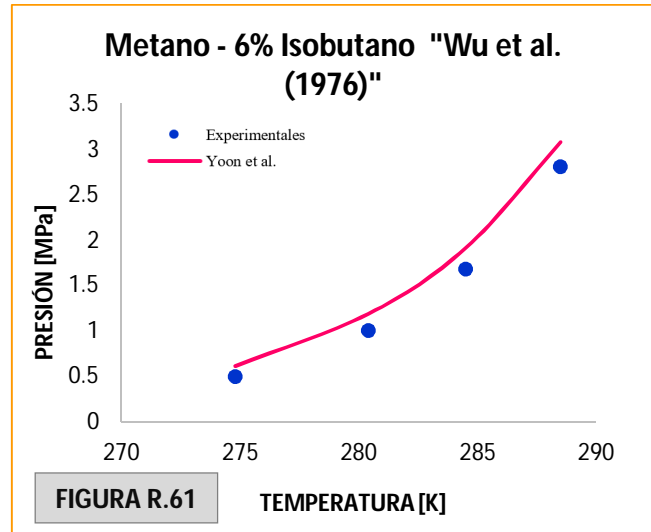
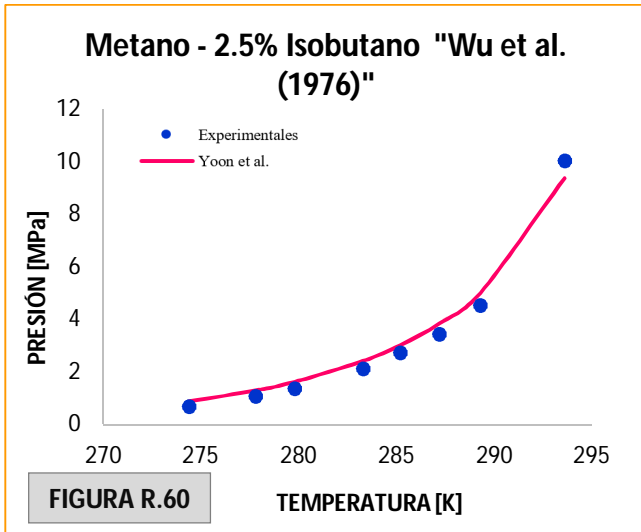






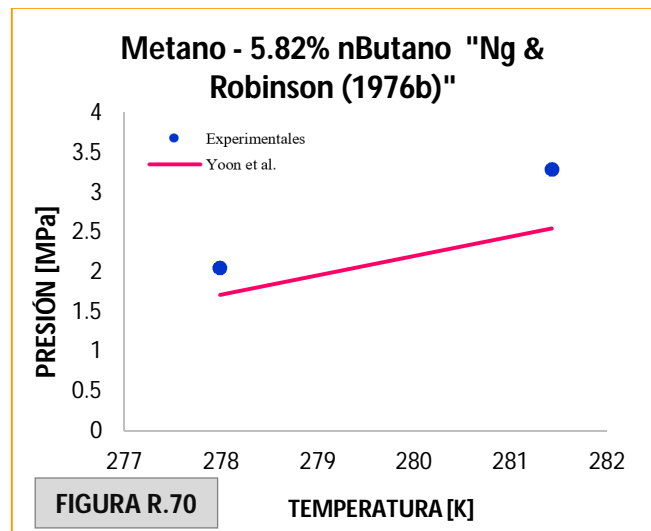
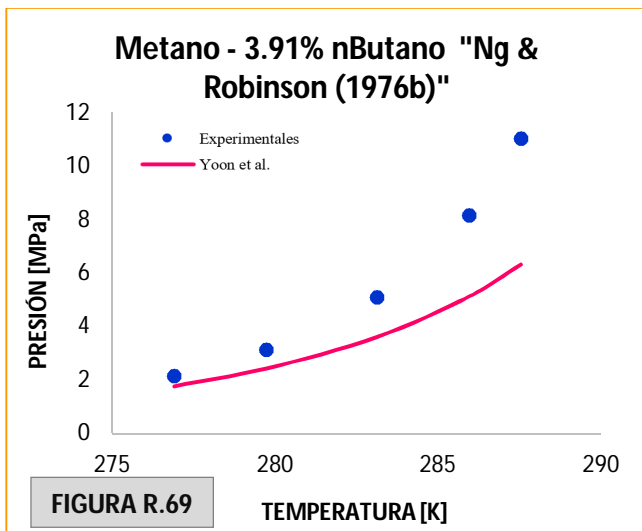
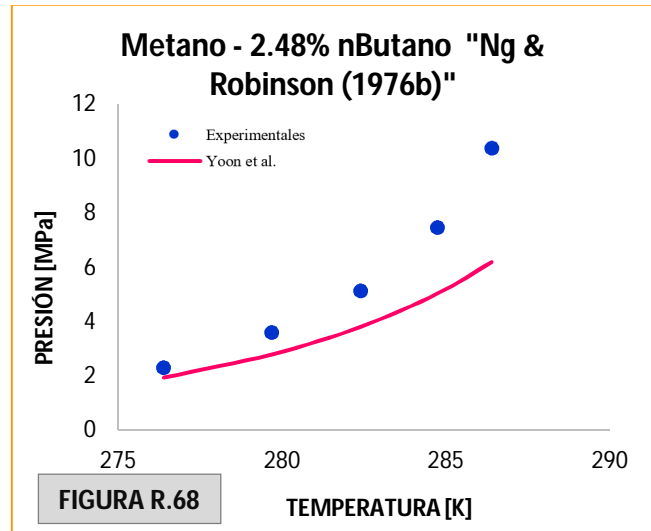
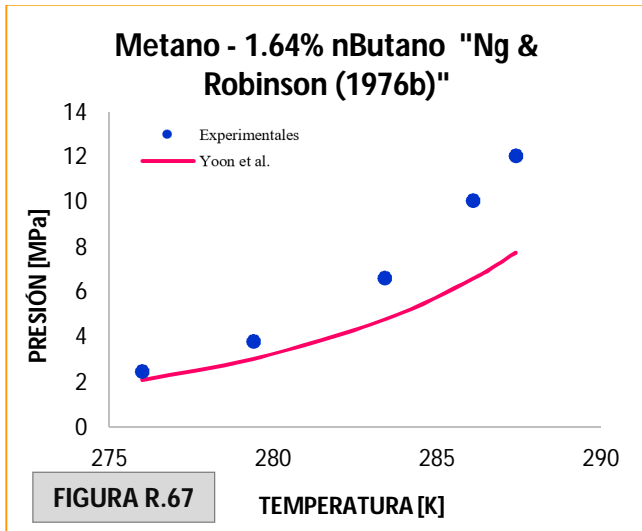
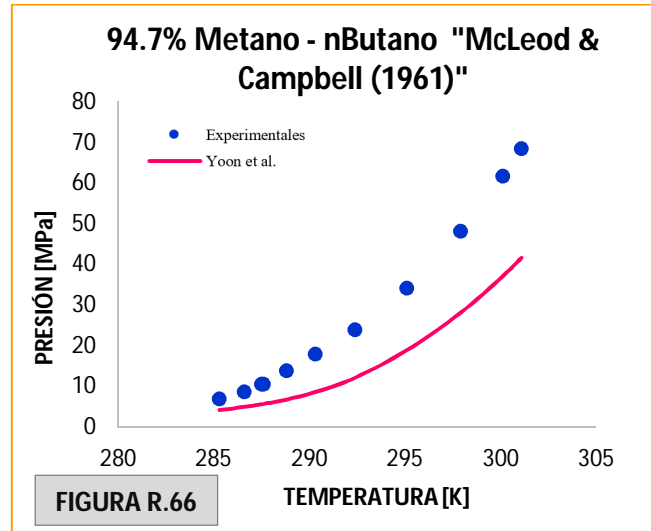
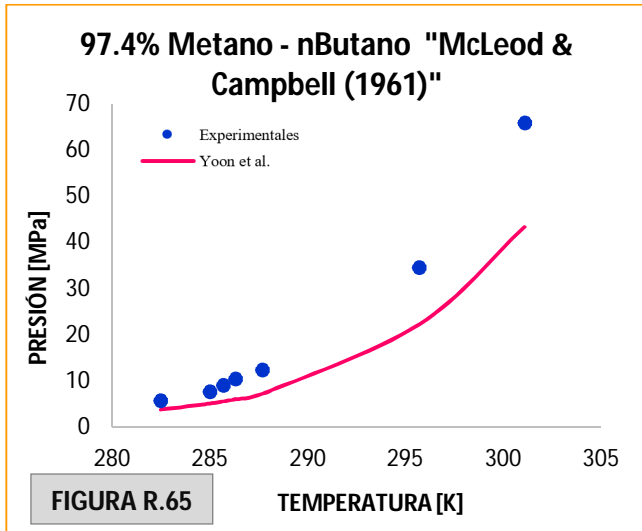
➤ Metano – Isobutano



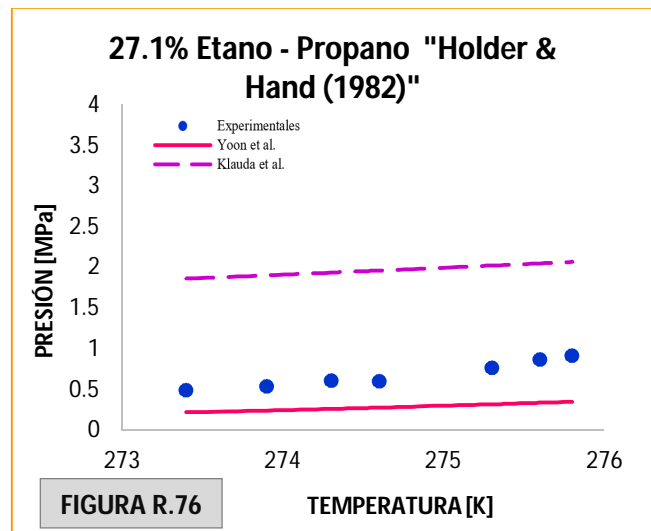
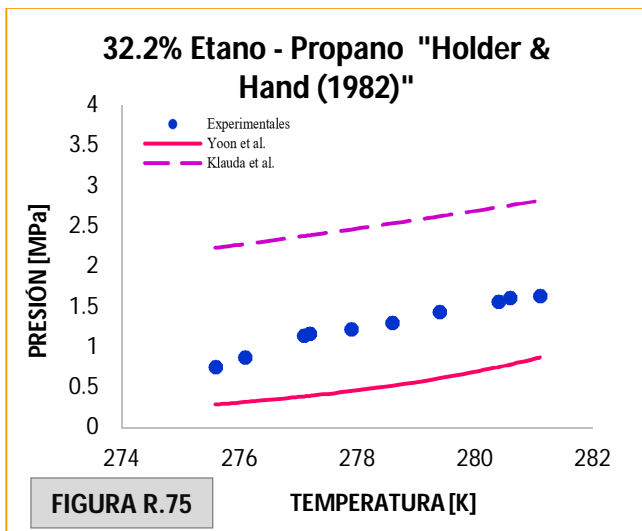
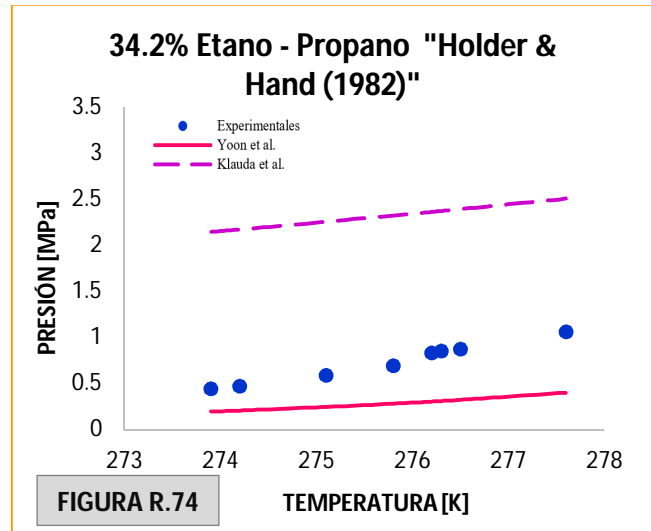
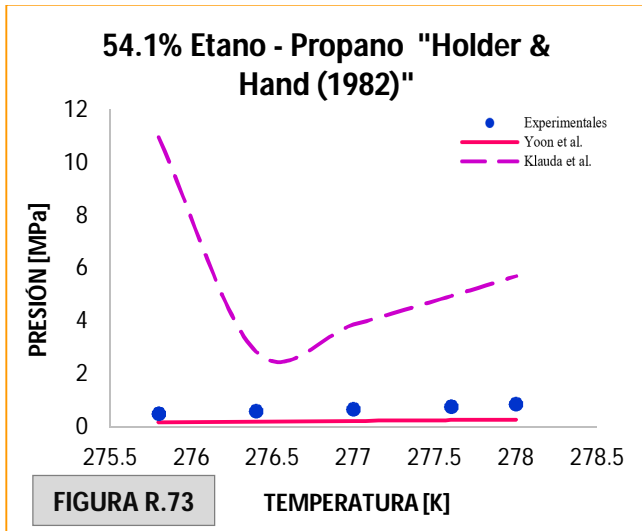
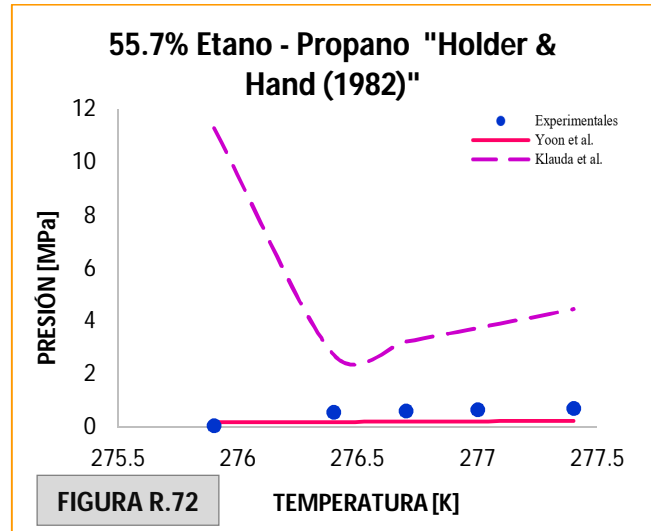
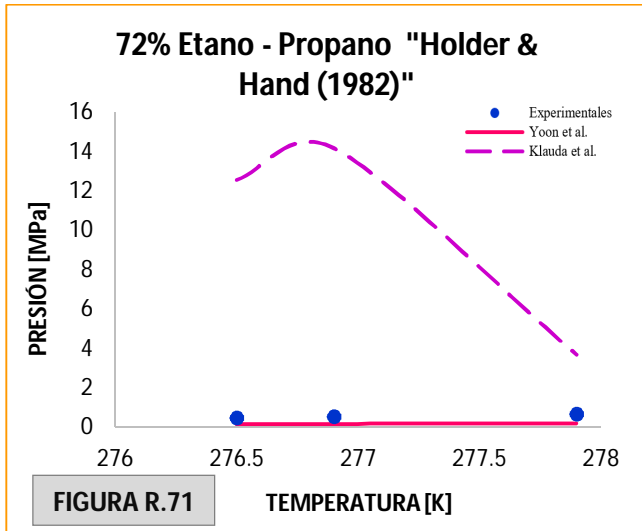


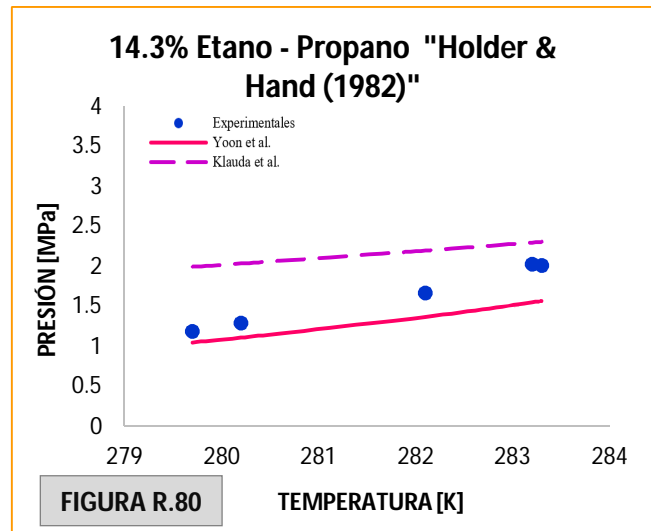
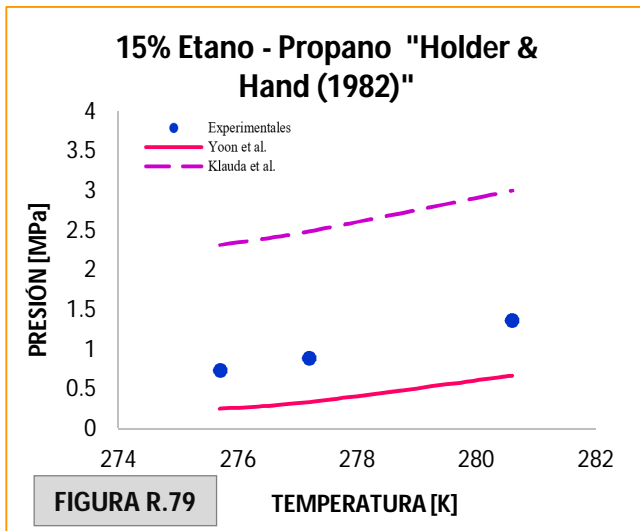
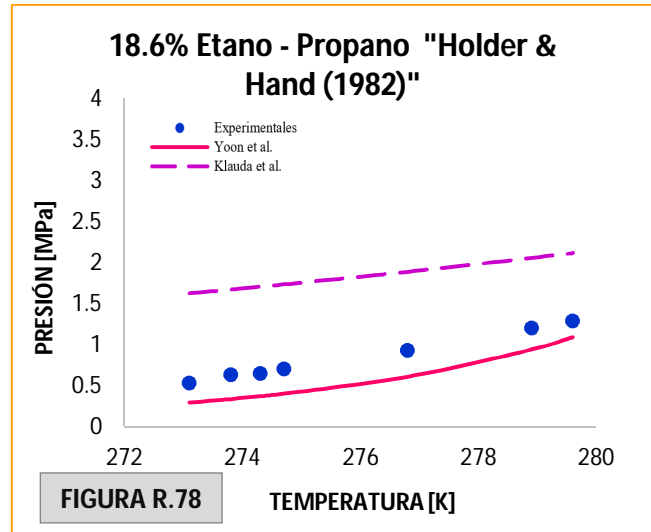
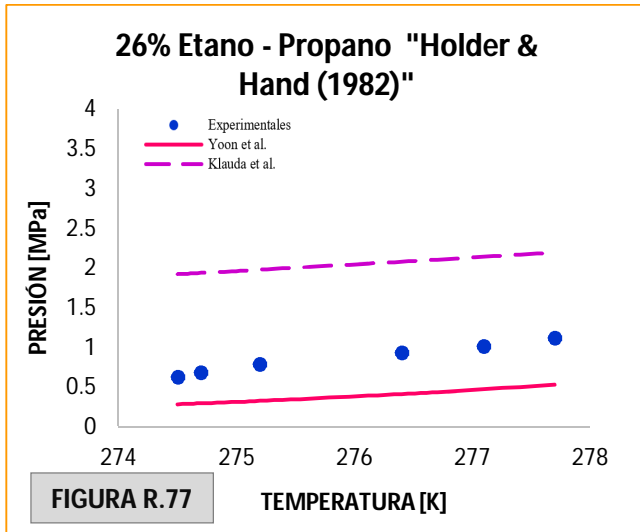


➤ Metano – nButano

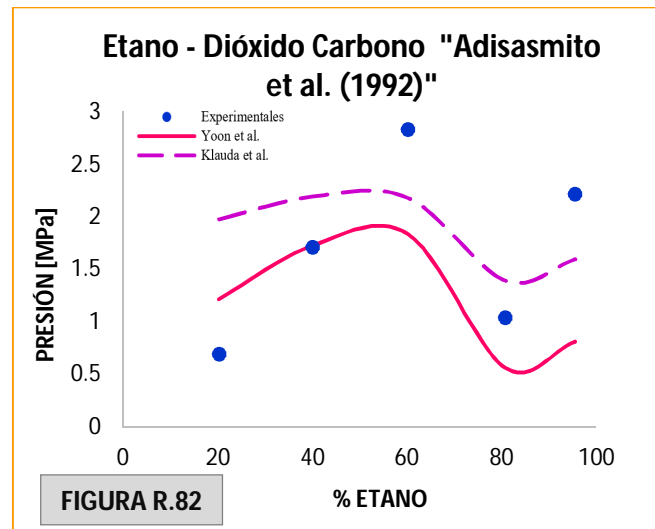
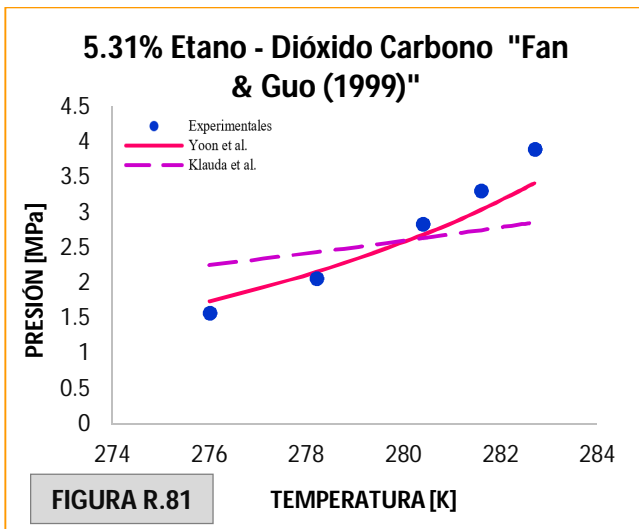


➤ Etano – Propano

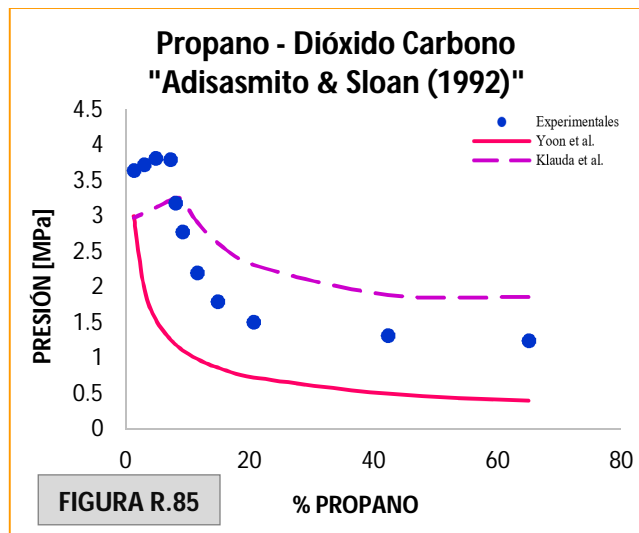
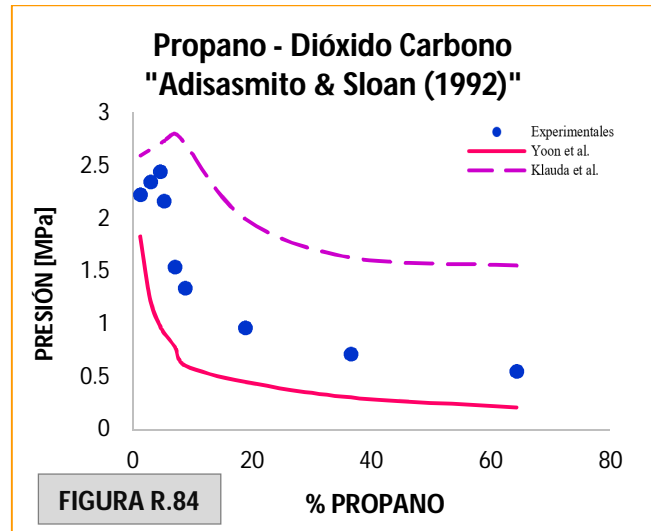
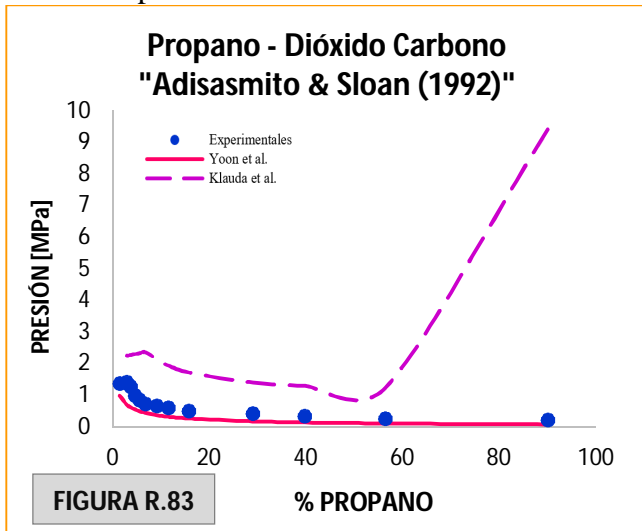




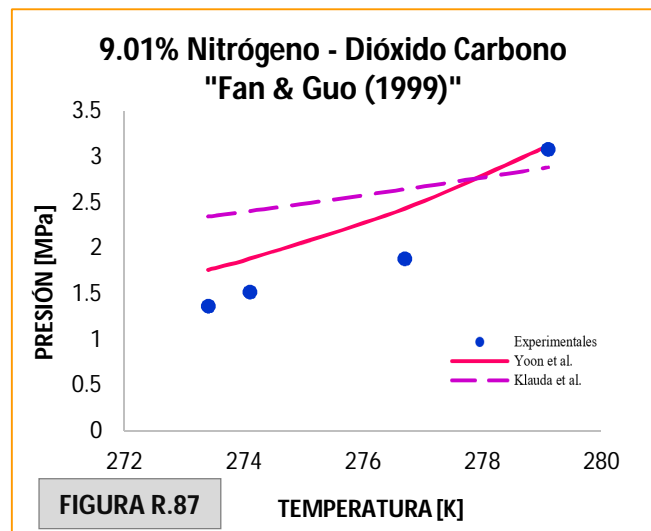
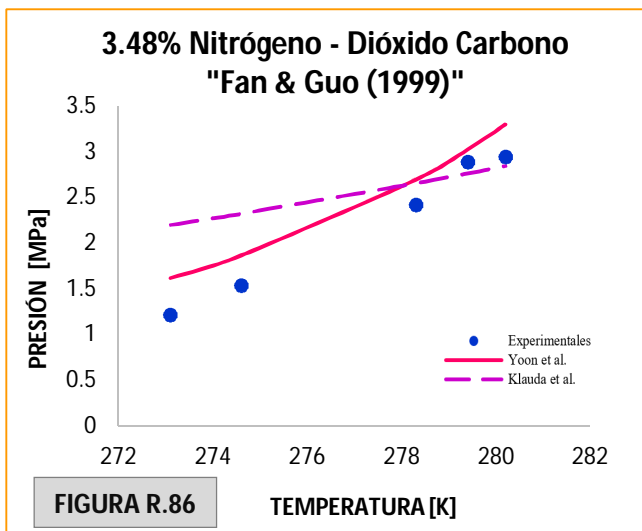
➤ Etano – Dióxido de Carbono



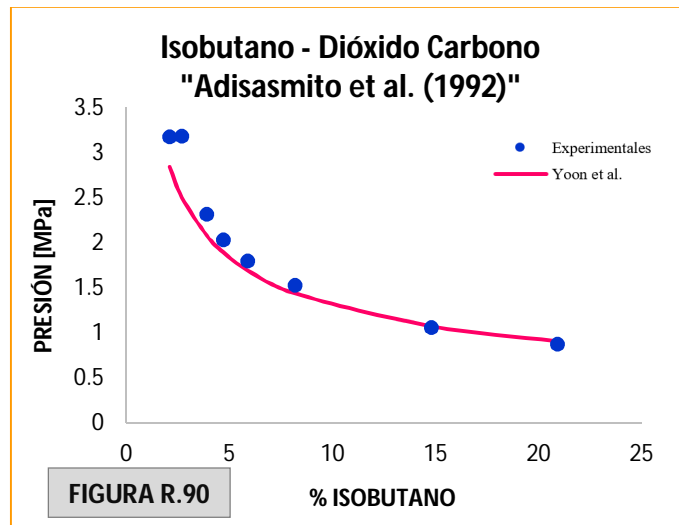
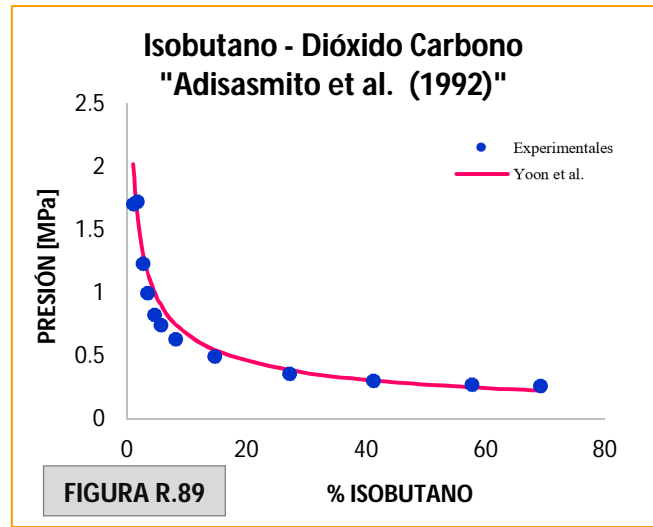
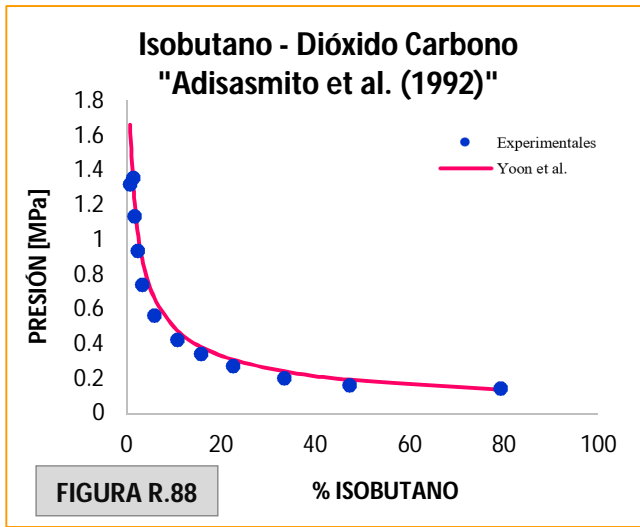
➤ Propano – Dióxido de Carbono



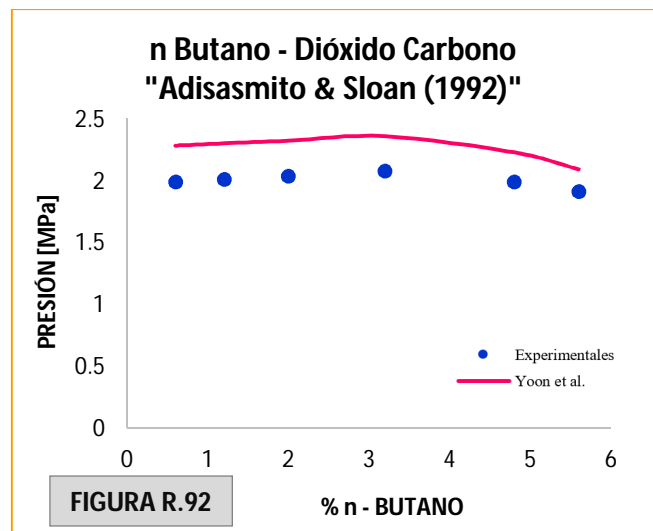
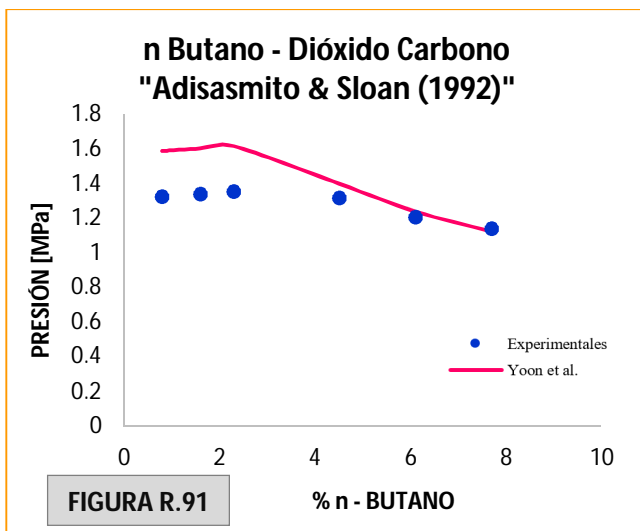
➤ Nitrógeno – Dióxido de Carbono



➤ Isobutano – Dióxido de Carbono

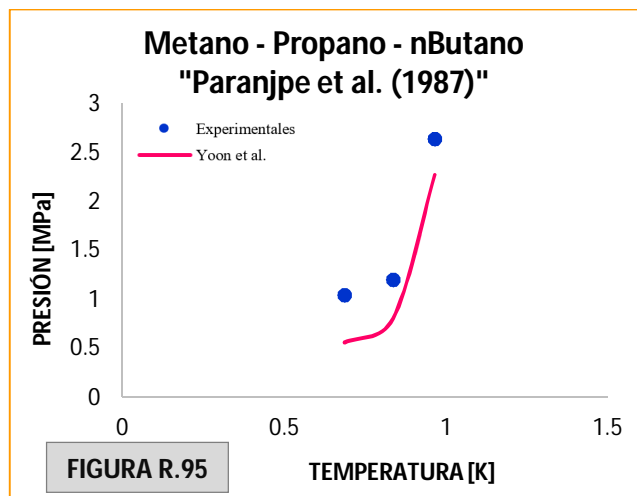
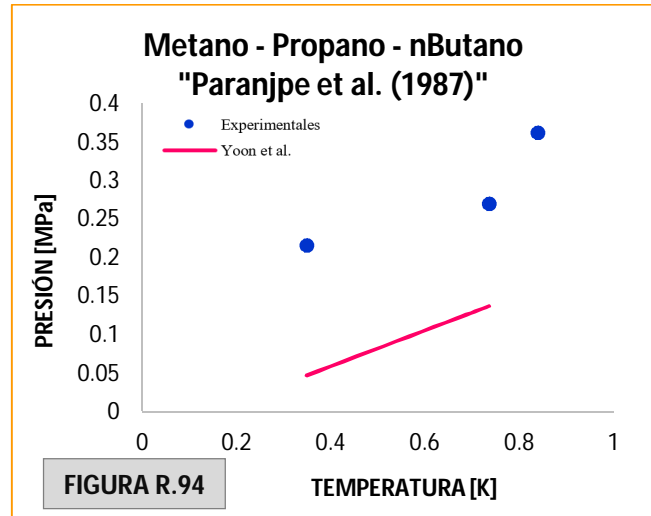
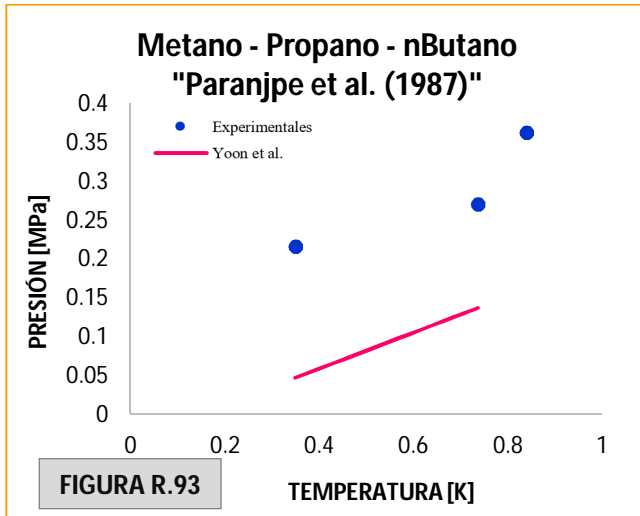


➤ nButano – Dióxido de Carbono

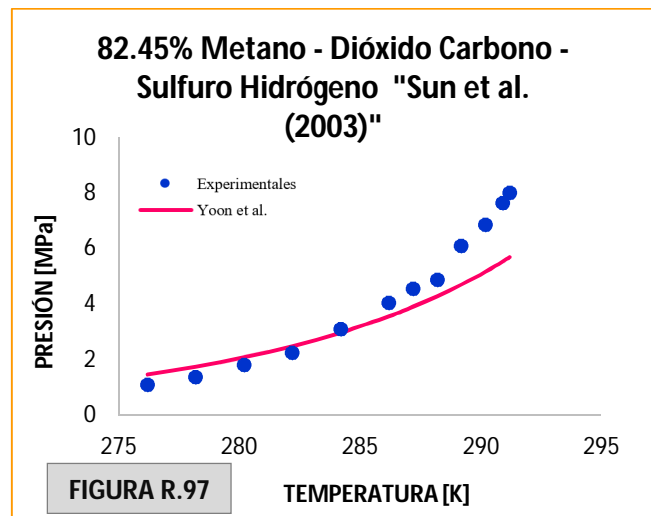
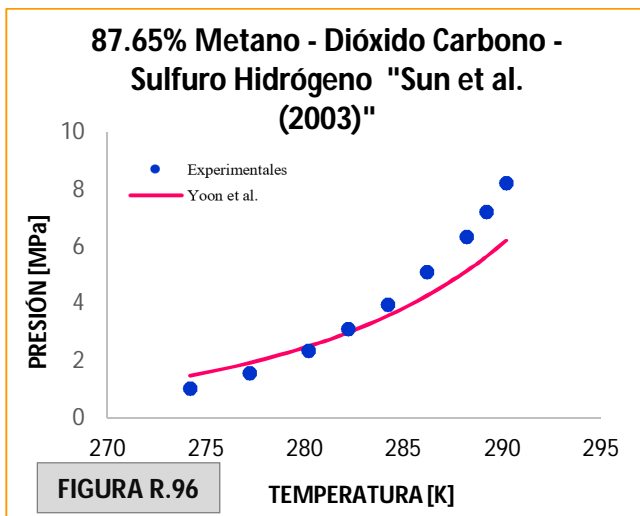


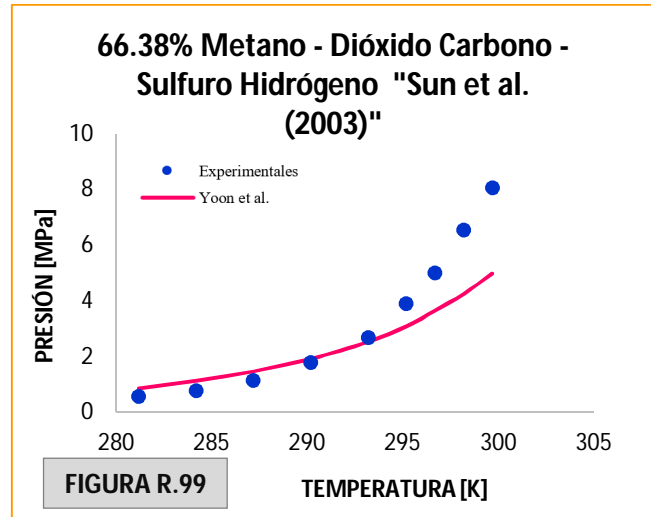
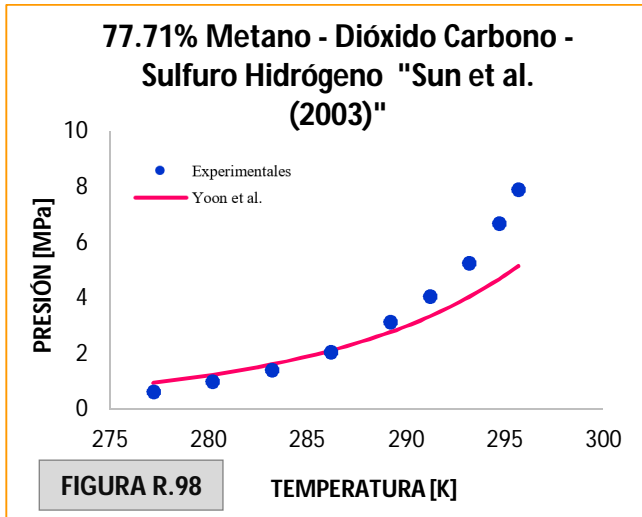
MEZCLAS TERNARIAS

➤ Metano – Propano – nButano



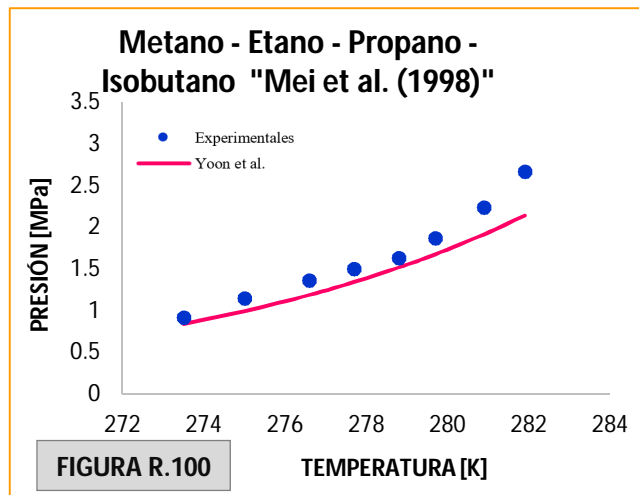
➤ Metano – Dióxido de Carbono – Sulfuro de Hidrógeno



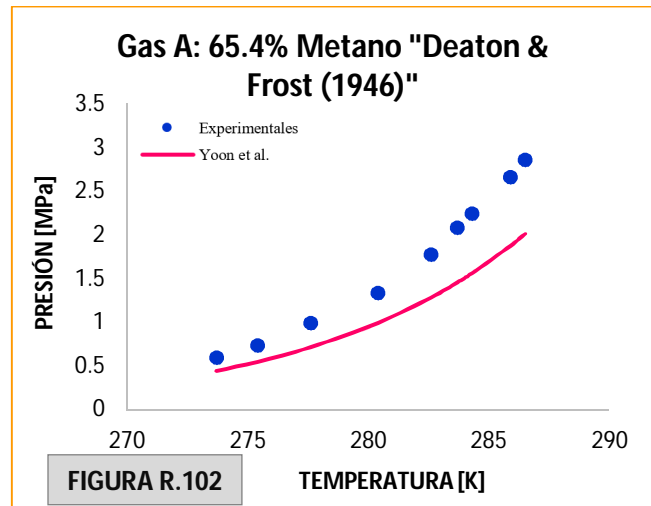
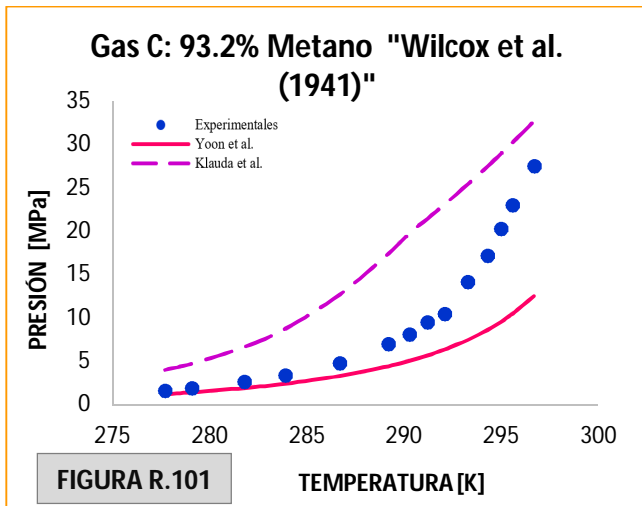


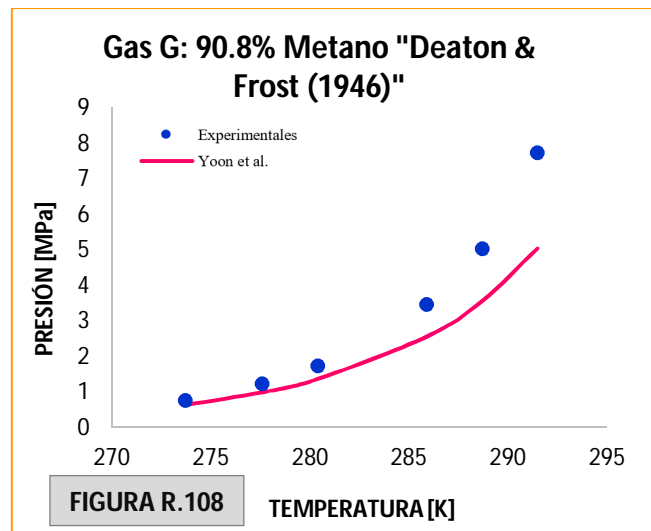
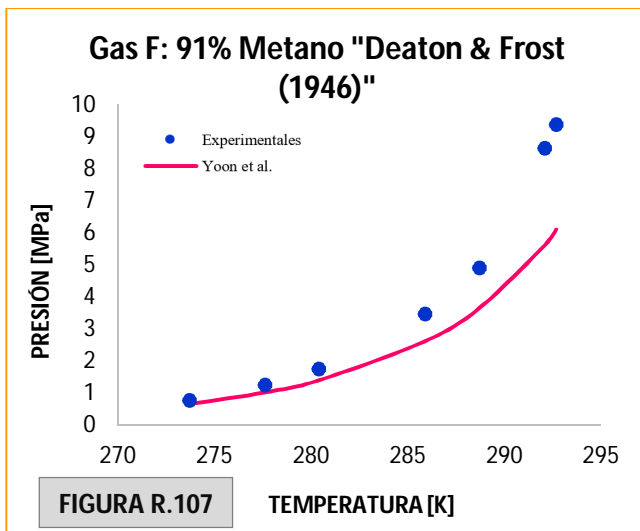
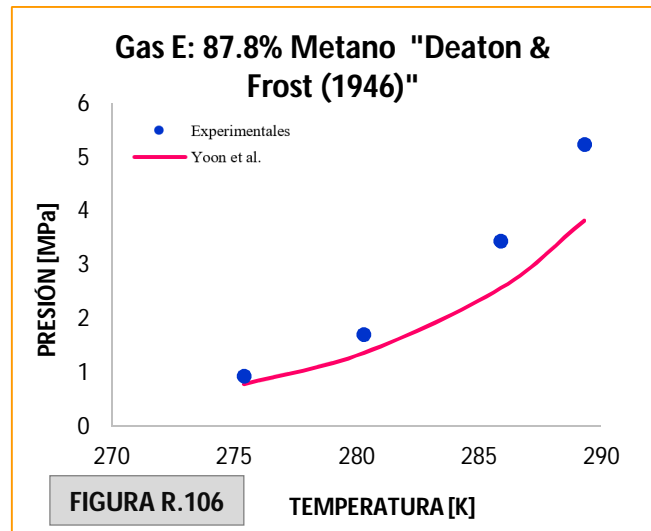
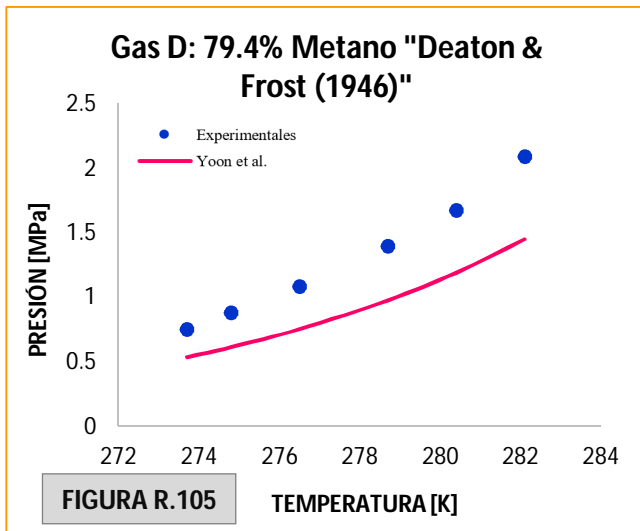
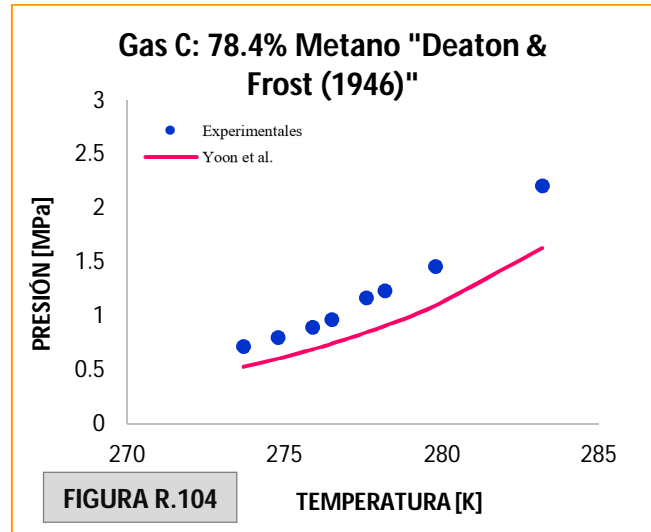
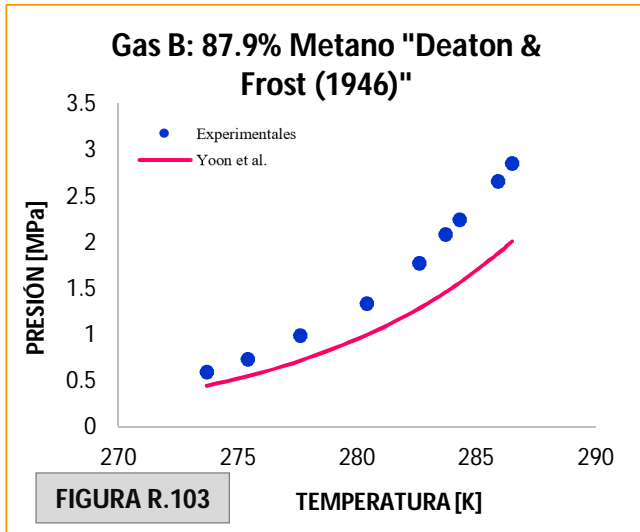
MEZCLAS MULTICOMPONENTES

- Metano – Etano – Propano – Isobutano

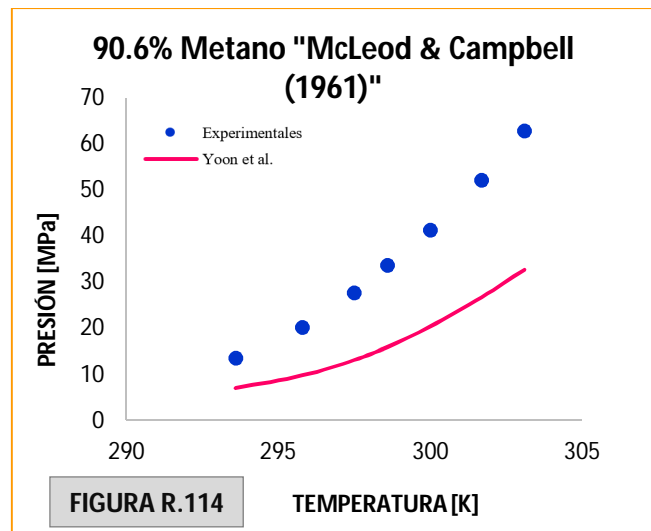
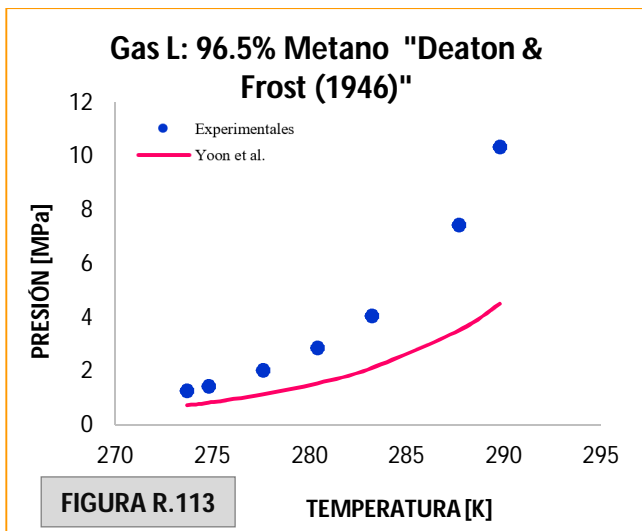
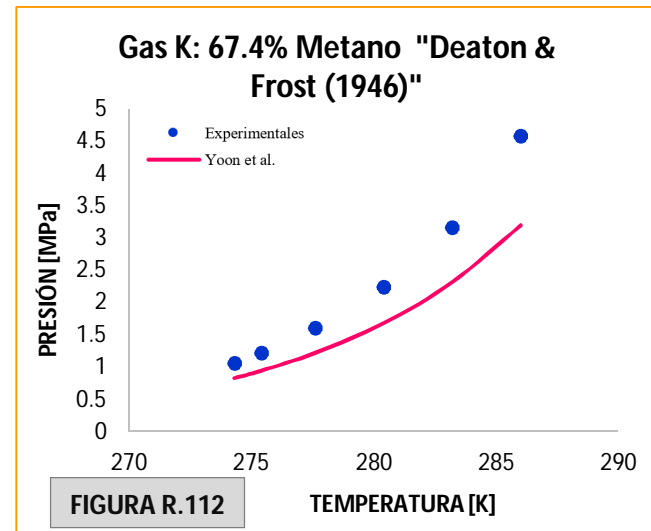
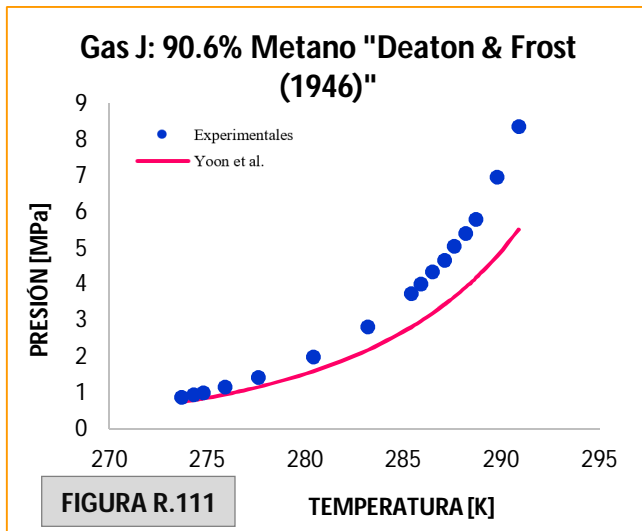
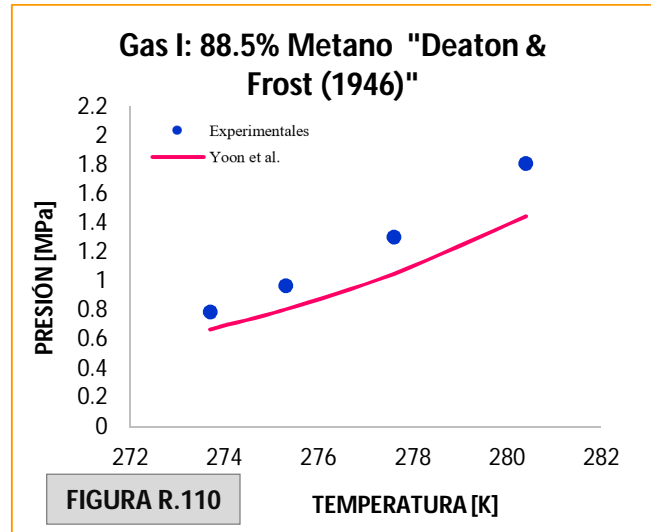
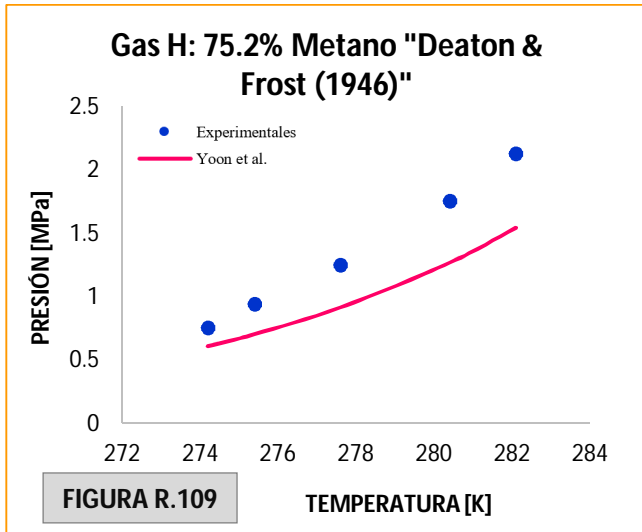


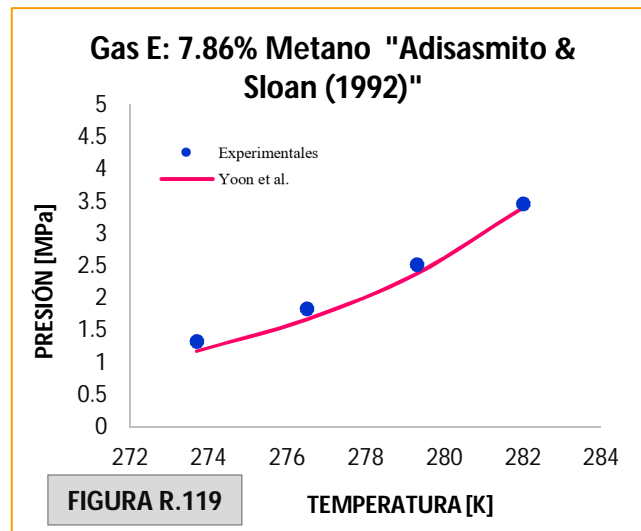
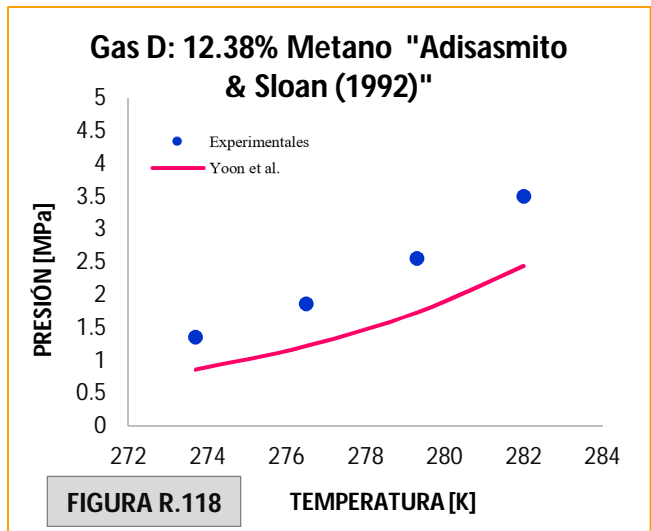
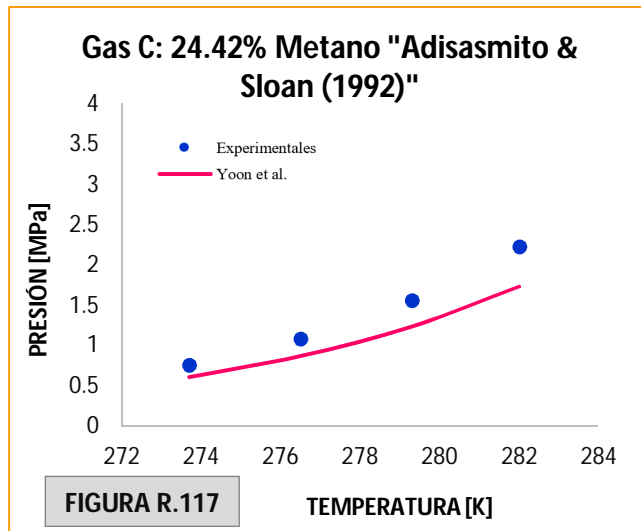
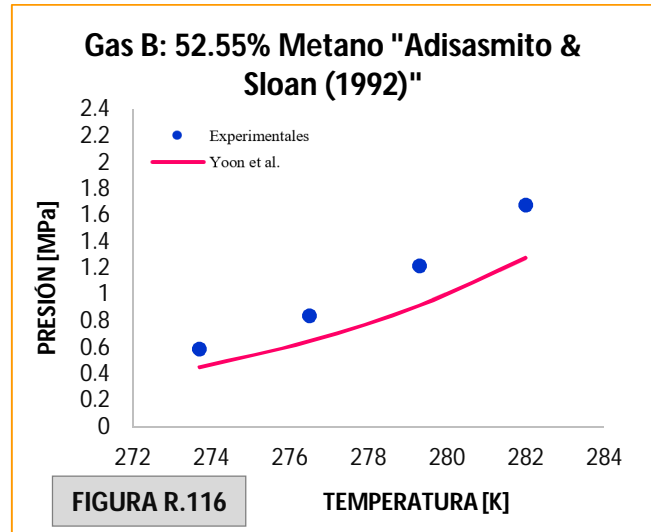
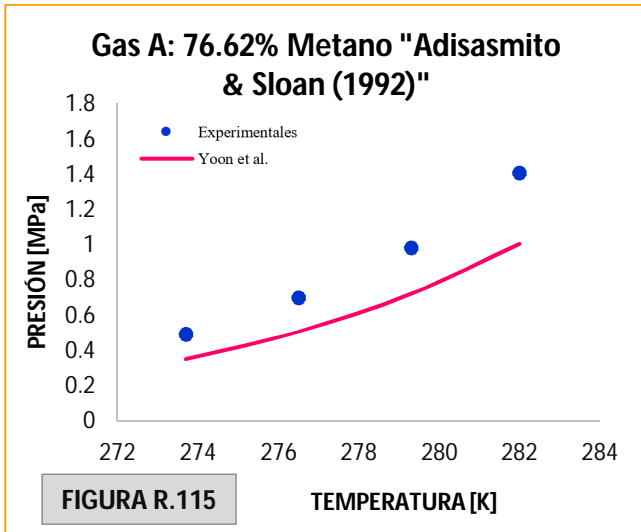
- Gas Natural





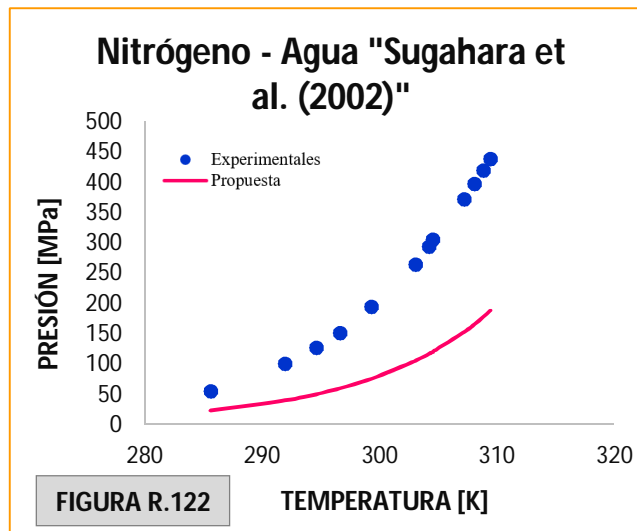
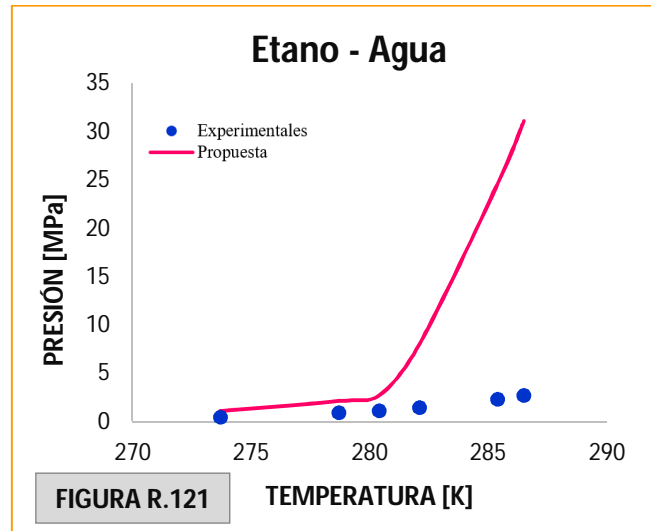
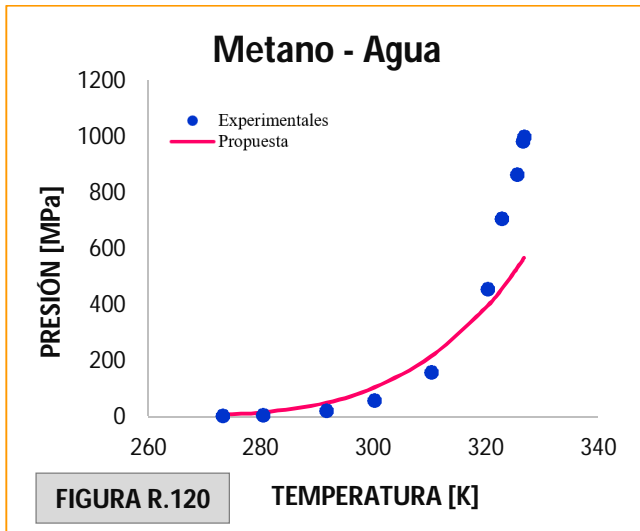




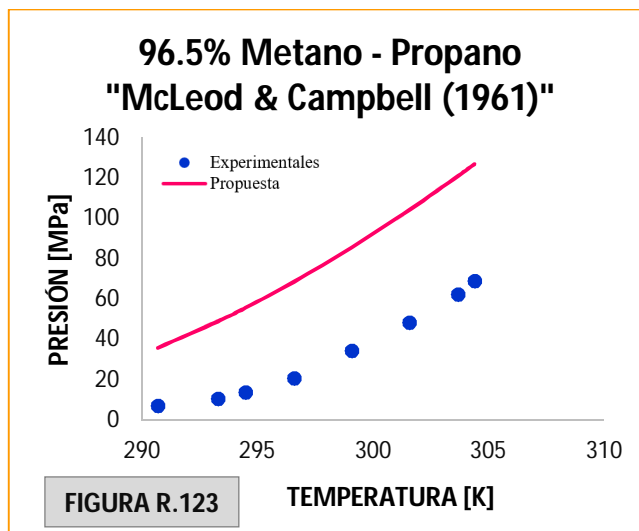


### MODELO PROPUESTO

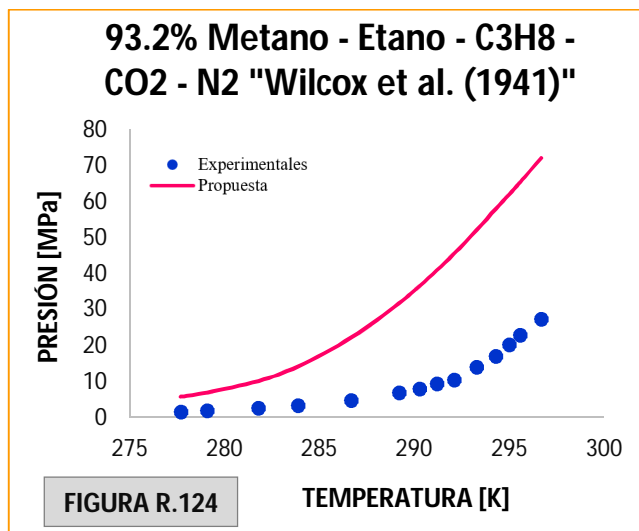
#### ➤ COMPONENTES PUROS



➤ MEZCLAS BIANARIAS



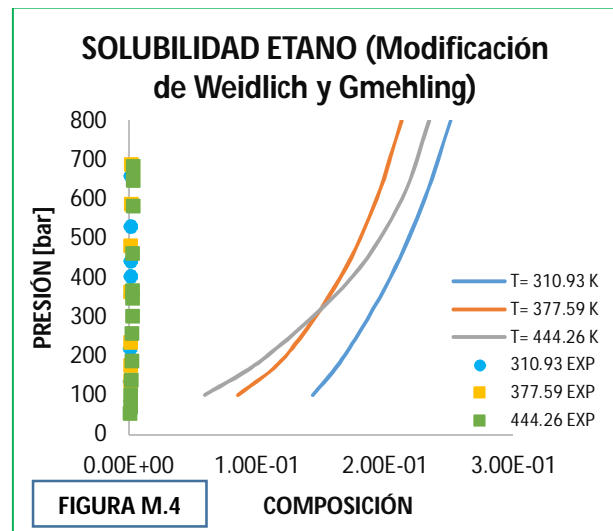
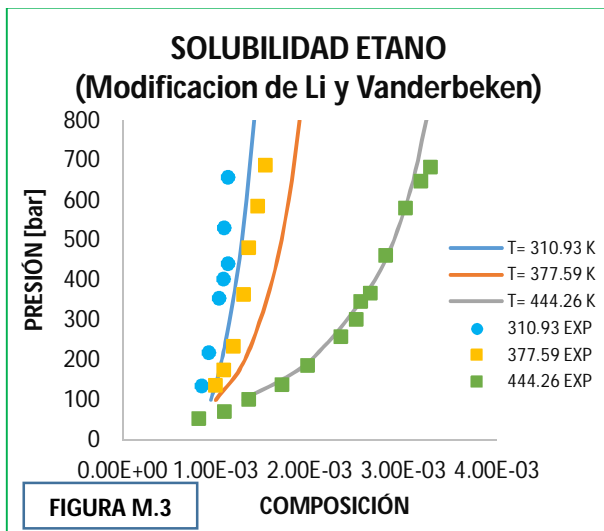
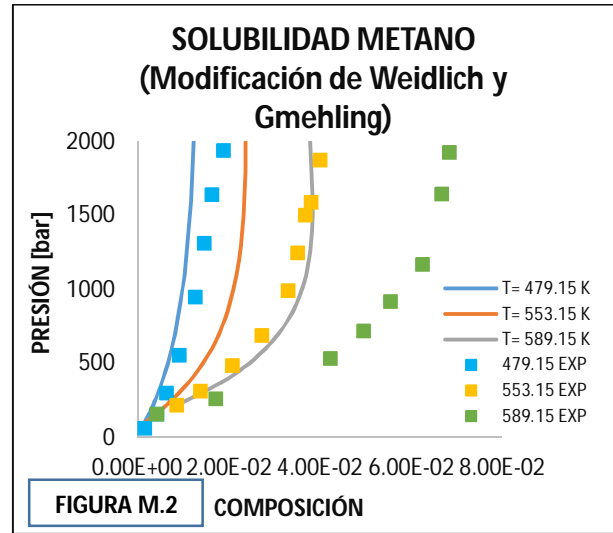
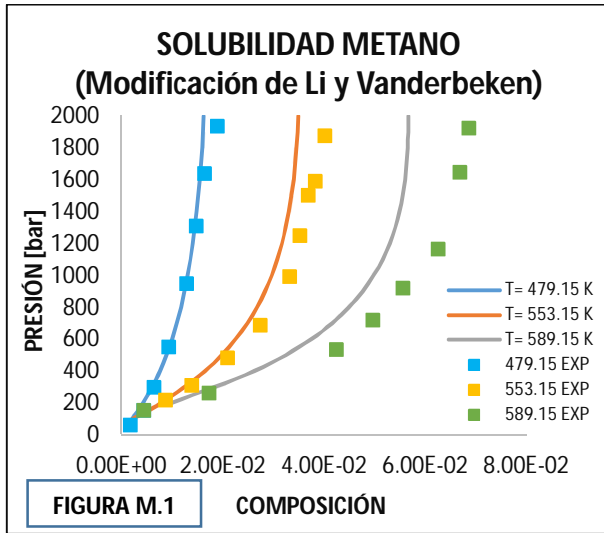
➤ MEZCLAS MULTICOMPONENTE

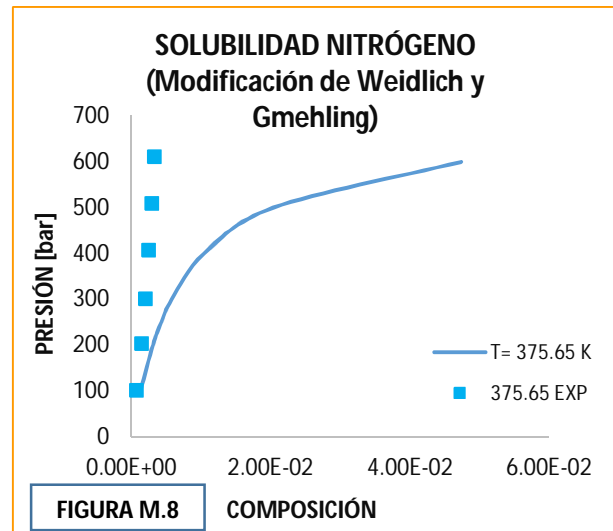
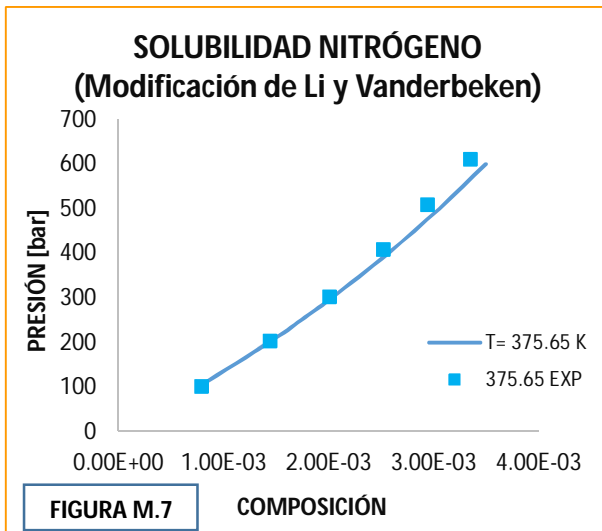
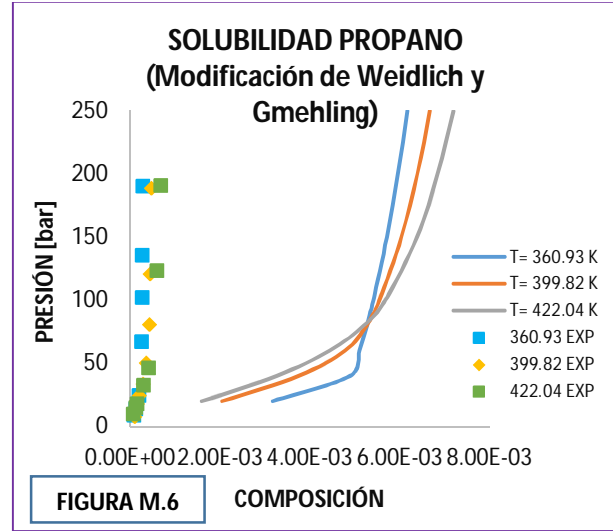
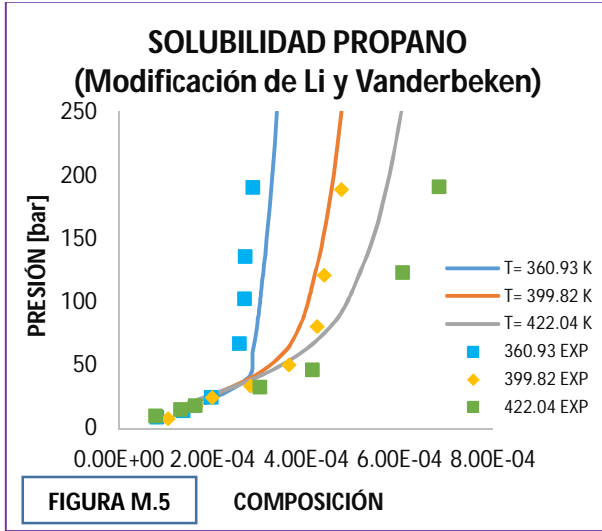


• **METODOLOGÍA**

Aunque la ecuación PSRK es un modelo exitoso para describir las fases fluidas de hidrocarburos, no produce buenos resultados para predecir las solubilidades de sistemas alcano – agua a altas presiones y temperaturas [74].

Es por ello que se intentó solucionar esa limitante en la ecuación PSRK incorporando la modificación hecha por Jiding Li e Isabelle Vanderbeken [68], en el modelo de contribución de grupos UNIFAC, así como sus nuevos parámetros reportados. Con el fin de determinar la validez de la modificación en el modelo de UNIFAC, se realizó una comparación de solubilidades experimentales de algunos hidrocarburos gaseosos a condiciones de alta presión y temperatura respecto de los valores estimados mediante el modelo de UNIFAC y parámetros de Ulrich Weidlich y Jürgen Gmehling.





Una vez que se verificó la validez de la propuesta hecha sobre los nuevos grupos, parámetros y ecuación para el término combinatorio en el modelo de UNIFAC por Jiding Li e Isabelle Vanderbeken, surge el inconveniente de no poder calcular los coeficientes de actividad para sistemas multicomponente, debido a que en su propuesta no se brindan parámetros sobre las interacciones existentes entre los mismos hidrocarburos, es por ello que también se ocupan los parámetros y propuesta de Ulrich Weidlich y Jürgen Gmehling, para describir únicamente las interacciones existentes entre los hidrocarburos o huéspedes en los casos de hidratos multihuésped.

Dada la complejidad numérica en la resolución de problemas para estimar las condiciones de formación incipiente de hidratos de gas, resulta no solo conveniente sino necesario el hacer uso de una herramienta computacional. Hoy en día es muy amplia la variedad de herramientas computacionales orientadas a la evaluación de algoritmos y modelos matemáticos para la representación de procesos de la realidad; dentro de las alternativas se encuentran los lenguajes de programación tipo interactivo, como Mathematica, Matlab, Maple, etc., en los que se pueden producir gráficos y soportar programación de alto nivel, también se encuentran los lenguajes de programación denominados tradicionales como por ejemplo el lenguaje C, C++, Java, Fortran, etc., que pueden resultar más adecuados para la computación científica y de ingeniería.

En general, la velocidad de ejecución de los lenguajes de programación interactivos es más lenta que la de los tradicionales, debido a la necesidad de utilizar como infraestructura un intérprete y no un compilador. Por lo que resultó más conveniente ocupar un lenguaje tradicional, en este caso la elección fue ocupar el lenguaje FORTRAN (FORmula TRANslation), el cual fue desarrollado por IBM a finales de 1953, pero disponible hacia 1955 en la maquina IBM – 704.

En 1977 aparece en el mercado el denominado FORTRAN 77, sin embargo esta versión no contenía determinadas características ya existentes en ese tiempo en otros lenguajes de programación, por lo que en el año de 1991 aparece Fortran 90, algunas versiones subsiguientes son Fortran 95, 2003 y 2008, actualmente se trabaja en la versión Fortran 2015.

Dentro de las cuestiones más importantes al elaborar un programa que permita la construcción de envolventes de fases para sistemas que forman hidratos a partir de modelos termodinámicos, es el entendimiento del sistema físico a simular, y en este caso resulta ventajoso asociarlo con la forma en que se determinan experimentalmente puntos de formación incipiente.

Es clara la importancia del agua en la formación de un hidrato, al recordar que sin la presencia de agua no puede generarse un hidrato; a grandes rasgos, para la determinación experimental de un punto de formación incipiente se requiere una mezcla de gases (en caso de sistemas de hidratos multihuésped) y una cámara con una cierta cantidad de agua, normalmente líquida, a la que se le inyecta la mezcla de gases.

Resulta casi intuitivo el pensar que al tener mezclas de gases diferentes tanto en número como sus tipos de constituyentes, las envolventes de cada sistema serán diferentes. De forma similar es de simple aprehensión el hecho de que la cantidad de la mezcla de gases inyectada no modifica en absoluto la envolvente del sistema a analizar, siempre y cuando no se viole alguna de las reglas en la formación de hidratos.

Por lo que puede decirse que las cantidades de la mezcla de gases o de agua ocupadas (suficientes, pero no demasiadas) no tienen un impacto sobre la estructura ni sobre las condiciones de formación en hidratos. Siendo únicamente imprescindible en la determinación de cualquier envolvente de fases, el documentar la composición presente en la mezcla de gases a analizar, con el fin de poder reproducir el experimento.

Para el caso de las reproducciones matemáticas el papel del agua es una cuestión que provoca incertidumbre, ya que aunque físicamente siempre se encuentra presente en el proceso de formación del hidrato, hay ocasiones en las que no resulta inmediatamente clara su participación en los cálculos.

La primera de las ocasiones es precisamente al inicio del algoritmo de cálculo, ya que de forma numérica, se debe proporcionar una composición del agua de forma global, sin embargo al recordar lo anteriormente mencionado sobre la no trascendencia de la cantidad del agua presente en el sistema, resulta inmediato el proponer alguna cantidad razonable de agua presente, sabiendo que esta adición modifica las proporciones originales de los constituyentes de la mezcla de gases.

Una de las suposiciones hechas al adicionar el agua en el sistema de análisis es el que las proporciones originales entre los constituyentes de la mezcla de gases se conserva, (sabiendo que cada constituyente de la mezcla de gases posee una solubilidad diferente) para lo cual propusimos la siguiente expresión para modificar las composiciones de los constituyentes de la mezcla de gases en forma proporcional ante cualquier adición de agua propuesta:

$$Z_{i,nueva} = Z_{i,original} (1 - Z_{agua propuesta})$$

Una vez que se definieron los algoritmos de resolución, se adoptó una estructura de programación modular, la cual tiene como ventaja principal el poder detectar errores de programación con mayor facilidad y la capacidad de poder reutilizar en problemáticas de naturaleza similar los módulos dentro de otros programas de estructura análoga.

Como se puede apreciar de los algoritmos presentados para la resolución de puntos incipientes tanto en el modelo de Klauda et al., como en el de Yoon et al., existe más de un ciclo de iteración por lo que otro aspecto a considerar fue el determinar o hallar el método numérico a emplear; los métodos sometidos a análisis de desempeño a través de su programación e implementación fueron el método de Newton – Raphson, el método de Von Mises, el método de la Secante y el método de Müller. Siendo el de mayor éxito el método de la Secante y en algunos casos para sistemas multicomponente el método de Müller.

Dentro de las adecuaciones hechas a los modelos de Klauda et al. y Yoon et al., es de consideración señalar que en el caso del modelo de Klauda, la fugacidad del agua en fase hidrato es dependiente de la presión de vapor del hidrato, la cual es dependiente del número y tipo de huéspedes, sin embargo al ocupar las expresiones para su cálculo numérico, resultan estar incorrectamente escritas, debido a que las magnitudes numéricas resultantes no eran coherentes con los criterios de equilibrio a alcanzar, por lo que nunca se podía alcanzar la convergencia, y respaldando la mención anterior por cuestiones de fortuna se encontró el artículo de la referencia 70, por A. Martín y C. J. Peters, en el que se hace la mención sobre la forma correcta de calcular la presión de vapor en el artículo de Klauda para hidratos multihuésped.

Otro de los aspectos a mencionar, y como resultado de la revisión del artículo de A. Martín y C. J. Peters, son las similitudes conceptuales entre ese modelo y el de Klauda, siendo una de ellas la ocupación de una expresión para la descripción del volumen molar del hielo ante cambios no sólo de temperatura como la ocupada en el modelo de Klauda, sino que también contempla cambios en la presión, lo cual resulta más atractivo su empleo debido a una mejora en la descripción física.

Un último aspecto de mención en cuanto al modelo de Klauda, resulta de la forma de calcular la presión de vapor de hidratos multihuésped, ya que se menciona que la evaluación debe realizarse considerando una base libre de agua, es decir, el agua aunque no deja de estar presente físicamente, su presencia no figura en la contribución de la presión de vapor del hidrato, por lo que en este caso, se presenta la situación inversa al del inicio del algoritmo que es el retirar la cantidad de agua presente en la fase hidrato, conservando las proporciones de los huéspedes, para lo que se propuso la siguiente expresión para obtener las nuevas composiciones de los huéspedes en fase hidrato, pero en una base libre de agua:

$$Z_{i, \text{en una base libre de agua}} = \frac{Z_{i, \text{en fase hidrato}}}{(1 - Z_{\text{agua en fase hidrato}})}$$

En el caso del modelo de Yoon, se hace una propuesta para la descripción del volumen molar de la cavidad vacía del hidrato si se pretende mejorar la estimación de puntos incipientes, sin embargo al verificar la validez de su expresión propuesta, se encontró que en la gran mayoría de los casos, su uso impedía lograr la convergencia del algoritmo, por lo que se optó en utilizar las ecuaciones análogas para describir el volumen molar de las cavidades vacías ante cambios de temperatura y presión encontradas en el artículo de A. Martín y C. J. Peters.



## • DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al observar el desempeño, tanto del modelo de Yoon J. H. et al., como el mostrado por el modelo de Klauda J. B. et al., se puede apreciar que ninguno tiene la capacidad de estimar puntos de formación incipiente de hidratos con una magnífica proximidad a los puntos de formación experimentales, en sistemas multicomponente o en los de un solo huésped, dentro de todas las condiciones de existencia de cada sistema (presión y temperatura).

Los valores estimados de las presiones de equilibrio para el hidrato de metano son similares tanto con el modelo de Yoon J. H. et al., como con el de Klauda J. B. et al., una desviación considerable respecto de los valores experimentales se presenta en ambos modelos a partir de presiones mayores a los 50 MPa (Figuras R.1 – R.5).

Para el hidrato de etano, el intervalo de puntos experimentales no supera los 3.5 MPa, sin embargo las desviaciones de los modelos de equilibrio son importantes desde los 2 MPa; el modelo de Yoon J. H. et al., conserva la forma funcional que exhibe la curva de coexistencia experimental, mientras que el modelo de Klauda J. B. et al., no lo hace, a pesar de que sus valores estimados se encuentran dentro del intervalo de valores experimentales (Figuras R.6 – R.9).

En el hidrato de propano, el modelo de Klauda J. B. et al., en todos los sistemas analizados brinda valores de presiones de equilibrio alejadas considerablemente del intervalo en el que se encuentran los valores experimentales, mientras que el modelo de Yoon J. H. et al., conserva la tendencia de la curva de coexistencia experimental, siendo las diferencias de valores experimentales y estimadas aceptables (Figuras R.10 – R.13).

Para el hidrato de nitrógeno, el desempeño del modelo de Yoon J. H. et al., es excelente a lo largo de todo el rango de temperaturas experimentales, mientras que el del modelo de Klauda J. B. et al., no es favorable para ningún punto dentro del intervalo de temperaturas experimentales (Figuras R.14 – R.15).

En cuanto a los hidratos de dióxido de carbono, el modelo de Yoon J. H. et al., brinda resultados próximos a los experimentales, mientras que las presiones estimadas por modelo de Klauda J. B. et al., se encuentran dentro de los intervalos de los valores experimentales, la forma funcional de la curva de coexistencia no es parecida a la experimental (Figuras R.16 – R.17).

En los sistemas de sulfuro de hidrógeno (Figuras R.18 – R.19) e Isobutano (Figuras R.20 – R.21), el desempeño del modelo de Yoon J. H. et al., es satisfactorio, sin embargo no hay resultados presentados para el modelo de Klauda J. B. et al., debido a la ausencia de parámetros para estas moléculas.

Para los sistemas constituidos por metano y etano, el modelo de Yoon J. H. et al., es satisfactorio cuando la concentración de metano es superior a la de etano, mientras que en el modelo de Klauda J. B. et al., concuerda con la tendencia de las curvas de coexistencia experimentales, pero las desviaciones son mayores que las del modelo de Yoon J. H. et al., en todos los sistemas (Figuras R.22 – R.30).

Cuando se analizan los sistemas metano – propano, existen grandes desviaciones por parte del modelo de Yoon J. H. et al., a partir de presiones de 10 MPa, y aunque el modelo de Klauda J. B. et al., brinda valores más próximos a los experimentales que los que brinda el modelo de Yoon J. H. et al., la forma funcional de la curva de coexistencia estimada no es similar a la experimental (Figuras R.31 – R.39).

En los sistemas metano-nitrógeno, el modelo de Yoon J. H. et al., tiene gran éxito para la mayor parte de los sistemas, mientras que el modelo de Klauda J. B. et al., presenta buenos resultados para aquellos sistemas en los que en su mayoría está presente el metano (Figuras R.40 – R.46).

Un mejor desempeño se aprecia con el modelo de Yoon J. H. et al., en los sistemas metano – dióxido de carbono respecto del que tiene el modelo de Klauda J. B. et al., aunque los valores estimados de ambos modelos siempre se encuentran dentro de los intervalos de valores experimentales (Figuras R.47 – R.55).

El modelo de Yoon J. H. et al., genera estimados muy próximos para sistemas de metano – isobutano (Figuras R.56 – R.64), tanto en diferentes intervalos de temperatura, como en sistemas de diferentes proporciones de los compuestos, sin embargo cuando se trata de sistemas de metano – nbutano (Figuras R.65 – R.70) la tendencia que tienen las curvas de coexistencia estimadas es similar a las experimentales, aunque las presiones de equilibrio siempre son más pequeñas que las reportadas experimentalmente.

En los sistemas de etano – propano, el modelo de Yoon J. H. et al., logra reproducir de una forma más precisa las curvas de coexistencia que la forma en la que lo realiza el modelo de Klauda J. B. et al.; las desviaciones no tolerables por parte del modelo de Klauda J. B. et al., se presentan en sistemas en los que el etano se encuentra en mayor proporción (Figuras R.71 – R.80).

Para los sistemas de etano – dióxido de carbono, ambos modelos presentan tendencias similares en las curvas de coexistencia, sin embargo el modelo de Yoon J. H. et al., es más preciso (Figuras R.81 – R.82).

En cuanto a los sistemas de propano – dióxido de carbono, ambos modelos para la mayoría de los casos conservan la tendencia de las curvas de coexistencia respecto de las experimentales, así como las desviaciones en ambos modelos son similares, pero debe señalarse que el modelo de Yoon J. H. et al., siempre estima presiones inferiores a las experimentales, el modelo de Klauda J. B. et al., siempre estima presiones superiores a las experimentales (Figuras R.83 – R.85).

En los sistemas constituidos de isobutano y dióxido de carbono, reproducidos únicamente mediante el modelo de Yoon J. H. et al., se puede apreciar un excelente desempeño al ajustarse perfectamente a los valores de coexistencia experimentales (Figuras R.88 – R.90).

Un sistema que presentó problemas al momento de su reproducción fue el conformado por isobutano y nbutano, debido a que en la cuarta parte de los casos el programa no llegó a la convergencia, mientras en otra cuarta parte el valor de la presión de equilibrio se encuentra bastante distante del valor experimental.

Para los sistemas multicomponente, la tendencia de las curvas de coexistencia estimadas es similar a la que presentan las reportadas experimentalmente, sin embargo las desviaciones de consideración se presentan a partir de presiones de 5 MPa, y quedando siempre muy por debajo de los valores experimentales (Figuras R.100 – R.119).

Como un intento por mejorar la estimación de puntos de formación incipiente, se realizó una propuesta que incorpora aspectos tanto del modelo de Yoon J. H. et al., como del de Klauda J. B. et al. Ésta propuesta ocupa del modelo de Klauda J. B. et al., la forma de evaluar la constante de Langmuir justificando su uso debido a que se menciona que el enfoque de evaluación es mediante el uso de mecánica – cuántica, lo que le da la independencia del modelo termodinámico de hidratos a ser ocupado, y del modelo de Yoon J. H. et al., se ocupó la expresión para el cálculo de la fugacidad del agua en fase hidrato, la cual resulta atractiva ya que ocupa fases físicas reales del agua como fases de referencia.

Una vez desarrollado el programa y algoritmo que integra los aspectos mencionados de cada modelo, se determinaron algunas envolventes de sistemas que forman hidratos. Los resultados de esta propuesta de modelo de predicción tienen como virtud principal el brindar la forma funcional adecuada a las curvas de coexistencia que poseen los datos de equilibrio experimental (Ver Figuras R.115 – R.120), sin embargo la proximidad de este modelo propuesto no es mejor que la que brinda el modelo de Yoon J. H. et al., o incluso a la del modelo de Klauda J. B. et al. Una posible mejora en la estimación de los puntos de formación con este modelo propuesto, radicaría en hacer un reajuste de parámetros, de acuerdo a un robusto conjunto de datos de equilibrio experimentales.

Y aunque resultó desalentador el que nuestra propuesta no mejorara en absoluto la estimación de puntos incipientes, sí exhibe claramente la importancia del papel que tiene la constante de Langmuir en la estimación de envolventes. Por lo que surge la idea de saber si en lugar de ocupar el modelo de adsorción de Langmuir, si se ocupara algún otro modelo de adsorción, ¿habría alguna mejora en la estimación de puntos incipientes?.

El modelo de adsorción ocupado en el desarrollo del modelo de van der Waals – Platteeuw, el cual también es el que es ocupado en los modelos actuales, es el modelo de Langmuir, que aunque se reconoce que es el primer modelo de adsorción reportado, es el que más suposiciones presenta, por lo que surge la intriga, de hacer un intento por ocupar modelos que sean más próximos al proceso de adsorción visualizado por van der Waals – Platteeuw para el proceso de formación de hidratos, por ejemplo, Fowler y Guggenheim en 1939 propusieron un modelo de adsorción en el que se toma en cuenta la interacción entre las moléculas adsorbentes, y una variante de ese modelo que contempla que las moléculas adsorbidas tengan la libertad de moverse sobre la superficie del adsorbente, comúnmente conocido como adsorción móvil, y aún más interesante resulta la existencia del modelo que contempla tanto la adsorción móvil como la interacción. Suwanayen y Danner en 1980, proponen otro modelo de adsorción que introduce la no idealidad de la fase adsorbida al considerarla como una mezcla de adsorbato y vacíos o intersticios, lo que parece podría ser bien adaptado a los modelos de predicción de hidratos.

Sabiendo que el papel de cada teoría o modelo propuesto, es el ser una contribución y una herramienta, que nos brinda la posibilidad de describir y explicar, alguno o diversos fenómenos que en su conjunto, componen parcialmente nuestra realidad.

Resulta complicada la idea de imaginar alguna teoría que, sin tocar el ideal de poder describir y explicar completa y adecuadamente toda la realidad, pudiera al menos hacerlo excepcionalmente en un único aspecto, y esto probablemente sea debido a que no existen fenómenos completamente aislados.

La Historia muestra que siempre es posible mejorar la fidelidad de alguna teoría o modelo, mediante la consideración e incorporación de aspectos, ya sean sutiles o significativos. Lo anterior, es también aplicable a los modelos termodinámicos que permiten la estimación de condiciones de formación de hidratos, que se estudiaron en este trabajo.

Sin pretender que los siguientes aspectos a mencionar, cubran integra o siquiera parcialmente el camino que debiera seguirse para una posible mejora en la capacidad de predicción de los modelos de hidratos aquí estudiados, nos resulta sustancial el señalarlos, todos ellos visualizados en base a las aprehensiones obtenidas a partir del desarrollo de los algoritmos, así como de la generación de la herramienta computacional y los resultados que de esta obtuvimos.

En 1948, el ingeniero químico y Dr. en química austriaco Otto Redlich, junto con el químico y Dr. en ingeniería química chino Joseph Neng Shun Kwong, trabajaron en un proyecto para la compañía Shell, en el que desarrollaron la que comúnmente fue considerada hasta 1970, la mejor ecuación de estado de dos parámetros.

En su artículo *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*, señalan que siempre ha sido deseable, para propósitos prácticos, el contar con alguna representación de la relación entre la presión, el volumen y la temperatura, basada en dos o tres coeficientes individuales, sin embargo, una representación de este tipo satisface el teorema de estados correspondientes y por tanto no puede ser precisa.

A pesar de que en su trabajo, si hay justificaciones de la forma que presenta su ecuación de estado, ellos mencionan, que es esencialmente empírica, y que su justificación se apoya principalmente en el grado de aproximación obtenido a través de medios simples de comparación.

Desde la aparición de la ecuación de estado de Redlich – Kwong, existieron diversas nuevas ecuaciones de estado, e inclusive algunas modificaciones hechas sobre la misma ecuación de estado de Redlich – Kwong. Sin la intención de menospreciar todas esas contribuciones, y sobre todo, por el hecho de que en este trabajo la ecuación de estado ocupada es la ecuación SRK, será la única por ser considerada.

Para 1971, el ingeniero químico y petrolero, y Dr. en Ciencias italiano Giorgio Soave, presentó una modificación a la ecuación de estado de Redlich – Kwong, en la que se introdujo al factor acéntrico como un tercer parámetro, así como el considerar al coeficiente de atracción  $a$ , ser dependiente de la temperatura.

En su artículo *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, señala que la ecuación original de Redlich – Kwong:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T} v(v + b)}$$

Brinda un buen grado de precisión en el cálculo de propiedades térmicas y volumétricas de componentes puros y algunas mezclas, sin embargo su aplicación a cálculos de equilibrio líquido – vapor de sistemas multicomponente, usualmente brinda malos resultados.

Algunos investigadores atribuyeron estas deficiencias a la imperfección de las reglas de mezclado, lo que comúnmente puede mejorarse al introducir constantes de interacción binaria empíricas, pero la precisión con estas modificaciones no mejora cuando se calculan las presiones de vapor de sustancias puras, debido a que estas no están influenciadas por ninguna regla de mezclado, es por ello que Giorgio Soave optó por atribuir las deficiencias de la ecuación de Redlich – Kwong a la falta de dependencia de la temperatura en sus parámetros ajustables.

La suposición de su trabajo, es que una mejora en la reproducción de las condiciones de saturación de sustancias puras, conduce también a una mejora para mezclas, es decir, una buena concordancia entre las presiones de vapor experimentales y calculadas de componentes puros no puede también ser una condición suficiente para una buena adecuación en mezclas, pero si una necesaria.

Con estas modificaciones, la aplicación de la ecuación conocida comúnmente como ecuación SRK, se extiende de forma exitosa a cálculos de equilibrio líquido – vapor en sistemas multicomponente, para mezclas de sustancias no polares, con la excepción de aquellas con dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno y algunos compuestos polares. Estas imprecisiones, de acuerdo a Soave, podían corregirse al ajustar el parámetro dependiente de la temperatura.

De lo anterior cabe señalar que la base de la ecuación SRK, reside en algunas consideraciones empíricas, y que a pesar de que su uso no se limita al cálculo del equilibrio líquido – vapor, cada modificación o mejora, se enfocaba a ajustar sus predicciones respecto de sus correspondientes datos de equilibrio líquido – vapor experimentales.

Como se sabe, los modelos termodinámicos para la predicción de las condiciones de formación de hidratos de gas natural aquí estudiados, ocupan como un paso dentro de su algoritmo, el concepto de equilibrio líquido – vapor, que a su vez utiliza como herramienta central la ecuación de estado SRK, y como fue señalado por sus propios desarrolladores, no presenta un buen desempeño cuando se trata de mezclas que contengan dióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno, los cuales son componentes comúnmente encontrados en muchos tipos de gas natural, esperando lógicamente que al ocupar, tal como originalmente se presentó la ecuación SRK, para los cálculos de hidratos, existiesen considerables discrepancias respecto de sus valores reportados experimentalmente.

En 1983, el Dr. en ingeniería química Paul M. Mathias, junto con el Dr. Thomas W. Copeman, en su trabajo *Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept*, presentan una función de temperatura que tiene como propósito mejorar la descripción de componentes puros polares, incluida en el parámetro  $a$  de la ecuación de Peng – Robinson, sin embargo, como es mencionado por los autores, el desarrollo se realizó con la ecuación de Peng – Robinson, pero las contribuciones tienen una aplicabilidad general.

Para 1991, el ingeniero químico y Dr. en Química Inorgánica alemán Jürgen Gmehling, junto con el Dr. T. Holderbaum, tuvieron la idea de incorporar en un modelo, la función de temperatura propuesta por Paul M. Mathias y Thomas W. Copeman, pero como base, ocupar la ecuación de estado SRK, a esta idea la denominaron modelo PSRK.

Esta propuesta, también incluye la incorporación de las reglas de mezclado generadas por Michael J. Michelsen en 1990, las cuales tienen como suposición el que la energía de Gibbs de exceso calculada con un modelo de contribución de grupos funcionales, sea equivalente a la calculada a partir de una ecuación de estado, sin embargo, debido a que sus reglas de mezclado presentan limitantes matemáticas, se recurre a dos aproximaciones, una lineal y otra cuadrática que tienen como propósito extender sus rangos de aplicabilidad en cuanto a presión y temperatura se refiere, aunado al hecho de que cada aproximación cuenta con al menos un parámetro que es ajustable, en función del tipo de ecuación de estado empleada, así como del banco de datos experimentales y intervalos de temperatura y presión a los que se encuentren los datos.

Lo anterior también tiene una repercusión directa sobre las predicciones que el modelo PSRK haga sobre cálculos de equilibrio líquido – vapor, y que a su vez son ocupados como un paso referencia en la estimación de las condiciones de formación de hidratos.

El modelo PSRK, también toma en consideración la mejora de la descripción de la fase líquida, lo cual intenta, al incorporar el modelo de contribución de grupos UNIFAC. Dentro de las variantes existentes del modelo de UNIFAC, se encuentra la propuesta por el Dr. Jürgen Gmehling y la Dra. Ute Weidlich, realizada en 1987 y que cabe mencionar, cuenta con la pirámide de parámetros más extensa y por tanto, la variante del modelo UNIFAC más empleada hasta hoy en día.

El modelo UNIFAC, como cualquier modelo de contribución de grupos, tiene como ventaja práctica el poder describir el comportamiento de sistemas que estén formados por sustancias de las que inclusive no existan datos de equilibrio experimentales, sin embargo, el grado de precisión con el que se desea describir un sistema depende directamente del grado de las distinciones hechas sobre los grupos funcionales que componen las sustancias que se encuentran en la mezcla.

Como lo señalan algunos investigadores, el modelo UNIFAC, presenta problemas al describir sistemas alcano – agua y en sistemas en los que las diferencias de tamaño molecular entre los componentes sea considerable.

El primer inconveniente posiblemente es atribuido a la peculiar solubilidad que los hidrocarburos tienen en el agua, ya que de generalmente, a bajas presiones su solubilidad es muy pequeña y en ocasiones se asume despreciable, sin embargo ésta se incrementa considerablemente a altas presiones, lo cual es una posible razón por la que los parámetros de UNIFAC, ocupados en la propuesta de la Dra. Weidlich y el Dr. Gmehling, comúnmente determinados a presiones moderadas, no brindan una adecuada descripción de dichos sistemas en un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

En cuanto a la mala descripción de sistemas con especies que cuenten con grandes diferencias de tamaño molecular, posiblemente exista una relación con uno de los postulados de los modelos de contribución de grupos, la *aditividad*, la cual establece que las contribuciones en una mezcla, realizadas por un grupo funcional es independiente de la contribución hecha por otro grupo, es decir, la influencia de los grupos funcionales en alguna molécula, no se afecta en absoluto por la naturaleza de otros grupos. Al considerar este aspecto, parece no concordar con lo que realmente ocurre en sistemas multicomponente en los que si existen afectaciones por la incorporación o retiro de otro tipo de especie, molécula o específicamente, de las modificaciones en la cantidad relativa de cada grupo funcional en la mezcla.

Lo anterior puede visualizarse en aquellos sistemas con gran disparidad en tamaño molecular de sus constituyentes en los que se usualmente el modelo estima presiones de burbuja mayores de lo que los valores experimentales muestran.

Los problemas señalados pueden tener, una considerable repercusión en los sistemas en los que se forman hidratos, en principio debido a que las condiciones a las que se forman los hidratos son altas presiones, las cuales son las condiciones a las que las solubilidades de los alcanos son mal descritas por el modelo PSRK, aunado con la probable presencia de componentes con diferencias en tamaño molecular, en los que la descripción de dichos sistemas por el modelo tampoco es adecuada.

En 1959, se presentó el desarrollo del primer modelo fenomenológico para la predicción de las condiciones de formación de hidratos, realizado por van der Waals y Platteeuw, en el cual se aprecia que es necesario auxiliarse del enfoque de la termodinámica estadística, debido a que este enfoque si toma en consideración a las partículas e inclusive su tipo, de las que esté compuesta el sistema a analizar.

Como lo postula la mecánica estadística, el valor observado de una propiedad macroscópica corresponde al promedio en conjunto de la propiedad de cada uno de los subsistemas en los que se subdivide al sistema macroscópico, es decir, el valor observado también corresponde al estado de los subsistemas que tenga la mayor probabilidad de presentarse, dicha probabilidad se obtiene en base a la ley de distribución de Maxwell – Boltzmann, que a su vez es la que permite generar las denominadas funciones de partición, que por definición son el puente que nos da la posibilidad de calcular todas las propiedades termodinámicas.

Un primer punto a considerar respecto del desarrollo de las funciones de partición en base a la ley de distribución de Maxwell – Boltzmann, es que a las partículas que componen al ensamble, se les considera distinguibles, lo que en realidad no ocurre, visto desde el enfoque de la mecánica cuántica, es de ahí que se sugiere un desarrollo análogo al hecho por van der Waals y Platteeuw, pero en lugar de basarse en la distribución clásica de Boltzmann, se ocupara el enfoque de Einstein o el de Dirac, en los que no se considera a las partículas de un ensamble distinguibles.

Como se puede apreciar en la sección en la que se muestra como se obtiene la expresión que permite calcular el potencial químico del agua en fase hidrato, una de las suposiciones que capta la atención es en la que se relacionan a las funciones de partición canónica con la función de partición de partículas, teniendo como estado base, al estado de gas ideal, que siendo un modelo establecido a partir de diversas suposiciones y simplificaciones, tenga un buen grado de confiabilidad al ser ocupado como herramienta en la resolución de problemas prácticos.

Aunque algunos investigadores han tratado dar una corrección a esta observación al sustituir en la expresión con la que se calcula el potencial químico del agua en la fase hidrato, a la presión de disociación del sistema por la fugacidad, sin embargo esto es cuestionable ya que la misma forma de esta expresión, es probable que cambie cuando en su desarrollo se ocupe en lugar del modelo del gas ideal, algún modelo más próximo al de los gases reales. Esta sugerencia podría tener una influencia en la estimación del potencial químico del agua en fase hidrato, lo que inevitablemente se refleja en el valor de la presión de equilibrio.

Los primeros investigadores en cuestionarse por la función potencial más adecuada para calcular las presiones de disociación de hidratos, fueron Oktay Sinanoglu y V. McKoy en 1963, en su trabajo *Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates*, donde su objetivo era esclarecer el desempeño de la función potencial de Lennard – Jones y el de la función potencial de Kihara en el cálculo de presiones de equilibrio. Ellos determinaron que el potencial de Kihara describe de una forma más realista las interacciones entre los huéspedes y las moléculas de agua en las cavidades del hidrato, sin embargo como es señalado por John M. Prausnitz, un potencial más próximo al *verdadero*, se puede obtener analizando simultáneamente datos experimentales de varias propiedades, como el segundo coeficiente del virial, la viscosidad de la fase, la difusividad y la conductividad térmica. Y sabiendo que el generar una función potencial especialmente diseñada para describir el comportamiento de hidratos implica, la inversión de una gran cantidad de esfuerzo y recursos, podría también contemplarse en la ocupación de otras funciones potenciales, como la función potencial  $\exp - 6$  que está diseñada para moléculas no polares, o a la función potencial de Stockmayer, en la que, entre otras cuestiones, considera la importancia de la orientación de cargas de las moléculas.

Una posible razón de la falta de precisión en la estimación de las presiones de equilibrio en el modelo de Klauda J. B. et al, es que la ecuación que presenta para el cálculo de la fugacidad del agua en fase hidrato ocupa como estado de referencia a la cavidad del hidrato vacía, siendo esto no fuera de lo convencional, puede tener como repercusión el hecho de que hay propiedades que se calculan para dicho estado de referencia, sin embargo al no ser un estado físicamente real, resulta complicado el poder generar expresiones que puedan *modelar* algo imaginario, y que estas expresiones en conjunto con el modelo general brinden valores congruentes.

Otra de las consideraciones posibles sobre el desempeño de los modelos termodinámicos de hidratos, es la base de datos con la que los parámetros de tanto el modelo de Yoon J. H. et al., como el modelo de Klauda J. B. et al. han sido ajustados, es decir, una base de datos más robusta, que cubra un mayor rango de presiones y temperaturas, y que tenga una mayor diversidad de sistemas, podría ser ocupada para regresionar los parámetros de ambos modelos, esto en un principio puede mejorar la proximidad que los estimados tengan respecto de los datos experimentales, sin embargo, como ha sido señalado, existen algunos inconvenientes que producen probablemente las imperfecciones y que se han ido *sumando* a lo largo del desarrollo de los modelos termodinámicos aquí estudiados.



## CONCLUSIONES

Si bien es cierto, que las operaciones en las que se producen, se transportan y son procesados el petróleo y el gas natural, tienen dentro de sus objetivos el aseguramiento de flujo, cada una de estas operaciones en las que exista presencia de agua, tendrá el riesgo asociado a la formación de hidratos a partir de los hidrocarburos más ligeros. Por tanto, comprender la naturaleza de los hidratos proporciona la capacidad de predecir las presiones y temperaturas mínimas a las que los hidratos sean estables, lo cual permite definir los límites termodinámicos a los que pueden llevarse a cabo las operaciones con seguridad, o en su defecto dar la posibilidad de tomar acciones que puedan prevenir su formación, y que su presencia desafortunadamente pueda provocar daños mayores en los equipos, o incluso, considerablemente más grave, una pérdida humana.

Frecuentemente, el desarrollar un novedoso modelo termodinámico para predecir las condiciones de equilibrio para hidratos de gas natural, a grosso modo, implica poder visualizar y comprender en una forma realmente considerable los fenómenos clave en el proceso de formación de un hidrato, y que a partir de ello puedan hacerse algunas analogías con fenómenos mayormente estudiados y comprendidos, y con los que ya se cuenta con sus respectivos modelos que los describan. Estos modelos matemáticos pueden ser trasladados y adaptados al proceso de formación de un hidrato, incluyendo probablemente factores de corrección o parámetros ajustables.

Por otro lado, el realizar una comparación de modelos termodinámicos para hidratos ya establecidos, no exige un grado de profundización y esfuerzo tal como el señalado, pero si requiere al menos intentar comprender el papel que tiene cada una de las herramientas de las que hacen uso.

El camino seguido para poder realizar la comparación de desempeño del modelo de Yoon J. H. et al., y el del modelo de Klauda J. B. et al., nos requirió retroceder hacia los fundamentos de la termodinámica clásica, así como descubrir que existe otra faceta de la misma termodinámica que es tan valiosa como su análogo clásico, y que muy probablemente no pudiese ser posible, enfrentarse al problema de poder predecir las condiciones mínimas de estabilidad de hidratos de gas natural, sin disponer de ambos enfoques.

Éste trabajo inicia con un panorama de los hidratos de gas natural, en principio en cuanto a sus propiedades físicas, perspectiva histórica, condiciones y proceso de formación, su problemática en los pozos de producción de crudo en instalaciones marinas y algunas formas en que se puede evitar su presencia.

Posteriormente, se desarrolló en una forma gradual la descripción de los temas de Termodinámica tanto en su enfoque clásico como estadístico, que nos sirvieron como guía en la comprensión de la naturaleza de los hidratos y que por tanto son ocupados en los modelos de equilibrio de hidratos.

Al llegar a comprender el uso de la Termodinámica como una herramienta conceptual y explicativa para el modelado del equilibrio físico de los hidratos de gas natural, se eligieron dos modelos de equilibrio actuales para ser empleados como una base en la generación de un programa computacional construido en el lenguaje Fortran, el cual nos permitió evaluar diversos sistemas de una forma mucho más rápida y que posiblemente no podrían ser evaluados en forma manual, lo que brinda la oportunidad de realizar modificaciones en parámetros o inclusive en los modelos visualizando si resultan exitosos o no de una forma casi inmediata.

Mediante el análisis de desempeño de los modelos de equilibrio de Yoon J. H. et al., y Klauda J. B. et al., se puede concluir que el modelo de Yoon J. H. et al., en la gran mayoría de los sistemas estima valores de presión de equilibrio más próximos a los valores experimentales por lo que resulta de mayor confiabilidad al ser ocupado como modelo base en un programa computacional para estimar condiciones de formación en sistemas de hidrocarburos ligeros – agua.

El mejor intento de representar nuestro camino recorrido, con las partes que a nuestra consideración son las más destacadas, se encuentran descritas hoja a hoja en éste trabajo, con la simple intención de poder brindar a manera de introducción, una pequeña mirada al fascinante mundo de los hidratos de gas natural, y que indirectamente se otorgue una concepción de lo inmenso e interesante que un solo tema puede llegar a ser.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### • Libros

- [1] Atkins P., De Paula J. (2006). *Physical Chemistry*. 8th. Edition. New York: Oxford University Press, Inc.
- [2] Balescu R. (1975). *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. United States of America: John Wiley & Sons.
- [3] Ball, D. W. (2004). *Fisicoquímica*. México. D. F.: International Thomson Editores.
- [4] Ben – Naim A. (1992). *Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists*. New York: Springer Science+Business Media.
- [5] Bergensen B. (2001). *Statistical Mechanics*. University of British Columbia, Department of Physics and Astronomy.
- [6] Bevan Ott, J., Boerio – Goates, J. (2000). *Chemical Thermodynamics: Advanced Applications*. Great Britain.: MPG Books Limited.
- [7] Burden R. L., Faires J. D. (2011). *Análisis Numérico*. México: Cengage Learning.
- [8] Carroll, J. (2014). *Natural Gas Hydrates, A guide for Engineers*. USA: Gulf Professional Publishing.
- [9] Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry*. United States of America.: Addison-Wesley Publishing Company.
- [10] Chandler D. (1987). *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. New York: Oxford University Press, Inc.
- [11] Chang, R. (2008). *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. México. D. F.: Mc Graw Hill/Interamericana Editores, S. A. de C.V.
- [12] Crastan, V. (2009). *Global Energy Economics and Climate Protection Report*. Alemania: Springer.
- [13] Demirel, Y. (2007). *Nonequilibrium Thermodynamics, Transport and Rate Process in Physical, Chemical and Biological Systems*. Amsterdam.: Elsevier Science & Technology Books.
- [14] Engel, T., Reid, P. (2006). *Química Física*. España.: Pearson Educación S. A.
- [15] García M. F. (2002). *Lenguaje de Programación Fortran 90*. Madrid: International Thomson Publishing.
- [16] Giavarini, C., Keith, H. (2011). *Gas Hydrates, Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. LONDON, NEW YORK: Springer Geophysics – Verlag.
- [17] Greiner W., Neise L., Stöcker H. (1997). *Classical Theoretical Physics: Thermodynamics and Statistical Mechanics*. New York: Springer – Verlag.
- [18] Guerasimov, Y., Dreving, V., et al. (1977). *Curso de Química Física*. Urss.: Editorial Mir.

- [19] Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A. (1964). Principios de los Procesos Químicos Parte II, Termodinámica. Madrid: Reverté, S. A.
- [20] Howell, J. R., Buckius, R. O. (1990). Principios de Termodinámica para Ingeniería. México. D. F.: Mc Graw Hill/Interamericana de México, S. A. de C.V.
- [21] International Energy Agency. (2015). Key World Energy Statistics. Francia: Chirat.
- [22] Klotz, I. M., Rosenberg, R. M. (2008). Chemical Thermodynamics Basic Concepts and Methods. United States of America.: John Wiley & Sons, Inc.
- [23] Kontogeorgis G. M., Folas G. K. (2010). Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., Publications.
- [24] Koretsky, M. D. (2013). Engineering and Chemical Thermodynamics. United States of America.: John Wiley & Sons, Inc.
- [25] Kuhn, H., Försterling, H-D., Waldeck, D. H. (2012). Principios de Fisicoquímica. México.: Cengage Learning.
- [26] Laidler, K. J., Meiser, J. H. (2011). Fisicoquímica. México. D. F.: Grupo Editorial Patria.
- [27] Lue, L. (2009). Chemical Thermodynamics.: Book Boon.
- [28] Luthe R., Olivera A., Schutz F. (1980). Métodos Numéricos. México: Limusa.
- [29] Maron, S. H., Lando, J. B. (1978). Fisicoquímica Fundamental. México. D. F.: Limusa, S. A.
- [30] Max, M. D. (2003). Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [31] McCoy B. M. (2010). Advanced Statistical Mechanics. New York: Oxford University Press, Inc.
- [32] McQuarrie D. A. (1973). Statistical Mechanics. New York: Harper & Row Publishers
- [33] Mokhatab, S., Poe W. A., Mak J. Y. (2015) Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practice. 3rd. Edition. Reino Unido: Elsevier.
- [34] Mortimer R. G. (2008). Physical Chemistry. 3rd. Edition. Canadá: Academic Press, Elsevier.
- [35] Nieves A., Domínguez F. C. (2006). Métodos Numéricos Aplicados a la Ingeniería. México: Cecsca.
- [36] Pedersen, K. S., Christensen, P. L. (2007). Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. United States of America: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [37] Prausnitz, J. M., Anderson, T. F., Grens, E. A. (1980). Computer Calculations for multicomponent Vapor – Liquid and Liquid – Liquid Equilibria. United States of America.: Prentice-Hall, Inc.
- [38] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Gomes de Azevedo, E. (2000). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Madrid España: Prentice Hall Iberia.

- [39] Rojey, A., Jaffret, C., Carnot – Gandolphe S., et al. (1994). Natural Gas: Production Processing Transport. París: Publicaciones Instituto Francés del Petróleo.
- [40] Rudzinski W., Steele W. A., Zgrablich G. (1997). Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces. Vol. 104. The Netherlands: Elsevier Science B.V.
- [41] Sloan E. D., Koh C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd. Edition. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [42] Sloan, D., Koh, C., et al. (2011). Natural gas Hydrates in Flow Assurance. United States of America: Elsevier.
- [43] Smith, E. B. (2002). Basic Chemical Thermodynamics. Singapore: Imperial College Press.
- [44] Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M. (2007). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. China.: Mc Graw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.
- [45] Suzuki M. (1990). Adsorption Engineering. Japón: Elsevier Science Publishers B. V.
- [46] Taylor C. E., Kwan J. T. (2004). Advances in the Study of Gas Hydrates. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [47] Van Wylen G. J., Sonntag R. E. (1972). Fundamentos de Termodinámica. México: Limusa Wiley, S. A.
- [48] Vehkamäki, H. (2006). Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems. Germany.: Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
- [49] Walas, S. M. (1985). Phase Equilibria in Chemical Engineering. United States of America: Butterworth Publishers.
- [50] Wood, S. E., Battino, R. (2004). Thermodynamics of Chemical Systems. United States of America.: Cambridge University Press.
- [51] Ye, Y., Liu C. (2013). Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications. Berlin Heidelberg: Springer Geophysics – Verlag.

- **Artículos**

- [52] Cole W. E., Goodwin S. P. (1990). Flash Calculations for Gas Hydrates: A Rigorous Approach. Chemical Engineering Science 45(3): 569 – 573.
- [53] Dahl S., Fredenslund A., Rasmussen P. (1991). The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor – Liquid Equilibria at Low and High Pressures. Industrial Engineering Chemical Research 30(1): 1936 – 1945.
- [54] Dahl S., Michelsen M. L. (1990). High – Pressure Vapor – Liquid Equilibrium with a UNIFAC – Based Equation of State. AIChE Journal 36(1): 1829 – 1836.

- [55] Fischer K., Gmehling J. (1996). Further Development, Status and Results of the PSRK Method for the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria and Gas Solubilities. *Fluid Phase Equilibria* 121(1): 185 – 206.
- [56] Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M. (1975). Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal* 21(6): 1086 – 1099.
- [57] Fredenslund A., Rasmussen P., Larsen B. L. (1987). A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Industrial Engineering Chemical Research* 26(1): 2274 – 2286.
- [58] Fredenslund A., Rasmussen P., Tzouvaras N., et al. (1989). Prediction of Gas Solubility and Vapor – Liquid Equilibria by Group Contribution. *Fluid Phase Equilibria* 47(1): 133 – 152.
- [59] Gmehling J. (1986). Group Contribution Methods for the Estimation of Activity Coefficients. *Fluid Phase Equilibria* 30(1): 119 – 133.
- [60] Gmehling J., Li J., Fischer K. (1997). Further Development of the PSRK Model for the prediction of Gas Solubilities and Vapor-Liquid-Equilibria at Low and High Pressures II. *Fluid Phase Equilibria* 141(1): 113 – 127.
- [61] Hammerschmidt E. G. (1934). Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial and Engineering Chemistry*. 26(8): 851 – 855.
- [62] Heidemann R. A. (1990). Combined Excess Free Energy Models and Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 56(1): 17 – 37.
- [63] Holderbaum T., Gmehling J. (1991). PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria* 70(1): 251 – 265.
- [64] Kihara T. (1953). Virial Coefficients and Models of Molecules in Gases. *Reviews of Modern Physics*. 25(4): 831 – 843.
- [65] Klauda J. B., Bandyopadhyay A. A. (2011). Gas Hydrate Structure and Pressure Predictions based on an Updated Fugacity – Based Model with the PSRK Equation of State. *Industrial Engineering Chemical Research* 50(1): 148 – 157.
- [66] Klauda J. B., Sandler S. I. (2000). A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. *Industrial Engineering Chemical Research* 39(1): 3377 – 3386.
- [67] Klauda J. B., Sandler S. I. (2003). Phase Behavior of Clathrate Hydrates: a Model for Single and Multiple Gas Component Hydrates. *Chemical Engineering Science* 58(1): 27 – 41.
- [68] Li J., Vanderbeken I., Ye S., et al. (1997). Prediction of the Solubility and Gas – Liquid Equilibria for Gas-Water and Light Hydrocarbon – Water Systems at High Temperatures and Pressures with a Group Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 131(1): 107 – 118.
- [69] Magee J. E., Wilding N. B. (2002). The Lennard-Jones-Devonshire cell model revisited. *Molecular Physics*. 100(10): 1641 – 1644.
- [70] Martín A., Peters C. J. (2009). New Thermodynamic Model of Equilibrium States of Gas Hydrates Considering Lattice Distortion. *Journal of Physical Chemistry* 113(1): 422 – 430.

- [71] McKoy V., Sinanoğlu O. (1963). Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. *The Journal of Chemical Physics*. 38(12): 2946 – 2956.
- [72] Michelsen M. L. (1990). A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 60(1): 47 – 58.
- [73] Michelsen M. L. (1990). A Modified Huron – Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 60(1): 213 – 219.
- [74] Michelsen M. L. (1990). Calculation of Hydrate Fugacities. *Chemical Engineering Science* 46(4): 1192 – 1193.
- [75] Mollerup J. (1986). A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Energy Models. *Fluid Phase Equilibria* 25(1): 323 – 327.
- [76] Munck J., Jorgensen S. S., Rasmussen P. (1988). Computations of the Formation of Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science* 43(10): 2661 – 2672.
- [77] Nagata I., Kobayashi R. (1966). Calculation of Dissociation Pressures of Gas Hydrates Using the Kihara Model. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 5(3): 344 – 348.
- [78] Ng H. J., Robinson D. B. (1976). The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon – Water Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 15(4): 293 – 298.
- [79] Parrish W. R., Prausnitz J. M. (1972). Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Industrial Engineering Chemical Process Des. Develop.* 11(1): 26 – 35.
- [80] Prausnitz J. M., Anderson F. E. (1986). Inhibition of Gas Hydrates by Methanol. *AIChE Journal* 32(8): 1321 – 1333.
- [81] Saito S., Marshall D. R., Kobayashi R. (1964). Hydrates at High Pressures: Part II. Application of statistical mechanics to the Study of the Hydrates of Methane, Argon, and Nitrogen. *AIChE Journal* 10(5): 734 – 740.
- [82] Sloan E. D., Long J. P. (1996). Hydrates in the ocean and evidence for the location of hydrate formation. *International Journal of Thermophysics*. 17(1): 1 – 13.
- [83] Tang Cui Ping, Dai Xing Xue, et al. (2010). Kinetic studies of gas hydrate formation with low – dosage hydrate inhibitors. *Science China Chemistry*. 53(1): 2622 – 2627.
- [84] Tochigi K., Kurihara K., Kojima K. (1990). Prediction of High – Pressure Vapor – Liquid Equilibria Using the Soave – Redlich – Kwong Group Contribution Method. *Industrial Engineering Chemical Research* 29(1): 2142 – 2149.
- [85] Van Der Waals H., Platteeuw J. C. (1959). Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.* 2(1): 1 – 57.
- [86] Vidal J. (1977). Mixing Rules and Excess Properties in Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 30(1): 787 – 791.
- [87] Vidal J., Huron M. J. (1979). New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour – Liquid Equilibria of Strongly Non – Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 3(1): 255 – 271.

[88] Weidlich U., Gmehling J. (1987). A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ . *Industrial Engineering Chemical Research* 26(1): 1372 – 1381.

[89] Yoon J. H., Chun M. K., Lee H. (2002). Generalized Model for Predicting Phase Behavior of Clathrate Hydrate. *AIChE Journal* 48(6): 1317 – 1330.

[90] Yoon J. H., Yamamoto Y., Komai T., et al. (2004). PRSK Method for Gas Hydrate Equilibria: I. Simple and Mixed Hydrates. *AIChE Journal* 50(1): 203 – 214.

- **Tesis**

[91] Alfaro López G. A. Influencia de los hidratos de gas en Operaciones de Exploración y Producción de pozos en aguas profundas. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Petrolero. UNAM. México. D.F. 2013.

[92] Ballard A. L. (2002). A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi – Phase Equilibria Program. Thesis of fulfillment the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Petroleum Refining Engineering. Colorado School of Mines.

[93] Darmawardana P. B. (1980). The Measurement of the Thermodynamic Parameters of the Hydrate Structure and the Application of Them in the Prediction of the Properties of Natural Gas Hydrate. Thesis of fulfillment the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Petroleum Refining Engineering. Colorado School of Mines.

[94] Galicia Andrés E. Modelado termodinámico de hidratos en el gas natural. Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química. UNAM. México. D.F. 2013.

[95] González Franco D., Osorio Díaz O. V. Evaluación petrolera y métodos de explotación de hidratos de metano, un recurso no convencional. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Petrolero. UNAM. México. D.F. 2013.

[96] Rubio Coronel J. Modelo matemático para predecir condiciones de formación de hidratos de gas natural. Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Petrolera. UNAM. México. D.F. 2002.

[97] Salas Munguía J. Estudio de la formación de depósitos de hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Petrolera y Gas Natural. UNAM. México. D.F. 2008.

- **Páginas de Internet**

[98] Enagas. (2016). Qué es el gas natural: Yacimientos y reservas mundiales. Recuperado de: URL <http://www.enagas.es/enagas/en/QuienesSomos/QueEsElGasNatural/YacimientosReservasMundiales>.



- [99] National Geographic. (2016). Where is Challenger Deep? National Geographic. Recuperado de: [https://www.google.com.mx/search?q=map+showing+the+depth+of+the+oceans&espv=2&biw=911&bih=399&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwix5szL1fPLAhVHRyYKHc9BChwQ\\_AUIBigB#imgrc=0-bUCDChcMFGjM%3A](https://www.google.com.mx/search?q=map+showing+the+depth+of+the+oceans&espv=2&biw=911&bih=399&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwix5szL1fPLAhVHRyYKHc9BChwQ_AUIBigB#imgrc=0-bUCDChcMFGjM%3A).
- [100] Quora. (2016). Why are onshore petroleum reserves almost always found near continental margins and never in the deep ocean?. Recuperado de: <https://www.quora.com/Why-are-onshore-petroleum-reserves-almost-always-found-near-continental-margins-and-never-in-the-deep-ocean>.
- [101] Real Academia Española. (2016). Real Academia Española. Recuperado de: URL <http://www.rae.es>.
- [102] Sisternes, A. (2013). Petróleo y gas natural: Nuevo mapa energético mundial. Recuperado de: <http://www.rankia.com/blog/materias-primas/1849032-petroleo-gas-natural-nuevo-mapa-energetico-mundial>.
- [103] U. S. Energy Information Administration. (2016). Independent Statistics & Analysis: U. S. Energy Information Administration. Recuperado de: <https://www.eia.gob>.
- [104] UNAM. (2016). Gas Natural: Caracterización. Recuperado de: <http://profesores.fi-b.unam.mx/13prof/Carpeta%20energ%EDA%20y%20ambiente/Gas%20Natural.pdf>.
- [105] WordReference. (2016). WordReference.com. Recuperado de: <http://www.wordreference.com>.

# **APÉNDICE A**

## **LISTA DE FIGURAS**

LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA I.1</b>	Suministro total de energía primaria mundial desde 1971 a 2013. Donde <i>Otros</i> , incluye geotérmica, solar, eólica, calor, etc. <i>Mtoe</i> es la abreviación de Millones de Toneladas de Crudo Equivalente.....	...001
<b>FIGURA I.2</b>	Consumo total de energía primaria mundial desde 1971 a 2013. Donde <i>Otros</i> , incluye geotérmica, solar, eólica, calor, etc. <i>Mtoe</i> es la abreviación de Millones de Toneladas de Crudo Equivalente.....	...002
<b>FIGURA I.3</b>	Consumo de energía primaria desde 1980 hasta 2012, comparación del consumo de México y Estados Unidos, respecto del consumo mundial.....	...003
<b>FIGURA I.4</b>	Consumo de Gas Natural en Cuatrillones de BTU desde 1980 hasta 2014....	...004
<b>FIGURA I.5</b>	Consumo de Gas Natural en Millones de Pies Cúbicos desde 1980 hasta 2014.....	...004
<b>FIGURA I.6</b>	Consumo de Petróleo en Cuatrillones de BTU desde 1980 hasta 2012.....	...004
<b>FIGURA I.7</b>	Consumo de Petróleo en Miles de Barriles por día desde 1980 hasta 2014....	...005
<b>FIGURA I.8</b>	Mapa que muestra las diversas profundidades de los océanos del mundo. Las zonas más claras son las menos profundas, mientras que las zonas más oscuras representan las aguas más profundas.....	...006
<b>FIGURA I.9</b>	Mapa que muestra las regiones marinas donde se encuentran las reservas de hidrocarburos a nivel mundial, tanto las que ya han sido verificadas y coloreadas en rojo, como las que aún no están comprobadas coloreadas en amarillo.....	...007
<b>FIGURA I.10</b>	Distribución de reservas, producción y consumo mundial de gas natural en porcentajes.....	...007
<b>FIGURA I.11</b>	Distribución de Yacimientos de Hidrocarburos mundial con reservas estimadas y sin reservas estimadas.....	...008
<b>FIGURA I.12</b>	Producción de Gas Natural en cuatrillones de BTU, desde 1980 hasta 2014.....	...009
<b>FIGURA I.13</b>	Producción de Gas Natural en millones de pies cúbicos, desde 1980 hasta 2014.....	...009
<b>FIGURA I.14</b>	Producción de Petróleo en miles de barriles por día, desde 1980 hasta 2014..	...009
<b>FIGURA I.15</b>	Perfil de presión y temperatura de una línea de flujo, y zonas de estabilidad de hidratos.....	...010
<b>FIGURA I.16</b>	La apariencia del hidrato de metano es muy similar a la del hielo. A diferencia del hielo, es posible quemar el metano dentro del hidrato y que soporte la flama.....	...012
<b>FIGURA I.17</b>	La inclusión o aprisionamiento de moléculas de gas en el enrejado del hidrato de gas. Las cavidades de tamaño molecular están compuestas por puentes de hidrógeno de las moléculas de agua. ....	...013
<b>FIGURA I.18</b>	Ubicación de depósitos de hidratos en el mundo, tanto inferidos como conocidos .....	...017
<b>FIGURA I.19</b>	Puntos de formación de taponamiento en un sistema de transporte marino.....	...019

<b>FIGURA I.20</b>	Tapón de hidrato ubicado dentro de una tubería de Petrobras.....	...020
<b>FIGURA I.21</b>	Estructuras Poliédricas del Hidrato tipo I (sI).....	...021
<b>FIGURA I.22</b>	Estructura del hidrato de metano tipo I formada por ocho poliedros.....	...021
<b>FIGURA I.23</b>	Estructuras Poliédricas del Hidrato tipo II (sII). ....	...022
<b>FIGURA I.24</b>	Estructura del hidrato tipo II (sII). ....	...023
<b>FIGURA I.25</b>	Estructura del hidrato tipo H (sH). ....	...024
<b>FIGURA I.26</b>	Diagrama comparativo del tipo de hidrato, tamaño del huésped y cavidades ocupadas por los formadores. ....	...026
<b>FIGURA I.27</b>	Conductividades térmicas para componentes en sedimento.....	...029
<b>FIGURA I.28</b>	Coefficiente de expansión térmica para los hidratos sI y sII, así como para el hielo. ....	...030
<b>FIGURA I.29</b>	Cambios en la resistividad eléctrica como función de la saturación del hidrato en una muestra de sedimento llena de agua. ....	...030
<b>FIGURA I.30</b>	Proporciones volumétricas entre agua y gas en un hidrato de metano.....	...031
<b>FIGURA I.31</b>	Zona de estabilidad de hidratos en ambientes permafrost.....	...033
<b>FIGURA I.32</b>	Zona de estabilidad de hidratos en ambientes marino.....	...033
<b>FIGURA I.33</b>	Proceso de formación de los hidratos de gas.....	...036
<b>FIGURA I.34</b>	Consumo de gas respecto del tiempo en el proceso de formación del hidrato.....	...036
<b>FIGURA I.35</b>	Diagrama Presión – Temperatura que muestra la región de hidratos, la región de no hidratos y un margen de seguridad.....	...039
<b>FIGURA I.36</b>	Diagrama de equilibrio de fase para un sistema hidrato – agua – gas.....	...040
<b>FIGURA I.37</b>	Diagrama P – T para una formación típica de hidratos de hidrocarburo y agua.....	...041
<b>FIGURA I.38</b>	Diagrama P – T para hidrocarburos del metano al butano. ....	...041
<b>FIGURA I.39</b>	Efecto de algunos inhibidores de hidratos termodinámicos en la estabilidad del hidrato de metano como una función de la concentración. El hidrato es estable a la izquierda de cada curva.....	...044
<b>FIGURA I.40</b>	Efecto del metanol (MeOH) en la inhibición a diferentes presiones y temperaturas. La temperatura de formación del hidrato (para una presión dada) disminuye conforme la concentración aumenta, dada como % peso en la fase acuosa. ....	...044
<b>FIGURA I.41</b>	Estructuras moleculares de algunos inhibidores cinéticos constituidos de una cadena polimérica y uno o más grupos polares.....	...046
<b>FIGURA I.42</b>	Efecto de los anti – aglomerantes dentro de una tubería. ....	...047
<b>FIGURA I.43</b>	Despresurización corriente abajo de un tapón de hidrato, lo cual puede provocar que el tapón se libere como un proyectil peligroso en la tubería.....	...049
<b>FIGURA I.44</b>	Ruptura de una tubería debido a la acumulación excesiva de presión generada por la disociación del hidrato.....	...050
<b>FIGURA II.1</b>	Ilustración de un sistema cerrado y la convención de signos para el calor y el trabajo. Las tres formas de energía son consideradas.....	...055

<b>FIGURA II.2</b>	Identificación de las líneas de coexistencia en un diagrama P – T. A lo largo de las líneas dos fases pueden coexistir en el equilibrio de fases.....	077
<b>FIGURA II.3</b>	Potencial químico contra temperatura a presión constante.....	080
<b>FIGURA II.4</b>	Efecto de la presión en los puntos de ebullición y fusión. La línea continua indica alta presión; la línea punteada baja presión.....	081
<b>FIGURA II.5</b>	Esquema de un problema simple del equilibrio de fases, y una gráfica de algunas propiedades termodinámicas a una temperatura tal que tanto la fase sólida y vapor coexisten en el equilibrio.....	081
<b>FIGURA II.6</b>	Fugacidad ( $f$ ) contra presión ( $P$ ) en los casos de gases reales e ideales. El estado estándar es el gas a una presión de 1 bar en un estado hipotético en el que muestra comportamiento de gas ideal.....	088
<b>FIGURA II.7</b>	Curvas de coexistencia líquido – vapor para el neón (cuadrados sin relleno), el argón (círculos rellenos), el kriptón (cuadrados rellenos), el xenón (triángulos hacia abajo sin relleno), el metano (círculos sin relleno), el nitrógeno (rombos sin relleno) y el oxígeno (triángulos hacia arriba sin relleno).....	092
<b>FIGURA III.1</b>	Ensamble canónico formado por $K$ sistemas; cada uno de ellos está en contacto térmico con los restantes $K - 1$ sistemas, permitiendo el intercambio de energía.....	123
<b>FIGURA III.2</b>	Dos sistemas en contacto térmico.....	127
<b>FIGURA III.3</b>	Cuando el número de partículas y los posibles arreglos son cada vez más grandes, la gráfica se estrecha progresivamente, y también el eje $x$ (que representa los conjuntos posibles de números de ocupación) se vuelve cada vez más grande.....	130
<b>FIGURA III.4</b>	Ensamble canónico formado por $K$ sistemas; cada uno de ellos está en contacto térmico con los restantes $K - 1$ sistemas, permitiendo el intercambio de energía.....	140
<b>FIGURA IV.1</b>	Curvas de estabilidad de hidratos para tres mezclas estudiadas por Katz y Wilcox.....	152
<b>FIGURA IV.2</b>	Gráfica del método de la densidad relativa del gas en unidades del Sistema Internacional.....	153
<b>FIGURA IV.3</b>	Gráfica de Baillie – Wichert para la estimación de las condiciones de formación de hidratos en unidades del sistema SI.....	161
<b>FIGURA IV.4</b>	Tamaño y forma de las moléculas de acuerdo al modelo de núcleo de Kihara.....	181
<b>FIGURA IV.5</b>	Proyección de Presión – Temperatura para el sistema metano – hidrógeno – agua.....	186
<b>FIGURA IV.6</b>	Diagrama de flujo del algoritmo de Parrish y Prausnitz.....	192
<b>FIGURA IV.7</b>	Algoritmo de cálculo para formación de hidratos mediante el modelo de Yoon J. H. et al.....	207
<b>FIGURA IV.8</b>	Algoritmo de cálculo para formación de hidratos mediante el modelo de Klauda J. B. et al.....	214

# **APÉNDICE B**

## **LISTA DE TABLAS**

LISTA DE TABLAS

<b>TABLA I.1</b>	Algunas propiedades del gas natural típico.....	...006
<b>TABLA I.2</b>	Clatratos comunes: anfitriones y huéspedes.....	...011
<b>TABLA I.3</b>	Fórmulas de hidratos.....	...012
<b>TABLA I.4</b>	Logros e hitos más importantes de la investigación científica en hidratos de gas de 1810 a 2004.....	...014
<b>TABLA I.5</b>	Comparación entre los hidratos sI, sII y sH.....	...024
<b>TABLA I.6</b>	Relación del tamaño molecular respecto al diámetro de las moléculas y las cavidades de los hidratos.....	...026
<b>TABLA I.7</b>	Masas molares de algunos hidratos a 0 °C.....	...027
<b>TABLA I.8</b>	Densidades de algunos hidratos a 0 °C.....	...028
<b>TABLA I.9</b>	Entalpías de fusión y disociación de algunos hidratos de gas.....	...029
<b>TABLA I.10</b>	Propiedades físicas de los hidratos de gas.....	...031
<b>TABLA I.11</b>	Valores de K en la ecuación de Hammerschmidt para los inhibidores frecuentemente utilizados. ....	...048
<b>TABLA I.12</b>	Principales características de algunos inhibidores termodinámicos.....	...048
<b>TABLA II.1</b>	Criterios de equilibrio.....	...075
<b>TABLA III.1</b>	Niveles de reduccionismo con sus grados de libertad y la disciplina que los estudia.....	...107
<b>TABLA III.2</b>	Análogos estadísticos de las funciones termodinámicas.....	...147
<b>TABLA IV.1</b>	Procedimiento de cálculo para el método de la densidad relativa.....	...153
<b>TABLA IV.2</b>	Procedimiento de cálculo para el método del coeficiente de distribución.....	...159
<b>TABLA IV.3</b>	Constantes para el cálculo de la presión de disociación de los hidratos de referencia.....	...188
<b>TABLA IV.4</b>	Propiedades termodinámicas del hidrato vacío (fase $\beta$ ) y del agua relativa al hielo (fase $\alpha$ ) a 0 °C y presión cero.....	...189
<b>TABLA IV.5</b>	Parámetros para calcular las constantes de Langmuir en el rango de 260 y 300 K.....	...189
<b>TABLA IV.6</b>	Parámetros de Kihara para las interacciones hidrato – gas.....	...190
<b>TABLA IV.7</b>	Condiciones del punto cuádruple superior para hidratos de gases puros.....	...191
<b>TABLA IV.8</b>	Parámetros de interacción $\alpha_j$ .....	...194
<b>TABLA IV.9</b>	Valores experimentales encontrados para la diferencial de potencial y entalpía.....	...196
<b>TABLA IV.10</b>	Valores de parámetros de Kihara.....	...196
<b>TABLA IV.11</b>	Propiedades termodinámicas de la ecuación de Yoon J. H. et al. (4.166).....	...203
<b>TABLA IV.12</b>	Parámetros ajustados del potencial de Kihara para las interacciones agua – huésped para el modelo PSRK.....	...206

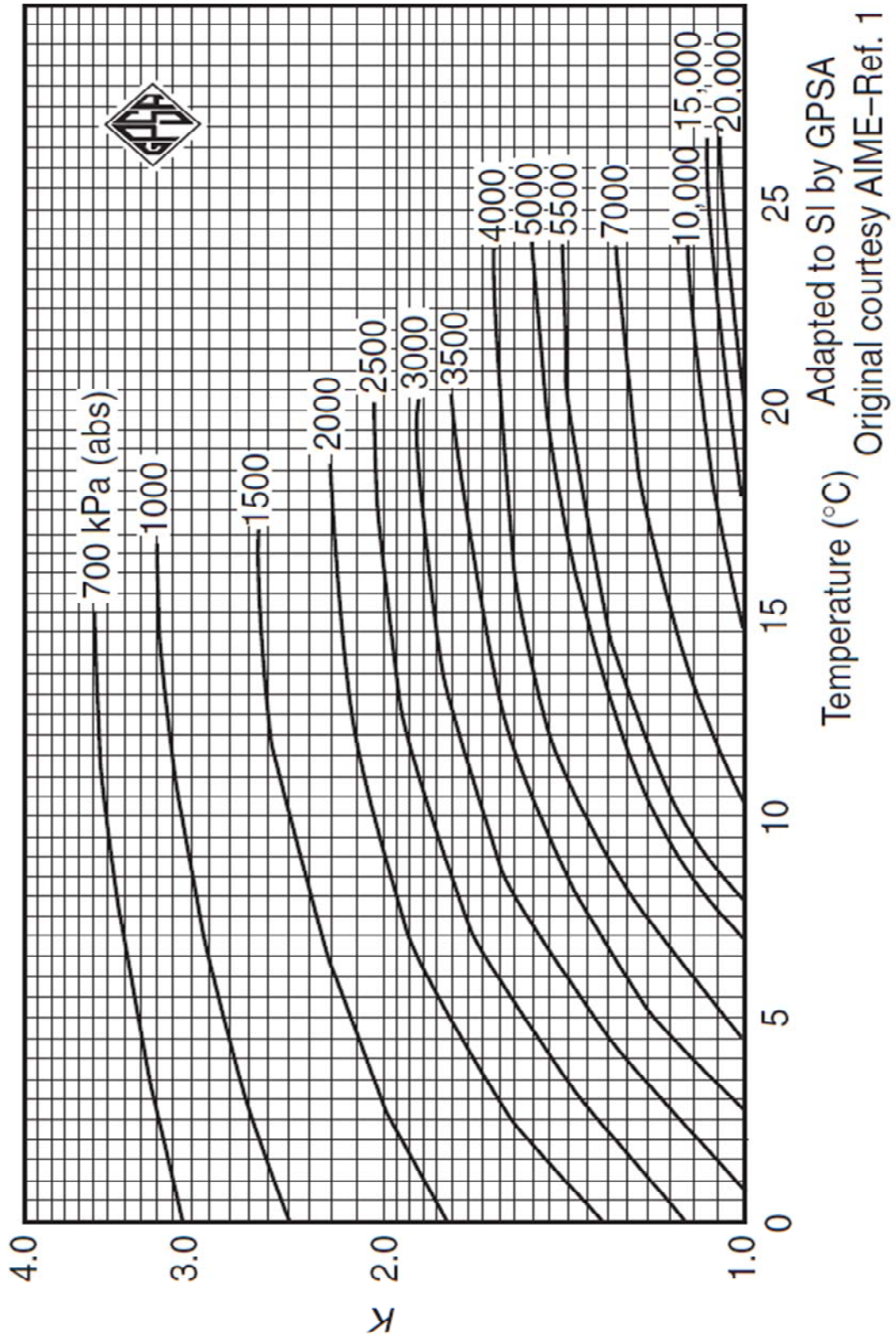
---

<b>TABLA IV.13</b>	Propiedades de los Hidratos de gas ocupados.....	...206
<b>TABLA IV.14</b>	Constantes para la presión de vapor de la ecuación (4.181).....	...209
<b>TABLA IV.15</b>	Constantes para la presión de vapor de la ecuación (4.182).....	...210
<b>TABLA IV.16</b>	Parámetros para evaluar la constante de Langmuir en la ecuación (4.187) para el hidrato sI.....	...212
<b>TABLA IV.17</b>	Parámetros para evaluar la constante de Langmuir en la ecuación (4.187) para el hidrato sII.....	...213

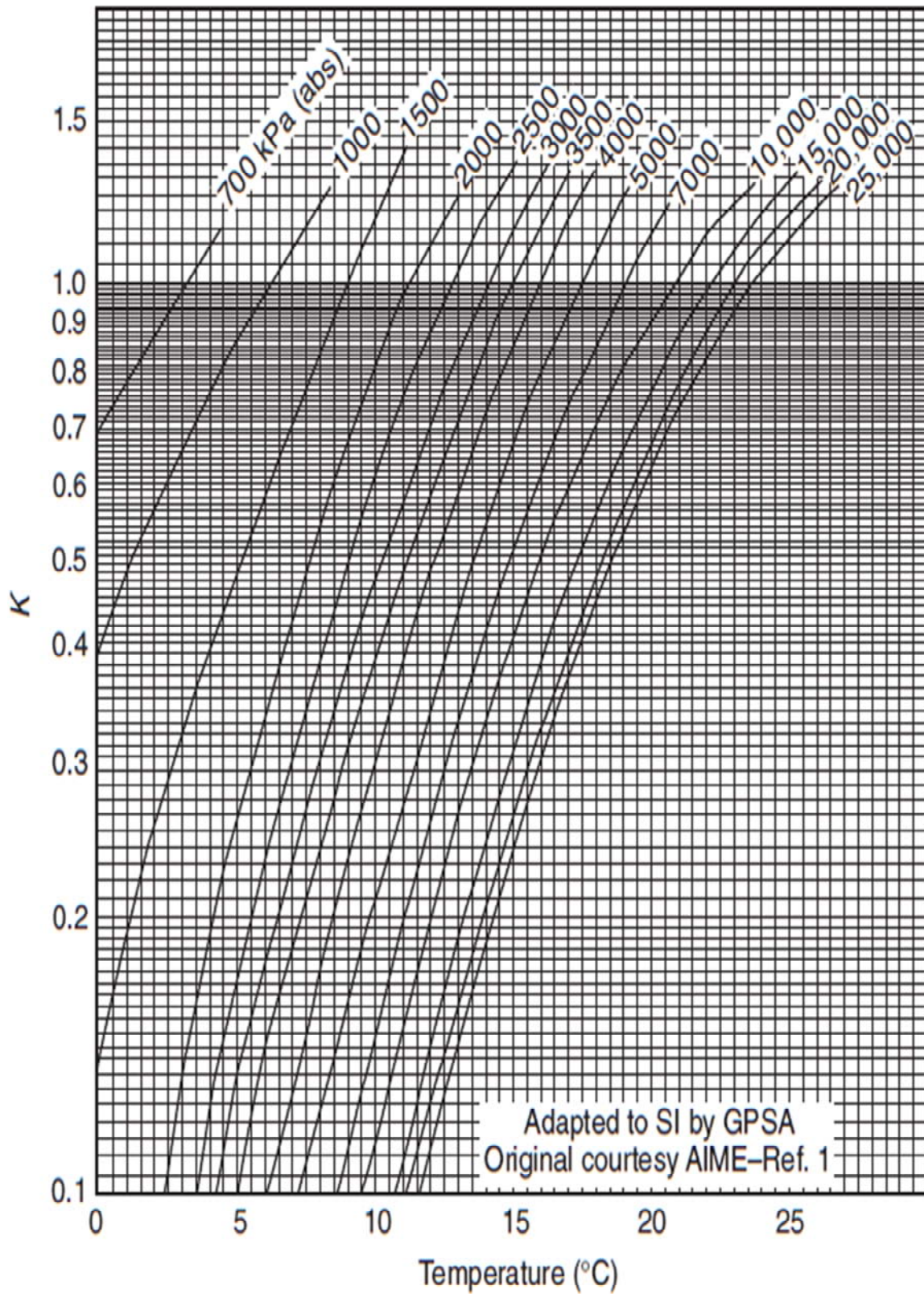


# **APÉNDICE C**

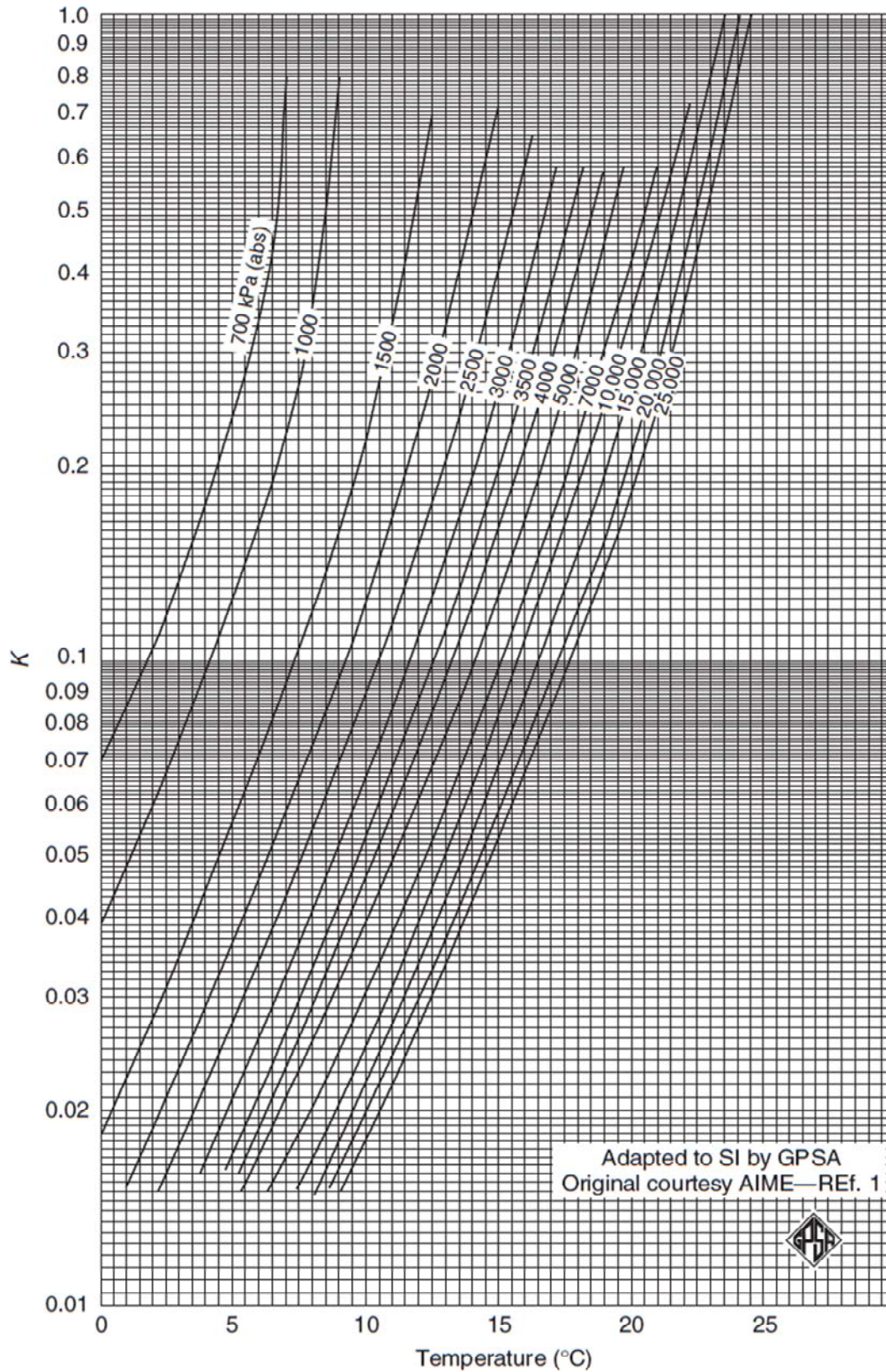
## **GRÁFICAS PARA EL MÉTODO DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN K**



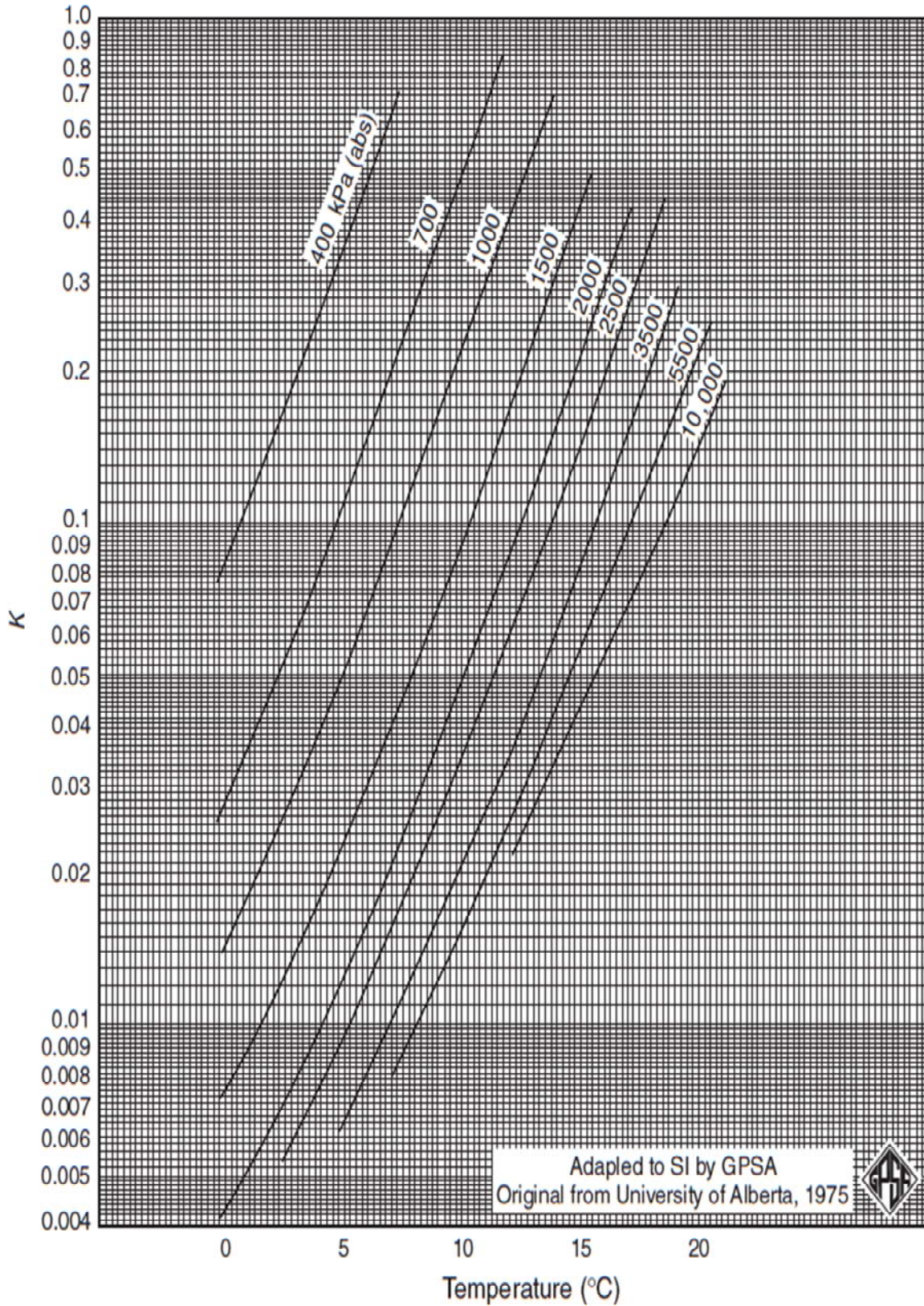
**FIGURA C.1** Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el metano en unidades del Sistema Internacional.



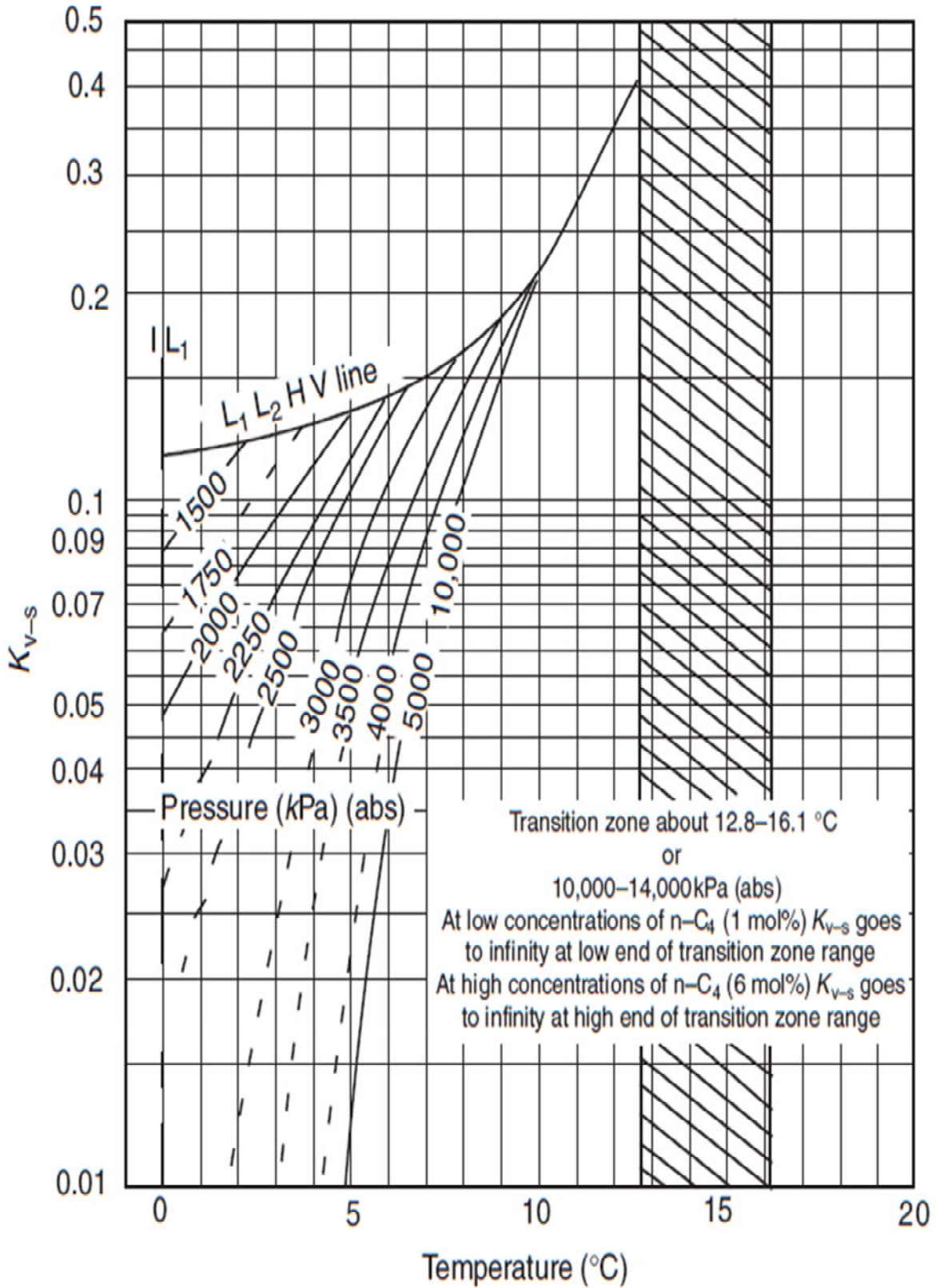
**FIGURA C.2** Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el etano en unidades del Sistema Internacional.



**FIGURA C.3** Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el propano en unidades del Sistema Internacional.



**FIGURA C.4** Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el isobutano en unidades del Sistema Internacional.



**FIGURA C.5** Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el nbutano en unidades del Sistema Internacional.

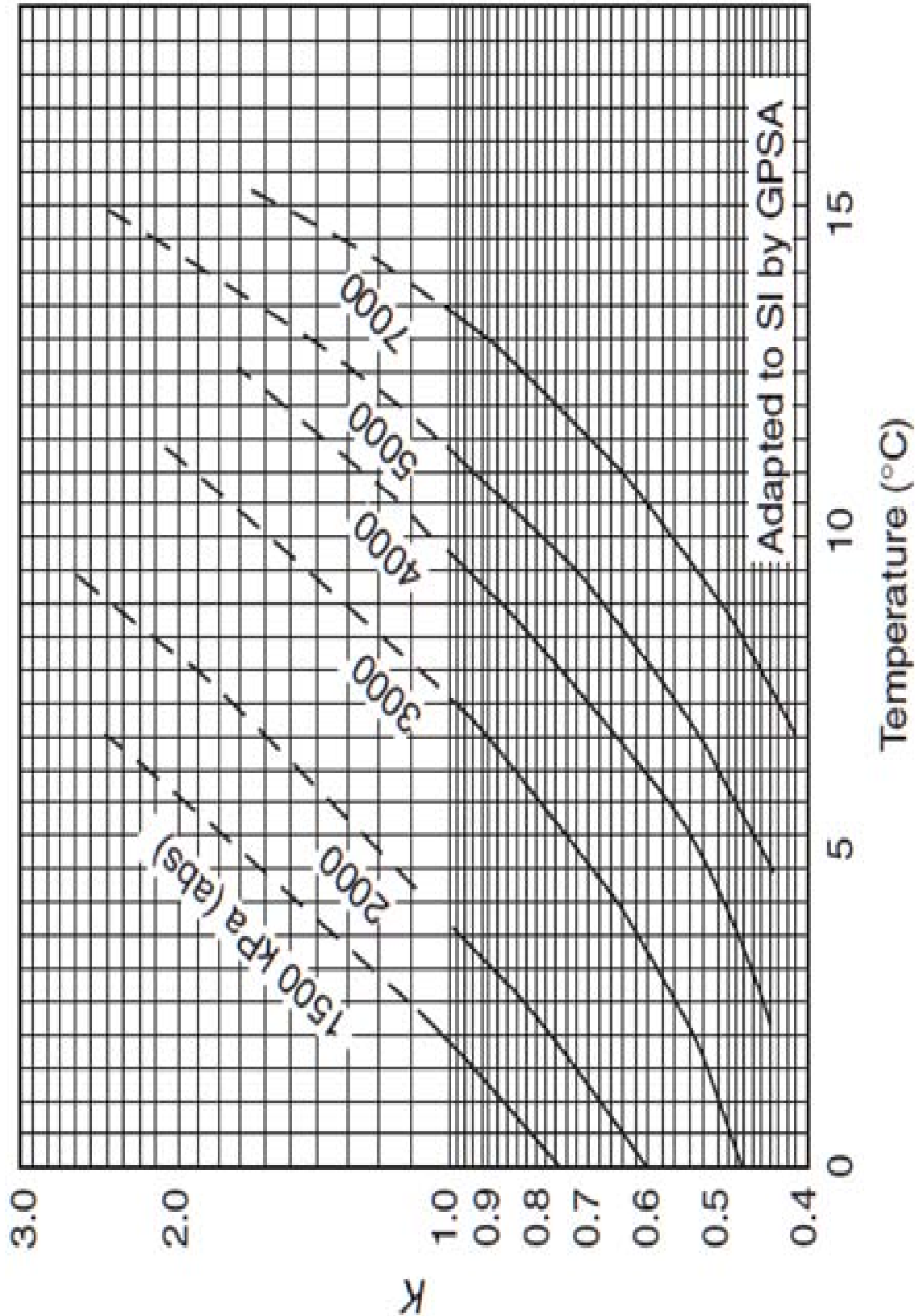
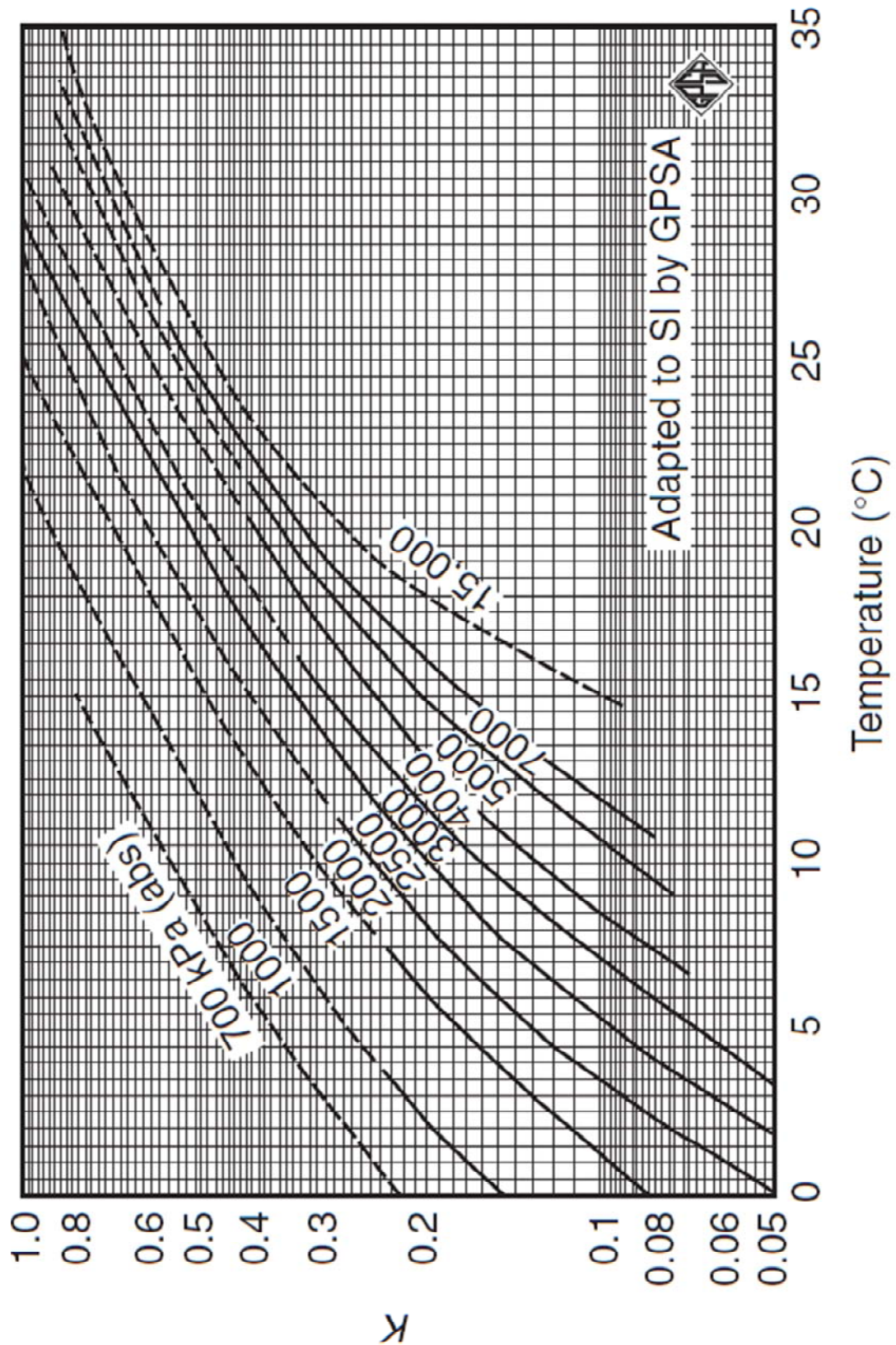


FIGURA C.6 Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el dióxido de carbono en unidades del Sistema Internacional.



**FIGURA C.7** Gráfica para el coeficiente de distribución  $k$  (Vapor – Sólido) para el sulfuro de hidrógeno en unidades del Sistema Internacional.



# **APÉNDICE D**

## **TABLAS DE RESULTADOS**

**COMPONENTES PUROS**

➤ Metano

Experimento : **Deaton & Frost (1946)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.7	2.77	2.6620	4.4068	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
274.3	2.9	2.8120	4.6594	0.5191	sII/sI
275.4	3.24	3.1098	5.1612		sII/sI
275.9	3.43	3.2557	5.4072	<b>Klauda et al.</b>	sII/sI
277.1	3.81	3.6360	6.0476	2.6784	sII/sI
279.3	4.77	4.4599	7.4293		sII/sI
280.4	5.35	4.9451	8.2363		sII/sI
280.9	5.71	5.1843	8.6317		sII/sI
281.5	6.06	5.4882	9.1314		sII/sI
282.6	6.77	6.0979	10.1228		sII/sI
284.3	8.12	7.1954	11.8635		sII/sI
285.9	9.78	7.6350	13.7530		sII/sI

Experimento : **Dyadin & Aladko (1996)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
316.8	816	166.7359	87.3491	<b>Yoon et al.</b>	sI
318.2	784	184.2182	91.5664	526.2024	sI
318.6	749	189.4599	92.7778		sI
319	734	194.8148	93.9919	<b>Klauda et al.</b>	sI
320	658	208.7111	97.0386	674.1476	sI
320.2	631	211.5798	97.6499		sI
320.6	600	217.4086	98.8743		sI
320.8	590	220.3694	99.4874		sI
321.8	642	235.6486	102.5620		sI
322.8	707	251.7476	105.6509		sI
324	731	272.2056	109.3755		sI
325	806	290.2540	112.4934		sI
325.2	840	293.9772	113.1185		sI
325.4	814	297.7392	113.7440		sI
325.6	864	301.5403	114.3700		sI
326	902	309.2615	115.6234		sI
326.4	956	317.1442	116.8787		sI
326.6	983	321.1472	117.5070		sI
326.8	1000	325.1918	118.1357		sI

Experimento : **Jhaveri & Robinson (1965)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.2	2.65	2.5433	4.2070	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
277.6	4.17	3.8079	6.3367	2.3345	sII/sI
280.4	5.58	4.9451	8.2363		sII/sI
284.7	8.67	7.4851	12.3122	<b>Klauda et al.</b>	sII/sI
287.3	11.65	9.7348	15.6185	2.4894	sII/sI
288.9	14.05	11.5144	17.9982		sII/sI
291.7	20.11	15.6497	22.7828		sII/sI
294.3	28.57	21.0934	27.8735		sII/sI

Experimento : **Marshall et al. (1964a)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
290.2	15.9	13.2496	20.1240	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
290.5	15.9	13.6929	20.6385	56.7872	sII/sI
295.1	29.9	23.1627	29.5523		sII/sI
295.2	30	23.4360	29.7656	<b>Klauda et al.</b>	sII/sI
295.8	33.8	25.1469	31.0610	89.8126	sII/sI
298.1	44.3	32.4501	36.2589		sI
298.2	43.8	32.7883	36.4927		sI
300.2	56.9	40.2342	41.2925		sI
301.6	65.4	46.2588	44.7819		sI
306.7	110.8	74.5299	58.2399		sI
310.3	152.7	101.2590	68.3066		sI
312.7	187.3	122.6497	75.2232		sI
313.7	206.3	132.4846	78.1471		sI
314.2	223.9	137.6162	79.6176		sI
315.1	237.5	147.2249	82.2782		sI
316.8	271.7	166.7359	87.3491		sI
318.3	319.7	185.5181	91.8690		sI
319.6	367.8	203.0640	95.8180		sI
320.1	397	210.1417	97.3442		sI

Experimento : **McLeod & Campbell (1961)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
285.7	9.62	8.2702	13.5029	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
286.1	10.1	8.6107	14.0072	8.4413	sII/sI
286.3	10.31	8.7870	14.2655		sII/sI
289	13.96	11.6379	18.1557	<b>Klauda et al.</b>	sII/sI
292.1	21.13	16.3729	23.5275	4.3138	sII/sI
295.9	34.75	25.4441	31.2794		sII/sI
298.7	48.68	34.5269	37.6709		sI
300.9	62.4	43.1597	43.0247		sI
301.6	68.09	46.2588	44.7819		sI

➤ Etano

Experimento : **Avlonitis (1988)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
277.8	0.848	0.7269	1.5359	<b>Yoon et al.</b>	sI
278.6	0.945	0.7914	1.5846	0.3876	sI
279.4	1.055	0.8620	1.6346		sI
280.4	1.2	0.9597	1.6991	<b>Klauda et al.</b>	sI
281.5	1.365	1.0814	1.7727	0.2212	sI
282.1	1.51	1.1547	1.8140		sI
282.3	1.551	1.1804	1.8280		sI
284	1.889	1.4264	1.9506		sI
285.9	2.461	1.7743	2.0965		sI
287.2	3.082	2.0725	2.2021		sI

Experimento : **Deaton & Frost (1946)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.7	0.51	0.4725	1.3063	<b>Yoon et al.</b>	sI
274.8	0.579	0.5301	1.3648	0.2764	sI
275.9	0.662	0.5949	1.4255		sI
277.6	0.814	0.7117	1.5239	<b>Klauda et al.</b>	sI
278.7	0.931	0.7999	1.5908	0.3976	sI
279.3	1.007	0.8528	1.6283		sI
279.8	1.083	0.8997	1.6602		sI
280.4	1.165	0.9597	1.6991		sI
280.9	1.255	1.0131	1.7322		sI
281.5	1.345	1.0814	1.7727		sI
282.1	1.448	1.1547	1.8140		sI
282.6	1.558	1.2201	1.8491		sI
283.2	1.689	1.3040	1.8920		sI
284.3	1.986	1.4756	1.9730		sI
285.4	2.31	1.6738	2.0572		sI
286.5	2.73	1.9048	2.1446		sI

Experimento : **Holder & Hand (1982)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
278.8	0.95	0.8084	1.5970	<b>Yoon et al.</b>	sI
280.2	1.14	0.9393	1.6860	0.4740	sI
281.1	1.45	1.0353	1.7456		sI
282	1.28	1.1421	1.8071	<b>Klauda et al.</b>	sI
286	2.51	1.7953	2.1045	0.0116	sI
286.5	2.6	1.9048	2.1446		sI
288.2	3.36	2.3468	2.2866		sI

Experimento : **Roberts et al. (1940)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.4	0.545	0.4576	1.2908	<b>Yoon et al.</b>	sI
275.4	0.669	0.5645	1.3976	0.4066	sI
277.6	0.876	0.7117	1.5239		sI
279.1	1.048	0.8347	1.6157	<b>Klauda et al.</b>	sI
279.7	1.131	0.8901	1.6537	0.2119	sI
281.1	1.317	1.0353	1.7456		sI
282.8	1.641	1.2474	1.8633		sI
284.4	2.137	1.4924	1.9805		sI
284.6	2.055	1.5268	1.9957		sI
285.8	2.537	1.7536	2.0886		sI
287	3.054	2.0227	2.1855		sI

➤ Propano

Experimento : **Kubota et al. (1984)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.2	0.207	0.0728	59.9992	<b>Yoon et al.</b>	sII
274.6	0.232	0.0786	60.3685	0.2575	sII
274.8	0.239	0.0816	60.5526		sII
276.2	0.323	0.1067	61.8318	<b>Klauda et al.</b>	sII
276.8	0.371	0.1196	62.3748	61.7473	sII
277.6	0.455	0.1395	63.0942		sII
278	0.5	0.1507	63.4520		sII
278.2	0.517	0.1566	63.6304		sII
278.4	0.542	0.1628	63.8085		sII

Experimento : **Mooijer-van den Heuvel et al. (2002)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
276.77	0.368	0.1174	62.3477	<b>Yoon et al.</b>	sII
277.01	0.377	0.1246	62.5642	0.3083	sII
277.22	0.405	0.1297	62.7532		sII
277.36	0.425	0.1332	62.8790	<b>Klauda et al.</b>	sII
277.44	0.433	0.1353	62.9508	62.6493	sII
277.87	0.473	0.1470	63.3359		sII
278.01	0.527	0.1510	63.4609		sII
278.22	0.483	0.1572	63.6482		sII
278.55	0.547	0.1676	63.9417		sII

Experimento : **Patil (1987)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.6	0.207	0.0649	59.4427	<b>Yoon et al.</b>	sII
274.6	0.248	0.0786	60.3685	0.2380	sII
276.2	0.338	0.1067	61.8318		sII
277.2	0.417	0.1292	62.7352	<b>Klauda et al.</b>	sII
278	0.51	0.1507	63.4520	61.2220	sII

Experimento : **Thakore & Holder (1987)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.2	0.217	0.0728	59.9992	<b>Yoon et al.</b>	sII
275.2	0.248	0.0881	60.9198	0.2363	sII
276.2	0.31	0.1067	61.8318		sII
277.2	0.45	0.1292	62.7352	<b>Klauda et al.</b>	sII
278.2	0.51	0.1566	63.6304	61.4763	sII

➤ Nitrógeno

Experimento : **Sugahara et al. (2002)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
285.63	55	48.9332	26.2770	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
287.87	69	60.0313	27.1667	7.7246	sII/sI
289.47	78	69.4521	27.8046		sII/sI
290.8	88	78.3891	28.3362	<b>Klauda et al.</b>	sII/sI
291.96	101	87.1146	28.8006	190.2025	sII/sI
292.9	113	94.8959	29.1775		sII/sI
294.6	127	110.8085	29.8601		sII/sI
295.61	139	121.5413	30.2661		sII/sI
296.62	152	133.3710	30.6724		sII/sI
297.32	162	142.2878	30.9542		sII/sI
297.86	169	149.6082	31.1716		sII/sI
298.47	180	158.3799	31.4172		sII/sI
299.31	195	171.4165	31.7556		sII/sI
299.92	206	181.6531	32.0013		sII/sI
301.86	240	219.3847	32.7830		sII/sI
302.64	256	237.2608	33.0972		sII/sI
303.08	265	248.1825	33.2745		sII/sI
303.82	280	268.1237	81.3546		sII/sI
304.23	294	280.1356	82.4503		sII/sI
304.43	304	286.2741	82.9863		sII/sI
304.56	306	290.3689	83.3352		sII/sI
305.85	331	336.2661	86.8182		sII/sI
306.26	342	353.2969	87.9330		sII/sI
306.74	354	375.1764	89.2427		sII/sI

Experimento : Sugahara et al. (2002)

Equilibrio : Lw - H - V

continuación

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
307.21	373	399.0633	90.5298		sII/sI
307.5	383	415.2819	91.3263		sII/sI
308.09	398	452.7656	92.9519		sII/sI
308.57	412	489.2914	94.2795		sII/sI
308.82	420	511.3500	94.9727		sII/sI
309.21	431	551.8572	96.0565		sII/sI
309.43	439	579.5008	96.6691		sII/sI

Experimento : van Cleeff & Diepen (1960)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
272	14.48	14.2397	20.9905	Yoon et al.	sII/sI
272.6	15.3	15.0268	21.2172	5.1613	sII/sI
272.8	15.91	15.2980	21.2929		sII/sI
273	15.91	15.5736	21.3687	Klauda et al.	sII/sI
273.2	16.31	15.8538	21.4446	15.7477	sII/sI
273.4	16.62	16.1391	21.5205		sII/sI
274	17.53	17.0275	21.7487		sII/sI
274.2	17.73	17.3348	21.8249		sII/sI
274.8	19.25	18.2919	22.0540		sII/sI
275.2	19.66	18.9603	22.2070		sII/sI
275.6	20.67	19.6541	22.3603		sII/sI
275.8	21.58	20.0108	22.4371		sII/sI
276.2	22.39	20.7446	22.5908		sII/sI
276.6	23.1	21.5063	22.7447		sII/sI
277.2	24.83	22.7037	23.1693		sII/sI
278.2	27.97	24.8545	23.3629		sII/sI
278.6	28.27	25.7726	23.5181		sII/sI
279.2	30.3	27.2157	23.7612		sII/sI
280.2	33.94	29.8074	24.1408		sII/sI
281.2	37.49	32.6513	24.5317		sII/sI
281.6	38.61	33.8647	24.6884		sII/sI
283.2	45.9	39.1916	25.3171		sII/sI
284.2	50.66	42.9409	25.7114		sII/sI
284.6	52.29	44.5392	25.8694		sII/sI
285.2	55.43	47.0487	26.1067		sII/sI
286.2	61.4	51.5475	26.5030		sII/sI
287.2	67.79	56.4731	26.9002		sII/sI
287.8	71.23	59.6494	27.1389		sII/sI
288.4	74.58	63.0025	27.3778		sII/sI
289.2	81.47	67.7654	27.6969		sII/sI
290.2	89.37	74.2240	28.0963		sII/sI
290.6	92.21	76.9755	28.2562		sII/sI
291	95.86	79.8286	28.4162		sII/sI

➤ Dióxido de Carbono

Experimento : **Deaton & Frost (1946)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.7	1.324	1.6488	2.1731	<b>Yoon et al.</b>	sI
274.3	1.42	1.7459	2.2210	0.2277	sI
275.4	1.613	1.9411	2.3115		sI
276.5	1.848	2.1617	2.4055	<b>Klauda et al.</b>	sI
277.6	2.103	2.4124	2.5030	0.0708	sI
278.7	2.427	2.6992	2.6044		sI
279.8	2.786	3.0304	2.7097		sI
280.9	3.213	3.4178	2.8191		sI
281.5	3.53	3.6588	2.8805		sI
281.9	3.709	3.8338	2.9223		sI
282.6	4.13	4.1737	2.9967		sI
282.9	4.323	4.4352	3.0292		sI

Experimento : **Larson (1955)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
271.8	1.048	1.3775	2.0275	<b>Yoon et al.</b>	sI
271.9	1.048	1.3906	2.0350	0.3164	sI
272.2	1.089	1.4306	2.0574		sI
272.5	1.11	1.4718	2.0801	<b>Klauda et al.</b>	sI
273.1	1.2	1.5577	2.1261	0.2424	sI
273.4	1.234	1.6025	2.1495		sI
273.5	1.241	1.6178	2.1573		sI
273.9	1.317	1.6805	2.1889		sI
274.1	1.351	1.7129	2.2049		sI
274.4	1.386	1.7627	2.2291		sI
275	1.51	1.8674	2.2782		sI
275.1	1.496	1.8855	2.2865		sI
275.7	1.634	1.9986	2.3368		sI
276	1.682	2.0580	2.3623		sI
276.2	1.717	2.0988	2.3795		sI
276.5	1.806	2.1617	2.4055		sI
276.9	1.889	2.2491	2.4405		sI
277.2	1.951	2.3174	2.4671		sI
277.8	2.137	2.4617	2.5212		sI
278	2.165	2.5122	2.5394		sI
278.6	2.344	2.6715	2.5950		sI
278.8	2.448	2.7274	2.6138		sI
279.1	2.53	2.8140	2.6422		sI
279.2	2.544	2.8437	2.6517		sI
279.8	2.73	3.0304	2.7097		sI
280.1	2.861	3.1299	2.7391		sI
280.2	2.923	3.1640	2.7490		sI
280.5	3.02	3.2695	2.7788		sI



Experimento : **Larson (1955)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V** continuación

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
280.8	3.158	3.3798	2.8089		sI
281.1	3.282	3.4955	2.8394		sI
281.5	3.475	3.6588	2.8805		sI
281.9	3.634	3.8338	2.9223		sI
282	3.689	3.8796	2.9328		sI
282.3	3.868	4.0222	2.9646		sI
283.1	4.468	4.4493	3.0510		sI
283.2	4.502	5.2933	3.0620		sI

➤ Sulfuro de Hidrógeno

Experimento : **Bond & Russell (1949)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]		
283.2	0.31	0.3504	<b>Yoon et al.</b>	sII
291.2	0.71	0.6086	0.187759041	sI
299.7	1.496	1.3088		sI
302.7	2.241	1.7383		sI

Experimento : **Selleck et al. (1952)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]		
272.8	0.093	0.129816465	<b>Yoon et al.</b>	sII
277.6	0.157	0.205998304	0.125099737	sII
283.2	0.28	0.350370831		sII
285.2	0.345	0.358849778		sI
288.7	0.499	0.488152706		sI
291.8	0.689	0.641750553		sI
294.3	0.69	0.801472537		sI
295.7	1.034	0.908616282		sI
298.5	1.379	1.171582684		sI
299.8	1.596	1.320976888		sI
300.5	1.724	1.410122759		sI
302.1	2.068	1.640737663		sI
302.7	2.239	1.738255963		sI

➤ Isobutano

Experimento : **Rouher & Barduhn (1969)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.		AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]			
273.2	0.115	0.1050	<b>Yoon et al.</b>		sII
273.3	0.118	0.1070	0.0130		sII
273.5	0.122	0.1113			sII
273.6	0.124	0.1135			sII
273.7	0.126	0.1157			sII
273.8	0.129	0.1180			sII
273.9	0.132	0.1203			sII
274	0.135	0.1227			sII
274.1	0.137	0.1251			sII
274.2	0.14	0.1275			sII
274.3	0.143	0.1301			sII
274.4	0.147	0.1326			sII
274.6	0.157	0.1379			sII
274.8	0.16	0.1434			sII
275	0.169	0.1492			sII

Experimento : **Schneider & Farrar (1968)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.		AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]			
273.2	0.11	0.1050	<b>Yoon et al.</b>		sII
273.4	0.117	0.1091	0.0109		sII
273.6	0.124	0.1135			sII
273.9	0.13	0.1203			sII
274.2	0.137	0.1275			sII
274.4	0.141	0.1326			sII
274.9	0.163	0.1463			sII
275	0.165	0.1492			sII
275.1	0.167	0.1522			sII

**MEZCLAS BINARIAS**

➤ Metano – Etano

Experimento : **Deaton & Frost (1946)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	0.945	0.9028	0.1102	<b>Yoon et al.</b>	sI/sII
277.6	1.289	1.1828	1.8145	0.1844	sI/sII
280.4	1.758	1.5533	2.0225		sI/sII
283.2	2.434	2.0495	2.2534	<b>Klauda et al.</b>	sI/sII
%CH <sub>4</sub> = 56.4; %C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 43.6				0.0563	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	1.524	1.8840	2.8784	Yoon et al.	sII
277.6	2.096	2.4885	3.9969	0.3966	sII
280.4	2.889	3.2961	5.5792		sII
283.2	3.965	4.3916	7.8658	Klauda et al.	sII
%CH4 = 90.4; %C2H6 = 9.6				2.4616	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	1.841	2.1804	3.4805	Yoon et al.	sII
277.6	2.53	2.8652	4.8046	0.3118	sII
280.4	3.447	3.7778	6.6704		sII
283.2	4.771	5.0126	9.3337	Klauda et al.	sII
%CH4 = 95; %C2H6 = 5				2.9251	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	2.158	2.4047	3.9782	Yoon et al.	sII
277.6	2.958	3.1474	5.4636	0.1789	sII
280.4	4.034	4.1345	7.5403	Klauda et al.	sII
%CH4 = 97.1; %C2H6 = 2.9				2.6107	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	2.365	2.5023	4.2086	Yoon et al.	sII
277.6	3.227	3.2691	5.7637	0.1438	sII
280.4	4.413	4.2867	7.8932		sII/sI
282.6	5.668	5.3268	9.7566	Klauda et al.	sII/sI
283.2	6.088	5.6570	10.3365	3.2395	sII/sI
%CH4 = 97.8; %C2H6 = 2.2					

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	2.861	2.6717	4.6300	Yoon et al.	sII
277.6	3.806	3.4784	6.1716	0.3531	sII
280.4	5.088	4.5456	8.0497	Klauda et al.	sII/sI
%CH4 = 98.8; %C2H6 = 1.2				2.3654	

Experimento : Holder & Grigoriou (1980)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
283.9	1.81	1.4175	1.9435	Yoon et al.	sI
285.7	2.31	1.7389	2.0805	0.6475	sI
286.6	2.71	1.9316	2.1523		sI
287.8	3.08	2.2318	2.2515	Klauda et al.	sI
%CH4 = 1.6; %C2H6 = 98.4				0.3705	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
279.4	0.99	0.8832	1.6415	Yoon et al.	sI
281.5	1.34	1.1044	1.7791	0.4535	sI
283.3	1.71	1.3420	1.9050		sI
285.3	2.17	1.6754	2.0542	Klauda et al.	sI
286.4	2.51	1.8992	2.1407	0.0082	sI
287.6	2.99	2.0847	2.2388		sI

%CH<sub>4</sub> = 4.7; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 95.3

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
281.6	1.42	1.2009	1.8542	Yoon et al.	sI
283.3	1.77	1.4345	1.9761	0.5158	sI
284.8	2.14	1.6820	2.0511		sI
286.2	2.66	1.9568	2.2004	Klauda et al.	sI
287	3	2.1369	2.2661	0.1284	sI

%CH<sub>4</sub> = 17.7; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 82.3

➤ Metano – Propano

Experimento : Deaton & Frost (1946)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	0.272	0.1117	0.9964	Yoon et al.	sII
277.6	0.436	0.1803	1.5320	0.2721	sII
280.4	0.687	0.2867		Klauda et al.	sII
				0.3778	

%CH<sub>4</sub> = 36.2; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 63.8

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	0.365	0.1915	1.1361	Yoon et al.	sII
277.6	0.538	0.2884	1.6531	0.3322	sII
280.4	0.8	0.4260	2.4092		sII
283.2	1.151	0.6191	3.5556	Klauda et al.	sII
				1.4750	

%CH<sub>4</sub> = 71.2; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 28.8

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	0.552	0.3181	1.5399	Yoon et al.	sII
277.6	0.779	0.4580	2.1967	0.4152	sII
280.4	1.11	0.6500	3.1493		sII
283.2	1.558	0.9123	4.5819	Klauda et al.	sII
				1.8672	

%CH<sub>4</sub> = 88.3; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 11.7

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	0.814	0.5111	2.1706	Yoon et al.	sII
277.6	1.138	0.7150	3.0728	0.5454	sII
280.4	1.586	0.9913	4.3917		sII
283.2	2.227	1.3660	6.3972	Klauda et al.	sII
%CH <sub>4</sub> = 95.2; %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 4.8				2.5668	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	1.151	0.6905	2.7249	Yoon et al.	sII
277.6	1.593	0.9357	3.8475	0.8053	sII
280.4	2.193	1.3095	5.4953		sII
283.2	3.013	1.7931	7.9943	Klauda et al.	sII
%CH <sub>4</sub> = 97.4; %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 2.6				3.0280	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	1.627	1.0611	3.6867	Yoon et al.	sII
277.6	2.247	1.4469	5.1619	1.0546	sII
280.4	3.123	1.9702	7.2898		sII
283.1	4.358	2.6585	10.2387	Klauda et al.	sII
%CH <sub>4</sub> = 99; %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 1				3.7555	

Experimento : McLeod & Campbell (1961)  
Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
290.7	6.93	3.7083	20.1729	Yoon et al.	sII
293.3	10.45	5.0916	26.5526	19.6092	sII
294.5	13.89	5.9417	29.2255		sII/sI
296.6	20.86	7.9412	33.8443	Klauda et al.	sII/sI
299.1	34.51	11.8110	39.7223	4.2123	sII/sI
301.6	48.37	18.6176	45.9510		sII/sI
303.7	62.47	26.7124	51.4135		sII/sI
304.4	68.98	29.7622	53.2758		sII/sI
%CH <sub>4</sub> = 96.5; %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 3.5					

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
292.8	7.41	3.8892	23.2322	Yoon et al.	sII
293.1	7.41	4.0330	23.9888	17.2227	sII
296.2	13.89	5.9746	32.1418		sII
298.5	23.62	8.2811	38.5268	Klauda et al.	sII
300.6	34.58	11.6986	44.0654	9.8909	sII/sI
302.7	48.37	17.3518	49.4656		sII/sI
304.9	62.23	25.7230	55.3260		sII/sI
%CH <sub>4</sub> = 94.5; %C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 5.5					

Experimento : Verma et al. (1974)  
Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.9	0.263	0.1006	1.0720	Yoon et al.	sII
276.4	0.35	0.1316	18.3117	0.3250	sII/sI
277.8	0.443	0.1687	21.9615		sII/sI
279.1	0.56	0.2119	25.4430	Klauda et al.	sII/sI
280.2	0.689	0.2566	28.4517	20.6498	sII/sI
281.4	0.83	0.3154	31.7939		sII/sI

%CH<sub>4</sub> = 23.75; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 76.25

➤ Metano – Nitrógeno

Experimento : Jhaveri & Robinson (1965)  
Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
282.8	7.4	7.0192	11.4540	Yoon et al.	sII/sI
284.6	9.31	8.3816	13.4849	2.6110	sII/sI
287.7	14.52	11.5055	17.7050		sII/sI
289.5	17.11	13.9347	20.5801	Klauda et al.	sII/sI
290.4	17.49	15.3686	22.1307	3.4583	sII/sI
291	19.53	16.4180	23.2047		sII/sI
291.5	19.99	17.3545	24.1236		sII/sI
292.9	22.94	20.3062	26.8078		sII/sI
293.4	24.66	21.4886	27.8045		sII/sI
295.2	31.31	26.3733	31.5478		sII/sI

%CH<sub>4</sub> = 87.3; %N<sub>2</sub> = 12.7

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.2	3.9	3.3021	5.4320	Yoon et al.	sII/sI
283.3	8.95	8.5665	13.5077	2.5555	sII/sI
286.8	13.22	12.1941	18.1900		sII/sI
289.9	19.55	16.9130	23.2541	Klauda et al.	sII/sI
292.3	25.99	21.9604	27.7260	2.3604	sII/sI
294.4	34.33	27.6710	31.9928		sII/sI

%CH<sub>4</sub> = 73.1; %N<sub>2</sub> = 26.9

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.2	4.96	4.3905	7.4046	Yoon et al.	sII/sI
277.2	6.13	6.3625	8.2326	1.4332	sII/sI
279.7	7.77	8.0569	8.7811		sII/sI
282.3	10.49	10.3505	9.3770	Klauda et al.	sII/sI
287.3	17.9	17.0476	15.5150	5.6647	sII
289.8	24.99	22.0495	16.4671		sII
291.8	33.19	27.1404			sII

%CH<sub>4</sub> = 50.25; %N<sub>2</sub> = 49.75

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.2	7.96	6.5338	10.6954	Yoon et al.	sII/sI
277.1	10.16	9.3638	11.7397	1.0358	sII/sI
280	12.64	12.2916	12.5516		sII/sI
282.9	17.04	16.2073	13.3928	Klauda et al.	sII/sI
283.2	17.5	16.6819	13.4815	4.2800	sII/sI
285.1	20.72	20.0464	14.0500		sII/sI
286.8	25.15	23.6541	14.5687		sII/sI
288	28.49	26.5945	14.9405		sII/sI

%CH4 = 27.2; %N2 = 72.8

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.2	8.62	7.0080	11.3758	Yoon et al.	sII/sI
274.6	9.15	7.9675	11.7595	2.4826	sII/sI
278.8	12.96	11.7628	12.9519		sII/sI
282.1	17.44	16.0689	13.9312	Klauda et al.	sII/sI
285.1	24.34	21.4287	14.8524	6.2604	sII/sI
287.6	31.99	27.2901	15.6418		sII/sI
289.1	35.96	31.5558	16.1245		sII/sI

%CH4 = 24; %N2 = 76

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.2	12.55	10.0343	15.3508	Yoon et al.	sII/sI
277.2	15.86	14.4493	16.6731	2.4903	sII/sI
279.1	19.39	17.2139	17.3168		sII/sI
280.9	22.52	20.3406	17.9355	Klauda et al.	sII/sI
282.1	25.82	22.7453	18.3524	3.4273	sII/sI
283.2	28.79	25.2046	18.7378		sII/sI

%CH4 = 10.8; %N2 = 89.2

Experimento : Mei et al. (1996a)  
Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.7	2.99	2.9337	4.8533	Yoon et al.	sII/sI
274.8	3.31	3.2451	5.3731	0.4990	sII/sI
275.6	3.73	3.4929	5.7862		sII/sI
277.1	4.36	4.0122	6.6493	Klauda et al.	sII/sI
279.2	5.24	4.8810	8.0794	2.7331	sII/sI
281.2	6.58	5.8996	9.7238		sII/sI
283.2	8.12	7.1579	11.6892		sII/sI
285.3	10.1	8.8155	14.1407		sII/sI

%CH4 = 89.26; %N2 = 10.74

➤ Metano – Dióxido de Carbono

Experimento : **Fan & Guo (1999)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.5	1.1	1.6398	2.1783	<b>Yoon et al.</b>	sI
273.6	1.16	1.6553	2.1862	0.2646	sI
273.7	1.2	1.6710	2.1941		sI
277.2	1.95	2.3436	2.4883	<b>Klauda et al.</b>	sI
277.6	1.94	2.4388	2.5241	0.2096	sI
277.9	2.05	2.5133	2.5513		sI
280.4	3	3.2577	2.7892		sI
281.7	3.73	3.7609	2.9211		sI
282.3	4.8	4.0311	2.9840		sI

%CH<sub>4</sub> = 3.46; %CO<sub>2</sub> = 96.54

Experimento : **Adisasmito et al. (1991)**  
 Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
277.8	3.83	3.8366	4.3063	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
280.2	4.91	4.8006	4.6131	0.3039	sII/sI
283.2	6.8	6.3904	5.0211		sII/sI
285.1	8.4	7.6967	5.2940	<b>Klauda et al.</b>	sII/sI
				1.1764	

%CH<sub>4</sub> = 92; %CO<sub>2</sub> = 8

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
275.8	3.1	3.1865	4.0112	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
287.2	10.76	9.2879	5.5419	0.6928	sI
				<b>Klauda et al.</b>	
				2.1534	

%CH<sub>4</sub> = 91; %CO<sub>2</sub> = 9

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
276.9	3.24	3.5183	3.9507	<b>Yoon et al.</b>	sII/sI
279.1	4.18	4.3191	4.2132	0.3841	sII/sI
281.6	5.38	5.3993	4.5282		sI
284	7.17	6.6720	4.8480	<b>Klauda et al.</b>	sI
287.4	10.95	9.0908	5.3316	1.6096	sI

%CH<sub>4</sub> = 87; %CO<sub>2</sub> = 13

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
279.4	3.96	4.1298	3.8941	<b>Yoon et al.</b>	sI
283.4	6.23	5.8785	4.3797	0.0908	sI
				<b>Klauda et al.</b>	
				0.9581	

%CH<sub>4</sub> = 78; %CO<sub>2</sub> = 22



Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.8	2.12	2.4941	3.2014	Yoon et al.	sI
287.6	10.44	8.5019	4.8267	0.7820	sI
				Klauda et al.	
%CH4 = 75; %CO2 = 25				2.2659	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.6	1.66	2.4151	2.9520	Yoon et al.	sI
276.4	2.08	2.8274	3.1257	0.7394	sI
281.6	3.79	4.5055	3.6750	Klauda et al.	sI
				0.7409	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
278.5	2.98	3.3853	3.3176	Yoon et al.	sI
280.7	4.03	4.1279	3.5525	0.2516	sI
				Klauda et al.	
%CH4 = 60; %CO2 = 40				0.0699	

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.7	1.81	2.1626	2.7760	Yoon et al.	sI
285.1	6.84	6.1260	3.9731	0.1807	sI
				Klauda et al.	
%CH4 = 56; %CO2 = 44				0.9504	

➤ Metano – Sulfuro de Hidrógeno

Experimento : Noaker & Katz (1954)  
 Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.			AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	% CH4	% CO2		
278.4	3.24	3.4761	99	1	Yoon et al.	sII
278.7	2.83	2.7507	97	3	0.4906	sII
279.3	2.21	2.2150	94.27	5.73		sI
279.8	1.03	0.9095	78.6	21.4		sI
287.6	2.1	1.7814	78	22		sI
288.7	4.83	4.1116	91.77	8.23		sI
290.1	6.79	5.1870	93	7		sI
276.5	2.03	2.0563	96.22	3.78		sII
281.5	2.07	1.9596	90.5	9.5		sI
287.3	3.59	2.9695	89	11		sI
292.1	6	4.4773	88.5	11.5		sI
295.4	5.07	4.0088	80.2	19.8		sI

➤ Metano – Isobutano

Experimento : **McLeod & Campbell (1961)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
288.6	6.79	5.8666	<b>Yoon et al.</b>	sII
295.2	21.06	15.8776	11.7305	sII
297.6	33.61	22.9841		sII
297.8	34.51	23.6581		sII
299.9	49.13	31.4766		sII
300	47.68	31.8831		sII
302.1	62.23	41.1504		sII

%CH<sub>4</sub> = 98.6; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.4

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
293.8	6.72	7.1149	<b>Yoon et al.</b>	sII
294.3	6.72	7.7088	5.9922	sII
294.6	7.69	8.1021		sII
295.3	10.58	9.1493		sII
296.5	13.89	11.4879		sII
296.7	13.96	11.9578		sII
297.1	13.96	12.9715		sII
298.2	23.27	16.2284		sII
298.3	23.82	16.5533		sII
300.5	34.58	24.4666		sII
302.6	48.37	33.0509		sII
303.1	49.06	35.2348		sII
305	63.33	44.0249		sII

%CH<sub>4</sub> = 95.4; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 4.6

Experimento : **Wu et al. (1976)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
275.4	1.27	1.5509	<b>Yoon et al.</b>	sII
280	2.19	2.5770	0.2450	sII
283.5	3.34	3.8266		sII
287.4	5.9	6.1541		sII
290.9	10.04	9.8565		sII

%CH<sub>4</sub> = 99.18; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.82

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
274.4	0.95	1.1989	Yoon et al.	sII
277.7	1.39	1.7298	0.4449	sII
279.9	1.8	2.2113		sII
283.2	2.7	3.2191		sII
284.9	3.47	3.9309		sII
287.5	4.88	5.4124		sII
290	6.95	7.5517		sII

%CH<sub>4</sub> = 98.8; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.2

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
274.4	0.703	0.8786	Yoon et al.	sII
277.8	1.08	1.2935	0.1647	sII
279.8	1.39	1.6221		sII
283.3	2.15	2.4183		sII
285.2	2.74	3.0185		sII
287.2	3.45	3.8394		sII
289.3	4.56	5.0089		sII
293.6	10.07	9.3811		sII

%CH<sub>4</sub> = 97.5; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 2.5

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
274.8	0.505	0.6146	Yoon et al.	sII
280.4	1.01	1.1885	0.1925	sII
284.5	1.69	1.9129		sII
288.5	2.82	3.0789		sII

%CH<sub>4</sub> = 94; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 6

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
274	0.304	0.3488	Yoon et al.	sII
278.9	0.564	0.6543	0.1074	sII
283.4	1.03	1.1362		sII
288.9	2.03	2.2185		sII

%CH<sub>4</sub> = 84.8; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 15.2

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
273.9	0.208	0.2447	Yoon et al.	sII
277.2	0.356	0.3902	0.0329	sII
279.2	0.477	0.5123		sII
280.8	0.602	0.6338		sII
282.7	0.786	0.8126		sII

%CH<sub>4</sub> = 71.4; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 28.6

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.8	0.159	0.1533	Yoon et al.	sII
275.5	0.221	0.2043	0.0162	sII
276.9	0.284	0.2578		sII

%CH<sub>4</sub> = 36.4; %iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 63.6

➤ Metano – nButano

Experimento : McLeod & Campbell (1961)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
282.5	5.76	3.7905	Yoon et al.	sII
285	7.69	5.1168	7.5082	sII
285.7	9.07	5.5830		sII
286.3	10.45	6.0243		sII
287.7	12.45	7.2329		sII
295.7	34.58	22.2461		sII
301.1	65.95	43.3992		sII

%CH<sub>4</sub> = 97.4; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 2.6

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
285.3	7	4.2097	Yoon et al.	sII
286.6	8.69	4.9860	11.9591	sII
287.5	10.65	5.6345		sII
287.6	10.65	5.7134		sII
288.8	13.89	6.7874		sII
290.3	17.96	8.5586		sII
292.4	23.89	12.1707		sII
295.1	34.16	18.8756		sII
297.9	48.23	28.0437		sII
300.1	61.61	37.0043		sII
301.1	68.43	41.6266		sII

%CH<sub>4</sub> = 94.7; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 5.3

Experimento : Ng & Robinson (1976b)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
276	2.48	2.1054	Yoon et al.	sII
279.4	3.82	3.0494	2.5942	sII
283.4	6.65	4.7891		sII
286.1	10.08	6.6059		sII
287.4	12.06	7.7633		sII
288.5	13.72	8.9315		sII

%CH<sub>4</sub> = 98.36; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.64

Experimentales		Yoon et al.		AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
276.4	2.3	1.9343		Yoon et al.	sII
279.7	3.59	2.7909		1.8299	sII
282.4	5.13	3.8010			sII
284.75	7.47	5.0311			sII
286.4	10.4	6.1834			sII

%CH<sub>4</sub> = 97.52; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 2.48

Experimentales		Yoon et al.		AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
276.91	2.15	1.7656		Yoon et al.	sII
279.74	3.14	2.4299		2.0689	sII
283.12	5.09	3.6033			sII
285.95	8.16	5.1177			sII
287.55	11.05	6.3289			sII

%CH<sub>4</sub> = 96.06; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 3.91

Experimentales		Yoon et al.		AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
277.99	2.05	1.7103		Yoon et al.	sII
281.43	3.29	2.5438		0.5429	sII

%CH<sub>4</sub> = 94.18; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 5.82

➤ Etano – Propano

Experimento : Holder & Hand (1982)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.		Klauda et al.	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
276.5	0.46	0.1561	12.5785	Yoon et al.	sII
276.9	0.53	0.1687	14.1966	0.3735	sII
277.9	0.66	0.2048	3.6999	Klauda et al.	sI
				9.6083	

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 28; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 72

Experimentales		Yoon et al.		Klauda et al.	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
275.9	0.05	0.1786	11.3109	Yoon et al.	sII
276.4	0.57	0.1968	2.7469	0.3112	sII/sI
276.7	0.61	0.2086	3.2480		sII/sI
277	0.65	0.2211	3.7650	Klauda et al.	sII/sI
277.4	0.72	0.2391	4.4768	4.5895	sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 44.3; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 55.7

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
275.8	0.5	0.1802	10.9736	Yoon et al.	sII
276.4	0.59	0.2025	2.8520	0.4455	sII/sI
277	0.66	0.2275	3.8790		sII/sI
277.6	0.77	0.2558	4.9656	Klauda et al.	sII/sI
278	0.85	0.2766	5.7180	5.0036	sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 45.9; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 54.1

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.9	0.44	0.1938	2.1465	Yoon et al.	sII/sI
274.2	0.47	0.2054	2.1740	0.4428	sII/sI
275.1	0.59	0.2445	2.2588		sII/sI
275.8	0.69	0.2803	2.3269	Klauda et al.	sII/sI
276.2	0.83	0.3031	2.3667	1.5947	sII/sI
276.3	0.85	0.3091	2.3768		sII/sI
276.5	0.87	0.3215	2.3970		sII/sI
277.6	1.06	0.3995	2.5112		sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 65.8; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 34.2

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
275.6	0.75	0.2855	2.2312	Yoon et al.	sII/sI
276.1	0.87	0.3149	2.2789	0.7323	sII/sI
277.1	1.14	0.3834	2.3774		sII/sI
277.2	1.16	0.3911	2.3875	Klauda et al.	sII/sI
277.9	1.22	0.4496	2.4592	1.2521	sII/sI
278.6	1.3	0.5174	2.5330		sII/sI
279.4	1.43	0.6087	2.6200		sII/sI
280.4	1.56	0.7485	2.7330		sII/sI
280.6	1.61	0.7806	2.7562		sII/sI
281.1	1.63	0.8678	2.8150		sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 67.8; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 32.2

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.4	0.49	0.2190	1.8710	Yoon et al.	sII/sI
273.9	0.54	0.2413	1.9109	0.4000	sII/sI
274.3	0.61	0.2608	1.9434		sII/sI
274.6	0.6	0.2765	1.9681	Klauda et al.	sII/sI
275.3	0.77	0.3170	2.0269	1.2918	sII/sI
275.6	0.87	0.3362	2.0526		sII/sI
275.8	0.92	0.3497	2.0699		sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 72.9; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 27.1

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
274.5	0.63	0.2819	1.9260	Yoon et al.	sII/sI
274.7	0.69	0.2931	1.9423	0.4802	sII/sI
275.2	0.79	0.3232	1.9835		sII/sI
276.4	0.94	0.4094	2.0857	Klauda et al.	sII/sI
277.1	1.02	0.4705	2.1477	1.1829	sII/sI
277.7	1.12	0.5307	2.2023		sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 74; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 26

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.1	0.54	0.2923	1.6251	Yoon et al.	sII/sI
273.8	0.64	0.3351	1.6730	0.2810	sII/sI
274.3	0.66	0.3696	1.7080		sII/sI
274.7	0.71	0.3999	1.7364	Klauda et al.	sII/sI
276.8	0.94	0.6080	1.8933	0.9746	sII/sI
278.9	1.21	0.9383	2.0633		sII/sI
279.6	1.3	1.0902	2.1231		sII/sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 81.4; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 18.6

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
275.7	0.74	0.2517	2.3218	Yoon et al.	sII
277.2	0.9	0.3377	2.4950	0.5835	sII
280.6	1.37	0.6700	3.0053	Klauda et al.	sII/sI
				1.6040	

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 85; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 15

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
279.7	1.19	1.0469	2.0009	Yoon et al.	sI
280.2	1.3	1.1058	2.0416	0.3160	sI
282.1	1.67	1.3654	2.2035		sI
283.2	2.03	1.5470	2.3028	Klauda et al.	sI
283.3	2.02	1.5649	2.3121	0.5302	sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 85.7; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 14.3

➤ Etano – Dióxido de Carbono

Experimento : Fan & Guo (1999)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
276	0.00158	1.7386	2.2586	Yoon et al.	sI
278.2	0.00207	2.1518	2.4433	2.6014	sI
280.4	0.00284	2.6813	2.6418		sI
281.6	0.00331	3.0356	2.7564	Klauda et al.	sI
282.7	0.0039	3.4133	2.8655	2.5904	sI

%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 5.31; %CO<sub>2</sub> = 94.69

Experimento : **Adisasmito et al. (1992)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	%C2H6	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]				
275.6	0.6964	1.2131	1.9765	20.2	79.8	Yoon et al.	sI
282	1.7168	1.7226	2.1918	40	60	0.4736	sI
284.4	2.8337	1.8333	2.1791	60.2	39.8		sI
274.2	1.0411	0.5615	1.3930	80.7	19.3	Klauda et al.	sI
278.6	2.2201	0.8095	1.5951	95.5	4.5	0.1655	sI

➤ Propano – Dióxido de Carbono

Experimento : **Adisasmito & Sloan (1992)**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	%C3H8	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]				
273.7	0.2206	0.0722	9.4025	90.1	9.9	Yoon et al.	sII/sI
273.7	0.262	0.1050	1.2486	56.5	43.5	0.3326	sII
273.7	0.3378	0.1371	1.2990	39.8	60.2		sII
273.7	0.4068	0.1726	1.4031	29	71	Klauda et al.	sII
273.7	0.4895	0.2613	1.7174	15.8	84.2	1.7949	sII
273.7	0.5929	0.3202	1.9404	11.5	88.5		sII
273.7	0.655	0.3675	2.1233	9.2	90.8		sII
273.7	0.7171	0.4438	2.3645	6.7	93.3		sII/sI
273.7	0.8481	0.4921	2.3311	5.6	94.4		sII/sI
273.7	0.9859	0.5430	2.3044	4.7	95.3		sII/sI
273.7	1.2617	0.6191	2.2753	3.7	96.3		sII/sI
273.7	1.4065	0.7045	2.2525	2.9	97.1		sII/sI
273.7	1.3583	0.9796	2.2135	1.5	98.5		sII/sI

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	%C3H8	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]				
278.2	0.5516	0.2109	1.5572	64.3	35.7	Yoon et al.	sII
278.2	0.7171	0.3025	1.6340	36.6	63.4	0.7765	sII
278.2	0.9653	0.4509	1.9968	18.9	81.1		sII
278.2	1.3376	0.6053	2.7098	8.8	91.2	Klauda et al.	sII
278.2	1.5375	0.7812	2.8057	7.1	92.9	0.7921	sII/sI
278.2	2.1649	0.9124	2.7391	5.3	94.7		sII/sI
278.2	2.4407	0.9824	2.7139	4.6	95.4		sII/sI
278.2	2.3442	1.2217	2.6578	3	97		sII/sI
278.2	2.227	1.8303	2.6003	1.3	98.7		sII/sI



Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	%C3H8	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]				
282	1.2483	0.4032	1.8700	65	35	<b>Yoon et al.</b>	sII
282	1.3172	0.5023	1.8976	42.3	57.7	1.4009	sII
282	1.5103	0.7329	2.3221	20.6	79.4		sII
282	1.8	0.8717	2.6329	14.8	85.2	<b>Klauda et al.</b>	sII
282	2.2069	0.9943	2.9234	11.5	88.5	0.1360	sII
282	2.7793	1.1162	3.2248	9.2	90.8		sII
282	3.1862	1.1996	3.2675	8	92		sII/sI
282	3.8	1.2664	3.2312	7.2	92.8		sII/sI
282	3.8207	1.5578	3.1262	4.8	95.2		sII/sI
282	3.7241	1.9755	3.0512	3	97		sII/sI
282	3.6414	3.0047	2.9831	1.3	98.7		sII/sI

➤ Nitrógeno – Dióxido de Carbono

Experimento : **Fan & Guo (1999)**

Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.1	1.22	1.6150	2.1995	<b>Yoon et al.</b>	sI
274.6	1.54	1.8639	2.3229	0.2933	sI
278.3	2.42	2.6922	2.6556		sI
279.4	2.89	3.0213	2.7629	<b>Klauda et al.</b>	sI
280.2	2.95	3.2943	2.8436	0.3529	sI

%N2 = 3.48; %CO2 = 96.52

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
273.4	1.37	1.7636	2.3497	<b>Yoon et al.</b>	sI
274.1	1.53	1.8860	2.4102	0.3311	sI
276.7	1.89	2.4347	2.6481		sI
279.1	3.09	3.1201	2.8872	<b>Klauda et al.</b>	sI
				0.6038	

%N2 = 9.01; %CO2 = 90.99

➤ Isobutano – Dióxido de Carbono

Experimento : **Adisasmito et al. (1992)**

Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Yoon et al.	%i-C4H10	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]				
273.7	0.1448	0.1366	79.3	20.7	<b>Yoon et al.</b>	sII
273.7	0.1655	0.1945	47.2	52.8	0.0789	sII
273.7	0.2068	0.2432	33.4	66.6		sII
273.7	0.2758	0.3107	22.5	77.5		sII
273.7	0.3447	0.3850	15.7	84.3		sII
273.7	0.4275	0.4796	10.7	89.3		sII
273.7	0.5654	0.6689	5.8	94.2		sII

Experimento : Adisasmito et al. (1992)

Equilibrio : Lw - H - V

continuación

Experimentales		Yoon et al.				
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	%i-C4H10	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
273.7	0.7446	0.8915	3.3	96.7		sII
273.7	0.9377	1.0608	2.3	97.7		sII
273.7	1.1376	1.2188	1.7	98.3		sII
273.7	1.3583	1.3277	1.4	98.6		sII
273.7	1.3238	1.6623	0.7	99.3		sII

Experimentales		Yoon et al.				
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	%i-C4H10	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
275.9	0.262	0.2230	69.2	30.8	Yoon et al.	sII
275.9	0.2758	0.2487	57.7	42.3	0.0759	sII
275.9	0.3034	0.3035	41.2	58.8		sII
275.9	0.3583	0.3858	27.2	72.8		sII
275.9	0.4964	0.5464	14.6	85.4		sII
275.9	0.6343	0.7490	8.1	91.9		sII
275.9	0.7446	0.9062	5.6	94.4		sII
275.9	0.8274	1.0007	4.6	95.4		sII
275.9	0.9997	1.1616	3.4	96.6		sII
275.9	1.2342	1.3212	2.6	97.4		sII
275.9	1.7237	1.6074	1.7	98.3		sII
275.9	1.703	2.0198	1	99		sII

Experimentales		Yoon et al.				
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	%i-C4H10	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
280.9	0.8756	0.9061	20.9	79.1	Yoon et al.	sII
280.9	1.0549	1.0715	14.8	85.2	0.1920	sII
280.9	1.5237	1.4346	8.2	91.8		sII
280.9	1.7995	1.6904	5.9	94.1		sII
280.9	2.0339	1.8939	4.7	95.3		sII
280.9	2.3166	2.0795	3.9	96.1		sII
280.9	3.1785	2.5017	2.7	97.3		sII
280.9	3.1716	2.8406	2.1	97.9		sII

➤ Isobutano – nButano

Experimento : Godbole (1981)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
267.3	0.0688	Sin convergencia	Yoon et al.	
261.1	0.0562	0.033530301	0.045734849	sII

%iC4H10 = 0.77; %nC4H10 = 99.23

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
263.4	0.0732	0.055477982	Yoon et al.	sII
265.3	0.0808	11.50261197	5.702044977	sII

%iC4H10 = 0.748; %nC4H10 = 99.252

➤ nButano – Dióxido de Carbono

Experimento : Adisasmto & Sloan (1992)

Equilibrio : Lw - H - V

Experimentales		Yoon et al.				
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	%n-C4H10	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
273.7	1.1379	1.1222	7.7	92.3	Yoon et al.	sII
273.7	1.2069	1.2371	6.1	93.9	0.1478	sII
273.7	1.3172	1.3991	4.5	95.5		sII
273.7	1.3517	1.6152	2.3	97.7		sI
273.7	1.3379	1.6020	1.6	98.4		sI
273.7	1.3241	1.5871	0.8	99.2		sI

Experimentales		Yoon et al.				
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	%n-C4H10	%CO2	AAD	Tipo Hidrato
277	1.9172	2.0969	5.6	94.4	Yoon et al.	sII
277	1.9931	2.2334	4.8	95.2	0.2627	sII
277	2.0828	2.3643	3.2	96.8		sI
277	2.0414	2.3289	2	98		sI
277	2.0138	2.3057	1.2	98.8		sI
277	1.9931	2.2886	0.6	99.4		sI

MEZCLAS TERNARIAS

➤ Metano – Propano – nButano

Experimento : Paranjpe et al. (1987)

Equilibrio : Lw-H-V-LHC

Experimentales		Yoon et al.					
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	% CH4	%C3H8	%n-C4H10	AAD	Tipo Hidrato
268.2	0.2165	0.0473	0.349	0.407	0.244	Yoon et al.	sII
268.2	0.2703	0.1371	0.736	0.082	0.182	0.2217	sII
268.2	0.3627		0.84	0.027	0.127		

Experimentales		Yoon et al.					
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	% CH4	%C3H8	%n-C4H10	AAD	Tipo Hidrato
275.2	0.4785	0.2220	0.327	0.258	0.415	Yoon et al.	sII
275.2	0.5234	0.5077	0.922	0.051	0.027	0.0085	sII
275.2	0.5516	0.8492	0.935	0.012	0.053		sII

Experimentales		Yoon et al.				AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	% CH4	%C3H8	%n-C4H10		
281.2	1.048	0.5604	0.686	0.206	0.108	Yoon et al.	sII
281.2	1.2066	0.8030	0.836	0.09	0.074	0.4209	sII
281.2	2.6438	2.2722	0.965	0.005	0.031		sII

➤ Metano – Dióxido de Carbono – Sulfuro de Hidrógeno

Experimento : **Sun et al. (2003)**  
 Equilibrio : **Lw – H – V**

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
274.2	1.044	1.4726	Yoon et al.	sII
277.2	1.58	1.9246	0.5850	sI
280.2	2.352	2.5029		sI
282.2	3.126	2.9864		sI
284.2	3.964	3.5693		sI
286.2	5.121	4.2760		sI
288.2	6.358	5.1386		sI
289.2	7.212	5.6412		sI
290.2	8.22	6.2001		sI

%CH4 = 87.65; %CO2 = 7.4; %H2S = 4.95

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
276.2	1.114	1.4633	Yoon et al.	sI
278.2	1.385	1.7445	0.6900	sI
280.2	1.815	2.0812		sI
282.2	2.265	2.4855		sI
284.2	3.11	2.9728		sI
286.2	4.065	3.5632		sI
287.2	4.57	3.9050		sI
288.2	4.89	4.2831		sI
289.2	6.11	4.7022		sI
290.2	6.862	5.1678		sI
290.9	7.65	5.5249		sI
291.2	8.024	5.686587705		sI

%CH4 = 82.45; %CO2 = 10.77; %H2S = 6.78

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
277.2	0.646	0.9460	Yoon et al.	sI
280.2	1.02	1.2342	0.7112	sI
283.2	1.428	1.6121		sI
286.2	2.08	2.1105		sI
289.2	3.164	2.7743		sI
291.2	4.07	3.3407		sI

Experimentales		Yoon et al.		continuación
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
293.2	5.27	4.0384		sI
294.7	6.698	4.6715		sI
295.7	7.91	5.1580		sI

%CH<sub>4</sub> = 77.71; %CO<sub>2</sub> = 7.31; %H<sub>2</sub>S = 14.98

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
281.2	0.582	0.8483	Yoon et al.	sI
284.2	0.786	1.1084	0.7603	sI
287.2	1.16	1.4509		sI
290.2	1.788	1.9056		sI
293.2	2.688	2.5168		sI
295.2	3.91	3.0760		sI
296.7	5.03	3.6344		sI
298.2	6.562	4.2369		sI
299.7	8.08	4.9661		sI

%CH<sub>4</sub> = 66.38; %CO<sub>2</sub> = 7; %H<sub>2</sub>S = 26.62

## MEZCLAS MULTICOMPONENTES

### ➤ Metano – Etano – Propano – Isobutano

Experimento : Mei et al. (1998)  
Equilibrio : Lw – H – V

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.5	0.92	0.8381	Yoon et al.	sII
275	1.15	0.9927	0.2169	sII
276.6	1.36	1.1873		sII
277.7	1.5	1.3420		sII
278.8	1.63	1.5163		sII
279.7	1.87	1.6754		sII
280.9	2.24	1.9140		sII
281.9	2.67	2.1392		sII

%CH<sub>4</sub> = 97.25; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 1.42; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.08;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.25

### ➤ Gas Natural

Experimento : Wilcox et al. (1941)  
Equilibrio : Lw – H – V

Experimentales		Yoon et al.		Klauda et al.	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
277.7	1.6	1.1952	3.9809	Yoon et al.	sII
279.1	1.924	1.3980	4.7270	5.0995	sII
281.8	2.648	1.8892	6.6425		sII

GAS C: %CH<sub>4</sub> = 93.2; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 4.25; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.61;  
%CO<sub>2</sub> = 0.51; %N<sub>2</sub> = 0.43

Experimento : **Wilcox et al. (1941)**  
Equilibrio : **Lw – H – V** continuación

Experimentales		Yoon et al.	Klauda et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	P [MPa]		
283.9	3.392	2.3897	8.7409	<b>Klauda et al.</b>	sII
286.7	4.82	3.2850	12.6941	7.9847	sII
289.2	6.964	4.4074	17.4096		sII
290.3	8.136	5.0403	19.7758		sII
291.2	9.481	5.6425	21.4197		sII/sI
292.1	10.501	6.3384	23.0936		sII/sI
293.3	14.13	7.4516	25.4365		sII/sI
294.3	17.16	8.5895	27.4798		sII/sI
295	20.264	9.5328	28.9563		sII/sI
295.6	22.99	10.4588	30.2505		sII/sI
296.7	27.5	12.4985	32.6884		sII/sI

**GAS C:** %CH<sub>4</sub> = 93.2; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 4.25; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.61;  
%CO<sub>2</sub> = 0.51; %N<sub>2</sub> = 0.43

Experimento : **Deaton & Frost (1946)**  
Equilibrio : **Lw – H – V**

Experimentales		Yoon et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]		
274.8	0.627	0.3659	<b>Yoon et al.</b>	sII
280.3	1.262	0.7544	1.7093	sII
283.2	1.806	1.0845		sII
285.9	2.571	1.5105		sII
288.7	3.592	2.1255		sII
290.1	4.296	2.5245		sII
291.5	5.364	3.0051		sII
292.6	6.302	3.4550		sII
294	8.536	4.1471		sII

**GAS A:** %CH<sub>4</sub> = 65.4; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 12.7; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 10.3;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 3.7; %CO<sub>2</sub> = 0.2; %N<sub>2</sub> = 7.7

Experimentales		Yoon et al.	AAD	Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]		
273.7	0.6	0.4423	<b>Yoon et al.</b>	sII
275.4	0.738	0.5461	0.4928	sII
277.6	0.993	0.7130		sII
280.4	1.338	0.9930		sII
282.6	1.779	1.2823		sII
283.7	2.089	1.4559		sII
284.3	2.248	1.5601		sII
285.9	2.668	1.8757		sII
286.5	2.861	2.0100		sII

**GAS B:** %CH<sub>4</sub> = 87.9; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 4.4; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 4.9;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.5; %CO<sub>2</sub> = 0.2; %N<sub>2</sub> = 1.1

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
273.7	0.724	0.5279	Yoon et al.	sII
274.8	0.807	0.6045	0.3053	sII
275.9	0.903	0.6910		sII
276.5	0.972	0.7428		sII
277.6	1.172	0.8472		sII
278.2	1.241	0.9097		sII
279.8	1.462	1.0982		sII
283.2	2.213	1.6304		sII

GAS C: %CH<sub>4</sub> = 78.4; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 6; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 3.6;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 2.4; %CO<sub>2</sub> = 0.2; %N<sub>2</sub> = 9.4

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
273.7	0.752	0.5349	Yoon et al.	sII
274.8	0.883	0.6121	0.3975	sII
276.5	1.089	0.7514		sII
278.7	1.4	0.9751		sII
280.4	1.675	1.1891		sII
282.1	2.096	1.4475		sII

GAS D: %CH<sub>4</sub> = 79.4; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 5.8; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 3.6;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.4; %CO<sub>2</sub> = 0.3; %N<sub>2</sub> = 9.5

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
275.4	0.945	0.7778	Yoon et al.	sII
280.3	1.717	1.3622	0.7085	sII
285.9	3.454	2.5702		sII
289.3	5.254	3.8259		sII

GAS E: %CH<sub>4</sub> = 87.8; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 4; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2.1;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.5; %CO<sub>2</sub> = 3.25; %H<sub>2</sub>S = 0.25; %N<sub>2</sub> = 1.1

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
273.7	0.765	0.6388	Yoon et al.	sII
277.6	1.241	1.0075	1.3042	sII
280.4	1.731	1.3888		sII
285.9	3.461	2.6109		sII
288.7	4.895	3.6415		sII
292.1	8.653	5.6188		sII
292.7	9.391	6.1011		sII

GAS F: %CH<sub>4</sub> = 91; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 3.2; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 3.1; %CO<sub>2</sub> = 0.4; %N<sub>2</sub> = 0.3

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	0.758	0.6260	Yoon et al.	sII
277.6	1.234	0.9878	0.9710	sII
280.4	1.723	1.3615		sII
285.9	3.468	2.5540		sII
288.7	5.033	3.5529		sII
291.5	7.729	5.0369		sII

GAS G: %CH<sub>4</sub> = 90.8; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 3; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2.1;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 3.2; %N<sub>2</sub> = 1

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
274.2	0.758	0.6083	Yoon et al.	sII
275.4	0.945	0.7036	0.3617	sII
277.6	1.255	0.9145		sII
280.4	1.758	1.2685		sII
282.1	2.131	1.5436		sII

GAS H: %CH<sub>4</sub> = 75.2; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 5.9; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 3.3;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.1; %CO<sub>2</sub> = 0.2; %N<sub>2</sub> = 14.3

T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	0.793	0.6686	Yoon et al.	sII
275.3	0.972	0.8064	0.2289	sII
277.6	1.31	1.0514		sII
280.4	1.813	1.4460		sII

GAS I: %CH<sub>4</sub> = 88.5; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 4.3; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.7; %N<sub>2</sub> = 3.4

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	0.883	0.7380	Yoon et al.	sII
274.3	0.952	0.7914	1.0061	sII
274.8	1.02	0.8385		sII
275.9	1.172	0.9518		sII
277.6	1.441	1.1559		sII
280.4	2.006	1.5883		sII
283.2	2.841	2.1836		sII
285.4	3.765	2.8131		sII
285.9	4.027	2.9822		sII
286.5	4.364	3.2003		sII
287.1	4.675	3.4365		sII
287.6	5.068	3.6487		sII
288.2	5.433	3.9237		sII
288.7	5.812	4.1717		sII
289.8	6.985	4.7873		sII
290.9	8.384	5.5199		sII

GAS J: %CH<sub>4</sub> = 90.6; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 3.8; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.5;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 2; %CO<sub>2</sub> = 0.9; %N<sub>2</sub> = 1.2



Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
274.3	1.069	0.8279	Yoon et al.	sII
275.4	1.22	0.9425	0.6198	sII
277.6	1.607	1.2177		sII
280.4	2.248	1.6801		sII
283.2	3.165	2.3150		sII
286	4.592	3.1992		sII

GAS K: %CH<sub>4</sub> = 67.4; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 3.7; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.9;  
%nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.2; %CO<sub>2</sub> = 0.8; %N<sub>2</sub> = 25

Experimentales		Yoon et al.		Klauda et al.	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	AAD	Tipo Hidrato
273.7	1.262	0.7231	2.6416	Yoon et al.	sII
274.8	1.427	0.8206	3.0154	2.1475	sII
277.6	2.027	1.1271	4.2421		sII
280.4	2.855	1.5419	6.0322	Klauda et al.	sII
283.2	4.047	2.1076	8.7077	4.3562	sII
287.7	7.425	3.5138	15.7554		sII
289.8	10.329	4.5057	19.4712		sII/sI

GAS L: %CH<sub>4</sub> = 96.5; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 0.9; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.8;  
%CO<sub>2</sub> = 0.6; %N<sub>2</sub> = 0.2

Experimento : McLeod & Campbell (1961)  
Equilibrio : Lw – H – V

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
293.6	13.55	7.0169	Yoon et al.	sII
295.8	20.24	9.7881	17.9680	sII
297.5	27.68	13.0959		sII
298.6	33.75	15.9653		sII
300	41.34	20.4086		sII
301.7	52.16	26.7818		sII
303.1	62.85	32.7372		sII

%CH<sub>4</sub> = 90.6; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 6.6; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2.8;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.5; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.5

Experimento : Adisasmito & Sloan (1992)  
Equilibrio : Lw – H – V

Experimentales		Yoon et al.		Tipo Hidrato
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	
273.7	0.4966	0.3518	Yoon et al.	sII
276.5	0.7034	0.5076	0.2528	sII
279.3	0.9862	0.7227		sII
282	1.4138	1.0065		sII

GAS A: %CH<sub>4</sub> = 76.62; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 11.99; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 6.91;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.82; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 2.66

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	0.5931	0.4496	Yoon et al.	sII
276.5	0.8414	0.6451	0.2625	sII
279.3	1.2207	0.9162		sII
282	1.6828	1.2771		sII

GAS B: %CH<sub>4</sub> = 52.55; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 8.12; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 4.74;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.31; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1.88; %CO<sub>2</sub> = 31.4

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	0.7586	0.6082	Yoon et al.	sII
276.5	1.0897	0.8692	0.2997	sII
279.3	1.5655	1.2350		sII
282	2.2276	1.7302		sII

GAS C: %CH<sub>4</sub> = 24.42; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 3.99; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 3.07;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.75; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.92; %CO<sub>2</sub> = 66.85

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	1.3655	0.8598	Yoon et al.	sII
276.5	1.869	1.2207	0.7638	sII
279.3	2.5655	1.7328		sII
282	3.5103	2.4420		sII

GAS D: %CH<sub>4</sub> = 12.38; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 1.96; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1.66;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.37; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.48; %CO<sub>2</sub> = 83.15

Experimentales		Yoon et al.		
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	AAD	Tipo Hidrato
273.7	1.3379	1.1805	Yoon et al.	sII
276.5	1.8414	1.6718	0.1344	sII
279.3	2.531	2.3828		sII
282	3.469	3.4065		sII

GAS E: %CH<sub>4</sub> = 7.86; %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 1.13; %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 0.86;  
%iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.2; %nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0.33; %CO<sub>2</sub> = 89.62

MODELO PROPUESTO

➤ Componentes Puros

Experimento : **METANO – AGUA**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Propuesta	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	Tipo Hidrato
273.2	2.65	7.215700951	sII
280.4	5.58	14.78220261	sI
291.7	20.11	48.85578619	sI
300.2	56.9	103.7642231	sI
310.29	158	214.4574809	sI
320.33	455	395.0663603	sI
322.8	707	454.3119837	sI
325.6	864	530.4830773	sI
326.6	983	560.2770806	sI
326.8	1000	566.4117466	sI

Experimento : **ETANO – AGUA**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Propuesta	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	Tipo Hidrato
273.7	0.503	1.123345373	sI
278.7	0.931	2.151882645	sI
280.4	1.165	2.711132784	sI
282.1	1.448	8.035274226	sI
285.4	2.31	24.61242896	sI
286.5	2.73	31.0973233	sI

Experimento : **NITRÓGENO – AGUA**  
Equilibrio : **Lw - H - V**

Experimentales		Propuesta	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	Tipo Hidrato
285.63	55	22.72823057	sII
291.96	101	39.50386611	sII
294.6	127	49.82759492	sII
296.62	152	59.52919358	sII
299.31	195	75.46406271	sII
303.08	265	105.3779932	sII
304.23	294	116.7694802	sII
304.56	306	120.2736151	sII
307.21	373	152.9114609	sII
308.09	398	165.8419368	sII
308.82	420	177.5299264	sII
309.43	439	188.0453045	sII

➤ Mezclas Binarias

Experimento : **METANO - PROPANO**  
Equilibrio : **Lw - H - V**  
Autor: **McLeod & Campbell (1961)**

Experimentales		Propuesta	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	Tipo Hidrato
290.7	6.93	35.66094816	sII
293.3	10.45	48.84312449	sII
294.5	13.89	55.63105828	sII
296.6	20.86	68.55108205	sII
299.1	34.51	85.57428136	sII
301.6	48.37	104.2287777	sII
303.7	62.47	121.0177696	sII
304.4	68.98	126.8184625	sII
<b>%CH4 = 96.5; %C3H6 = 3.5</b>			

➤ Mezclas Multicomponentes

Experimento : **GAS NATURAL**  
Equilibrio : **Lw - H - V**  
Autor: **Wilcox et al. (1941)**

Experimentales		Combinación	
T [K]	P [MPa]	P [MPa]	Tipo Hidrato
277.7	1.6	5.764699557	sII
279.1	1.924	6.913697425	sII
281.8	2.648	10.1768933	sII
283.9	3.392	14.23824541	sII
286.7	4.82	22.23537903	sII
289.2	6.964	31.73065577	sII
290.3	8.136	36.60729433	sII
291.2	9.481	40.91979373	sII
292.1	10.501	45.52490086	sII
293.3	14.13	52.12238334	sII
294.3	17.16	58.01991156	sII
295	20.264	61.98527933	sI
295.6	22.99	65.46247444	sI
296.7	27.5	72.17045261	sI
<b>%CH4 = 93.2; %C2H6 = 4.25; %C3H8 = 1.61; %N2 = 0.43</b>			

**APÉNDICE E**

**TRABAJOS  
GENERADOS A  
PARTIR DE ÉSTA  
TESIS**

Otro enfoque que puede ocuparse para la estimación de las condiciones de formación de hidratos, es el método propuesto por del Río J. M. et al. (2009) en su artículo *Equations to Predict Precipitation Onset and Bubble Point Pressures of Asphaltenic Reservoir fluids*, en el que se buscaron las condiciones a las que precipitan los asfaltenos mediante un análisis de regresión múltiple lineal de datos experimentales. En base a dicha metodología, se amplió el método a hidratos de gas natural. Un primer artículo en el que se describe dicha ampliación, se presentó en el XXX Congreso Nacional de Termodinámica CEVIDE – UAEH, realizado en Pachuca, Hgo., del 7 al 11 de septiembre de 2015. Actualmente se trabaja en la presentación de la ampliación de ésta metodología en una revista científica internacional. El siguiente artículo es la versión en español que muestra la metodología ampliada a hidratos.

### **Ecuaciones para Predecir Presiones de Formación Incipiente de Hidratos de Gas Natural**

Martínez-Esquivel Dennise, Bahena-Aguilar Gilberto, Carreón-Calderón Bernardo, Uribe-Vargas Verónica, Ramírez-Jaramillo Edgar.

Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado; Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, D.F., C.P. 07730, México.

*Se propone un conjunto de ecuaciones para predecir las presiones de formación incipiente de reservorios de fases fluidas que contienen gas natural en un amplio rango de temperatura. Al desarrollar las ecuaciones, se analizaron datos de laboratorio de 17 tipos de gases y se encontró una correlación de estos datos con la temperatura. En una de las versiones, se requiere únicamente un dato de presión/temperatura para predecir la curva completa de puntos incipientes a cualquier temperatura. Para la obtención de los modelos se ocupó una metodología basada en un análisis de regresión múltiple lineal modificado, propuesto por del Río J. M. et al. (2009). Las desviaciones absolutas promedio en las presiones de saturación calculadas mediante las ecuaciones propuestas son 0.109 y 0.052 MPa para las correlaciones de un punto y para las correlaciones basadas en la composición respectivamente. Dichas correlaciones permiten estimar las curvas de equilibrio (P-T) de formación de hidratos de gas natural para cualquier temperatura, dentro del rango de aplicación de 273.7 a 292.7 K y de 0.6 a 10.501 MPa. Las expresiones desarrolladas son simples y pueden ser utilizadas para proporcionar predicciones razonables de las presiones de saturación de hidratos de gas natural en casos en los que los datos de laboratorio sean escasos.*

#### **1. Introducción**

Los hidratos de gas natural son compuestos sólidos no estequiométricos de inclusión cristalina, macroscópicamente parecidos al hielo, que constituyen un subgrupo de los Clatratos. Estos compuestos se forman cuando el agua se asocia con pequeñas moléculas disueltas de gases ligeras, no polares e hidrofóbicas, generalmente a bajas temperaturas y altas presiones sin que se genere alguna unión química<sup>4,6,9,10</sup>.

El papel de las moléculas de agua (moléculas *anfitrión*) es formar, mediante una red de puentes de hidrógeno, una estructura cristalina continua conocida como el enrejado del hidrato, la cual consiste de intersticios disponibles denominados cavidades o jaulas. Estas cavidades encapsulan a las moléculas de gas (moléculas *huésped*) con la finalidad de brindar estabilidad a los enrejados de agua, atribuida a las fuerzas de atracción de van der Waals entre ellas<sup>3,4,14,23,26</sup>.

Se conocen tres tipos de estructuras cristalinas distintas de hidratos comúnmente encontrados tanto en la Industria como en la naturaleza formadas a partir de los gases formadores, constituyentes del gas natural, conocidas como estructuras *sI*, *sII* y *sH*. La estructura que verdaderamente se forma depende de los diámetros moleculares de las moléculas de gas en el hidrato; para mezclas gaseosas la estructura también depende de la composición del sistema<sup>12,13,18</sup>.

Desde su primera concepción, a los hidratos de gas se les consideró como una disolución sólida, en la que el enrejado del hidrato vacío hipotético se le adjudicó el papel del disolvente, mientras que a las moléculas aprisionadas el del soluto, y que de forma supuesta pueden rotar y vibrar libremente dentro de la cavidad<sup>4,9,14,32</sup>.

La relación del número de moléculas de gas respecto de las moléculas de agua en la fase hidrato en equilibrio depende de la temperatura y presión a la que se formen los hidratos. Como máximo, puede existir una molécula de gas por cavidad, por lo que de manera ideal, todas las cavidades del hidrato deberían estar ocupadas, sin embargo siempre hay jaulas vacías debido a que no es necesario que se cumpla la idealidad para que el hidrato se forme<sup>14,21</sup>.

Las estructuras de hidratos *sI* y *sII* fueron determinadas a principios de los 1950, mientras que la estructura *sH* fue descubierta hasta 1987; hasta su descubrimiento se asumía que las moléculas más grandes que el n-butano no eran formadoras de hidratos, sin embargo es capaz de encapsular hidrocarburos con 10 átomos de carbono (moléculas  $\leq 9 \text{ \AA}$  de diámetro). Las tres estructuras tienen en común una pequeña cavidad, así como cavidades de un mayor tamaño en orden creciente respectivamente<sup>3,22,27</sup>.

Los hidratos *sI* y *sII* son estructuras cúbicas centradas en cuerpo compuestas por dos tipos de jaulas poliédricas. Mientras que la *sH* es una estructura hexagonal compuesta por tres tipos de diferentes cavidades poliédricas<sup>18,21</sup>.

La estructura *sI*, constituida por 46 moléculas de agua presenta 2 cavidades pequeñas dodecaédricas con caras pentagonales ( $5^{12}$ ) de aproximadamente  $3.95 \text{ \AA}$  de radio promedio por poliedro, así como de 6 cavidades grandes tetraédricas que cuentan con doce caras pentagonales y dos caras hexagonales opuestas ( $5^{12}6^2$ ) que sirven para conectar a los 2 dodecaedros regulares pequeños, el radio promedio aproximado del poliedro tetraédrico es de  $4.30 \text{ \AA}$ . La ocupación máxima posible de estas cavidades, (máximo número de hidratación) de acuerdo a su fórmula de celda unitaria ( $2(5^{12}) \cdot 6(5^{12}6^2) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ) es  $4/23$ <sup>18,27</sup>.

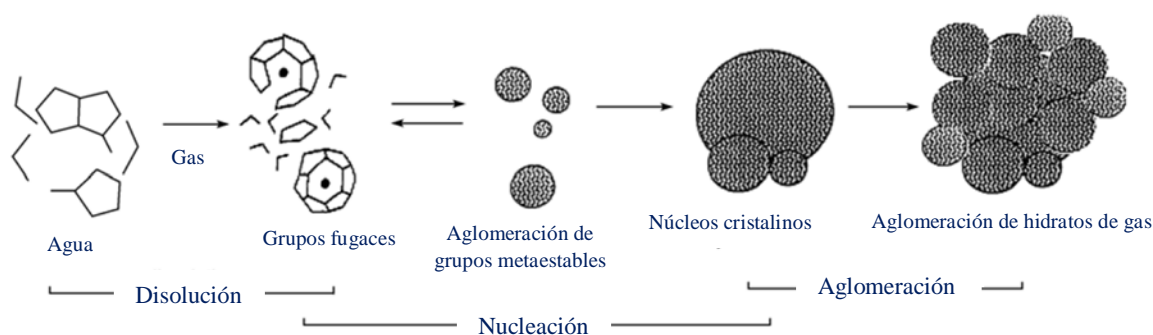
La estructura *sII*, compuesta por 136 moléculas de agua, presenta 16 cavidades pequeñas dodecaédricas distorsionadas con caras pentagonales ( $5^{12}$ ) con un radio promedio de  $3.91 \text{ \AA}$ , así como de 8 cavidades grandes hexaédricas casi esféricas que cuentan con doce caras pentagonales y cuatro caras hexagonales ( $5^{12}6^4$ ) de aproximadamente  $4.73 \text{ \AA}$  de radio promedio. Su máximo número de hidratación de acuerdo a su fórmula de celda unitaria ( $16(5^{12}) \cdot 8(5^{12}6^4) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ ) es  $3/17$ <sup>18,27</sup>.

La estructura *sH*, compuesta por 34 moléculas de agua, presenta 3 cavidades dodecaédricas distorsionadas pequeñas con caras pentagonales ( $5^{12}$ ) idénticas a la estructura *sII*, así como de 2 cavidades también dodecaédricas ligeramente más grandes que cuentan con tres caras cuadradas, seis caras pentagonales y tres caras hexagonales ( $4^35^66^3$ ) de aproximadamente  $4.06 \text{ \AA}$  de radio, y 1 cavidad icosaédrica grande que cuenta con doce caras pentagonales y ocho caras hexagonales ( $5^{12}6^8$ ) de aproximadamente  $5.71 \text{ \AA}$  de radio de jaula. Su máximo número de hidratación de acuerdo a su fórmula de celda unitaria ( $3(5^{12}) \cdot 2(4^35^66^3) \cdot 1(5^{12}6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ) es  $3/17$ <sup>21,22</sup>.

Generalmente, moléculas pequeñas como el metano, forman hidratos *sI*, mientras que moléculas más grandes como el propano forman hidratos *sII*, con la excepción de los formadores de hidratos más pequeños como el argón, el kriptón y el nitrógeno que forman hidratos *sII*. La estructura *sH* es un hidrato doble, es decir, requiere de dos tipos de moléculas para ser estabilizado: una molécula auxiliar pequeña como el Xe o el H<sub>2</sub>S y una molécula más grande, cuyo diámetro se encuentre en un rango de 7.5 a 8.6 Å<sup>3,21</sup>.

### 1.1 Proceso de Formación del Hidrato

El proceso de formación de un hidrato de gas va desde la disolución del gas a través de estructuras metaestables hasta el hidrato estable. Usualmente se le divide en las siguientes etapas: disolución del gas, nucleación del hidrato y su aglomeración (Figura 1). Dentro del estado de formación del hidrato las moléculas de agua forman cuasi-cavidades mediante los puentes de hidrógeno<sup>6</sup>.



**Figura 1. Esquema del proceso de formación de hidratos de gas<sup>6</sup>.**

Cuando los gases se disuelven, las moléculas de gas son atrapadas dentro de estas cuasi-cavidades para formar grupos fugaces. Estos grupos que se encuentran en cuasi-equilibrio, pueden aglomerarse con otros grupos fugaces hasta que las especies logren un radio crítico para formar un núcleo de hidrato estable. Finalmente los hidratos crecen cristalográficamente cuando los núcleos de hidrato se aglomeran<sup>6</sup>.

La nucleación del hidrato (también conocida como tiempo o periodo de inducción) es quizás el paso más desafiante al comprender el proceso de cristalización, debido a que es un proceso en el cual pequeños grupos de agua y gas (conocidos como núcleos del hidrato) crecen y se dispersan en un intento por lograr un tamaño crítico mediante un crecimiento continuo, es un fenómeno microscópico que involucra de decenas a miles de moléculas y por tanto es muy difícil para observar experimentalmente. Para el proceso de cristalización del hidrato, se le considera como el tiempo necesario hasta la aparición de un cierto volumen detectable de la fase hidrato ó de forma equivalente, el tiempo transcurrido hasta el consumo de un cierto número de moles detectable del gas formador del hidrato<sup>6,15,17</sup>.

El verdadero crecimiento del hidrato comienza después de que se ha formado el núcleo estable, sin embargo, los procesos de nucleación y crecimiento cristalino son concomitantes, por lo que la velocidad con la que el primer núcleo se forme, así como la subsecuente velocidad de crecimiento depende de la magnitud de la fuerza que provoca que ambos procesos se lleven a cabo<sup>28</sup>.



Por definición, la fuerza impulsora para la formación de una nueva fase (la fase hidrato) es la diferencia entre los potenciales químicos de las fases existentes y las nuevas fases; generalmente la diferencia se expresa en términos del agua ( $\Delta\mu_{agua}$ ). La nucleación es posible únicamente cuando ( $\Delta\mu_{agua}$ ) > 0. Si ( $\Delta\mu_{agua}$ ) = 0 el sistema se encuentra en un equilibrio de fases y las fases del hidrato (cristalina y disuelta) pueden coexistir. Cuando ( $\Delta\mu_{agua}$ ) < 0, los cristales no pueden nuclear y los existentes se encuentran disueltos<sup>16</sup>.

Durante el periodo de inducción, las condiciones de presión y temperatura están dentro de la región de estabilidad del hidrato. Sin embargo, el hidrato no se forma debido a la metaestabilidad (la capacidad de que un estado en no equilibrio persista por un periodo de tiempo prolongado). Durante el periodo de crecimiento, el gas es concentrado en las cavidades<sup>17,30</sup>.

## 1.2 Problemática del aseguramiento de flujo por hidratos en sistemas de hidrocarburos

Los hidratos han sido una fuente de problemas en la industria energética debido a que las condiciones a las que el petróleo y gas se producen, se transportan y son procesados, son normalmente adecuadas para su formación. En los sistemas de producción de hidrocarburos, las altas presiones están presentes debido a la columna hidrostática (profundidad) aunado a las presiones de operación de la tubería para el flujo, las bajas temperaturas pueden encontrarse a partir del ambiente externo, por ejemplo, tuberías en el fondo marino, o el enfriamiento por el efecto de Joule-Thompson durante la expansión del gas. En el océano, las tuberías pueden recorrer decenas de kilómetros. Debajo de los 500-1000 m de profundidad, la temperatura del océano es uniforme y se enfría a alrededor de los 3°C<sup>4,9,11,30</sup>.

El agua usualmente se encuentra presente durante el proceso de producción del hidrocarburo. En el caso del gas natural que sale del reservorio (saturado con agua), al expandirse dentro de los separadores o en la cabeza del pozo, la temperatura cae y los hidratos de gas sólidos se forman y bloquean las tuberías y otros equipos de procesamiento<sup>9</sup>.

Las altas velocidades de la corriente de gas, las pulsaciones de presión de la corriente de gas (debidas a los compresores) o la incorporación de algún pequeño cristal de hidrato en conjunto, es decir, las condiciones de operación reales aceleran la formación del hidrato, una vez que se han alcanzado las condiciones adecuadas de presión, temperatura y composición<sup>11</sup>.

Debido a que los tapones de hidrato impactan en la producción, seguridad, e integridad de las instalaciones, cuando es posible, el método estándar en los sistemas de producción de aguas profundas es prevenir completamente la formación de hidratos, al evadir las condiciones de formación. Los métodos incluyen (a) el secado del gas natural, (b) el calentamiento del gas a una temperatura sobre la temperatura de formación de equilibrio del hidrato a una cierta presión, (c) la reducción de la presión del gas a una presión debajo de la presión de formación de equilibrio de formación a una cierta temperatura y (d) y el cambio del diagrama de fases parcial del sistema gas-agua de la región de formación de hidratos mediante la inyección de metanol, glicol o electrolitos (sustancias inhibidoras)<sup>4,30</sup>.

Con respecto a la composición del gas, el vapor de agua es el único componente que puede ser controlado en la práctica. Aunque la remoción de humedad en el gas elimina la posibilidad de formación de hidratos, no es necesario que el gas este completamente libre del vapor de agua ya que los hidratos no se pueden formar hasta se alcance el punto de rocío del gas. En realidad, si la presión parcial del vapor de agua en el gas es menor que la presión de vapor del hidrato de gas, el hidrato perderá agua y se descompondrá<sup>11</sup>.

A pesar de que los hidratos son reconocidos ampliamente como un problema en la industria del gas natural debido a su tendencia a taponear tuberías, la existencia del hidrato  $sH$  plantea un problema potencial para la industria del petróleo debido a que varios formadores de hidratos  $sH$ , por ejemplo, el isopentano (2-metilbutano), el neohexano (2,2-dimetilbutano), y el metilciclopentano, constituyen una pequeña fracción del petróleo crudo<sup>22</sup>.

Cada determinado tiempo, en alguna parte del mundo ocurre una lesión de gravedad y/o un daño mayor en el equipo debido a los hidratos, por lo que la razón más importante para comprender los bloqueos ocasionados por la formación de hidratos es la seguridad. Si un tapón se ha formado en una tubería, este debe ser remediado tan rápido como sea posible con el fin de minimizar pérdidas económicas. Algunas opciones para eliminar los tapones de hidratos incluyen la inyección de inhibidores, calentar o despresurizar<sup>30</sup>.

Durante el proceso de despresurización, el tapón de hidrato puede desalojarse de la pared de la tubería y volverse móvil. Si únicamente un lado es despresurizado, el gradiente de presión a lo largo del tapón puede convertirlo en un proyectil de alta velocidad. Cualquier curvatura, válvula, u otras restricciones pueden conducir a la ruptura de la tubería ocasionada por una bala de hidrato. Al calentar el tapón de hidrato, debe considerarse que cada volumen del hidrato de gas puede contener 160 volúmenes de gas, por lo que se debe tomar un cuidado extremo para evitar una acumulación de presión excesiva y la tubería pueda explotar. Estos escenarios resaltan el riesgo que los hidratos representan tanto para los hombres como para el equipo<sup>4</sup>.

La formación de hidratos puede conducir en última instancia al paro de la producción, por tanto es de suma importancia evaluar el riesgo de formación de hidratos en el diseño de nuevos gasoductos de transporte multifásico, para lo cual se requiere estimar las curvas de formación de hidratos<sup>30</sup>.

Ser capaz de predecir las presiones y temperaturas de disociación de los hidratos (para una mezcla particular de gas) es crucial para la industria del gas y petróleo, debido a que en cualquier operación en la que la formación de hidratos no se desea, la presión mínima en la que los hidratos son estables en presencia de fase líquida rica en agua definirá los límites termodinámicos de la operación<sup>9,13</sup>.

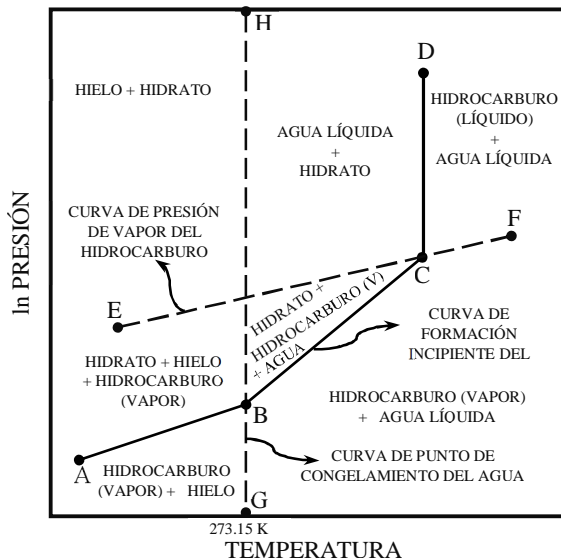
El primer problema al diseñar de forma razonable y económica algún proceso que implique la aparición de hidratos es el predecir las condiciones de presión y temperatura a las que se formaran. Y debido a que es difícil alterar las temperaturas y presiones en la tubería, el objetivo en el aseguramiento del flujo es mantener las condiciones de las líneas de flujo fuera de las condiciones de formación de hidratos<sup>2,9,10,30</sup>.

Si se conocen los perfiles de temperatura y presión de una tubería dada, se pueden determinar las regiones de posible formación de hidratos usando algún modelo de formación de hidratos. Y de acuerdo a dicha información se determina si es requerido o no, la inyección de productos químicos en las tuberías para evitar la formación de hidratos<sup>2,4</sup>.

Para ilustrar el comportamiento de una sustancia formadora de hidratos se puede utilizar un diagrama de equilibrio de fases convencional; estos pueden generarse mediante mediciones en el laboratorio o pueden estimarse a partir de cálculos de equilibrio<sup>8,33</sup>.

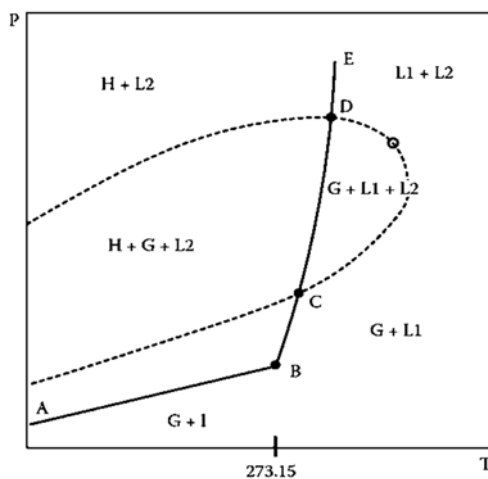
En la figura 2, las curvas solidas son los lugares geométricos trifásicos que representan el equilibrio entre el hidrato (H), el gas puro (G) o el compuesto líquido formador (L2) y el agua en su forma líquida (L1) o hielo (I). La línea ECF representa el equilibrio entre el compuesto líquido puro formador y el gas a una presión ligeramente mayor que la de la sustancia pura debido a la presencia de agua.

Sobre la sección CF se encuentran las fases condensadas o líquidas del agua y del compuesto formador, y debajo de la sección GBCF se encuentra el agua líquida (que contiene al compuesto formador disuelto) y vapor (compuesto formador con una pequeña cantidad de agua). La curva AB, es el límite entre el hielo y las dos fases sólidas con una fase vapor compuesta predominantemente del compuesto formador. La línea aproximadamente vertical DC es el equilibrio entre el hidrato sólido y el compuesto formador líquido. Los puntos C y B son los puntos cuádruples<sup>26,33</sup>.



**Figura 2. Curva de coexistencia para el hidrato (H), gas (G), compuesto líquido formador del hidrato (L2), hielo (I) y disolución líquida acuosa (L1) para el caso de un compuesto puro formador de hidratos, adaptación de <sup>26,33</sup>.**

Para una mezcla de gases, la situación se vuelve ligeramente más compleja debido a la posible interferencia con la envolvente de fases de la mezcla gaseosa. En la figura, un diagrama típico para el caso de una mezcla de compuestos formadores de hidratos, las líneas AB, BC y DE representan el lugar geométrico trifásico mientras que las cuatro fases coexisten sobre la línea CD y en el punto B<sup>26</sup>.



**Figura 3. Curva de coexistencia para el hidrato (H), gas (G), compuestos líquidos formadores de hidratos (L2), hielo (I) y disolución líquida acuosa (L1) en el caso de una mezcla de compuestos formadores de hidratos; la curva (- - -) es la envolvente de fase para los compuestos formadores de hidratos, y (O) es el punto crítico<sup>26</sup>.**

Las herramientas actuales más confiables con las que los científicos e ingenieros cuentan para la predicción de las condiciones incipientes de formación de hidratos son los modelos termodinámicos basados en conceptos de la mecánica estadística, estos modelos se han ido desarrollando y complementando a través de los años. Las ecuaciones fundamentales para realizar la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos fueron derivadas por van der Waals y Platteeuw en 1959.

A pesar de que existen los modelos mecánicos que permiten obtener las presiones de formación para los hidratos de gas, su empleo requiere de cálculos iterativos, así como de parámetros basados en teorías fisicoquímicas e inclusive de algunos obtenidos de la experimentación. Su aplicación a sistemas multicomponente es ligeramente más compleja y demandante en términos de tiempo y recursos computacionales.

Por lo que uno de los objetivos del presente trabajo es vincular la estadística matemática o inferencial con la formación de hidratos de gas con el fin de desarrollar modelos que se ajusten a las curvas de formación de hidratos con un adecuado grado de confianza; brindando a los ingenieros dedicados al aseguramiento de flujo, otra herramienta alterna con la cual puedan estimar las presiones de formación incipiente para diversas mezclas de gas natural sin requerir de algún software especializado y en un tiempo significativamente menor.

### 1.3 Aplicabilidad de la metodología a diagramas de fase complejos

Los fluidos de los reservorios petrolíferos son mezclas multicomponente que consisten principalmente de hidrocarburos. El metano ( $C_1$ ) es el componente más común en los fluidos de reservorios petrolíferos y curiosamente es también el más simple, sin embargo, los fluidos de los reservorios pueden contener hidrocarburos tan pesados como el  $C_{200}$ <sup>25</sup>.

Un fluido de reservorio puede contener miles de componentes diferentes, lo que hace casi imposible efectuar un análisis completo de componentes, esto se evidencia al considerar que las propiedades de los hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbono pueden diferir substancialmente<sup>25</sup>.

La mayoría de los fluidos de los reservorios contienen compuestos parafínicos pesados que al enfriarse, pueden precipitar en un material sólido o parecido a un sólido conocido como *ceras*. La precipitación de ceras puede provocar problemas operacionales cuando se transportan corrientes del pozo sin procesar en tuberías submarinas, en las que la temperatura puede descender hasta la del agua circundante<sup>25</sup>.

La deposición de ceras puede conducir a un bloqueo en la tubería, sin embargo, no todas las ceras formadas se depositan en la pared de la tubería, sino que algunas precipitan como partículas sólidas dentro de la fase principal del crudo y son transportadas en forma suspendida, lo que lleva a un incremento en la viscosidad aparente del crudo y por tanto afecta las propiedades del flujo<sup>25</sup>.

Otra clase de componentes que pueden provocar problemas de deposición en los sistemas de hidrocarburos son los denominados *asfáltenos*, definidos como los constituyentes de una mezcla de crudo que, a temperatura ambiente, son prácticamente insolubles en n-pentano y n-heptano, pero que si son solubles en benceno y tolueno; los asfáltenos precipitan como un material altamente viscoso y pegajoso<sup>25</sup>.

Debido a que una parte importante de los fluidos de los reservorios consta de parafinas, los problemas de precipitación de asfáltenos es bastante frecuente. A diferencia de la precipitación de ceras, la precipitación de asfáltenos no se limita a bajas temperaturas. La precipitación puede ocurrir en el reservorio, en el pozo de producción, durante la transportación en la tubería y en las plantas de proceso<sup>25</sup>.

A pesar de que existen modelos basados en el equilibrio de fases para estimar la precipitación de ceras y asfáltenos, estas ecuaciones son complejas y su empleo requiere de mayores recursos, tanto computacionales como tiempo<sup>25</sup>.

El método ocupado en este trabajo, para el desarrollo de las expresiones para la predicción de presiones de formación de hidratos, ya ha sido previamente empleado para el caso la estimación de las presiones de punto de burbuja e incipientes de asfáltenos (Del Rio J. M. et al. 2009); en cuyo caso se analizaron datos de laboratorio de 11 crudos Mexicanos, y otros 12; a partir de los datos se encontró una correlación junto con la temperatura de precipitación<sup>25</sup>.

En una de las versiones generadas, se requiere un único punto de presión/temperatura para predecir las curvas completas de punto de burbuja o incipiente de asfáltenos a cualquier temperatura. Y para crudos en los que no se tenga ningún dato experimental de precipitación disponible, una segunda versión emplea datos cromatográficos estándar del fluido del reservorio para proporcionar una predicción razonable<sup>25</sup>.

De lo mencionado, puede señalarse que este método podría también ser aplicado para generar expresiones que estimen los límites de fase de la deposición de ceras en el crudo<sup>25</sup>.

## 2. Modelos Estadísticos para ajuste de datos experimentales (Desarrollo del Modelo)

La Tabla 1 muestra los datos experimentales de las temperaturas y presiones de formación incipiente de 17 mezclas diferentes de gas natural. Estos datos fueron obtenidos de una base de datos recabada en el libro de Sloan E. D. et al. (2008).

En los estudios de aseguramiento de flujo, estas presiones, cuando se comparan con las de la entrada del reservorio y con los flujos multifásicos dentro del pozo, pueden ayudar a determinar si la formación de hidratos se podría presentar tanto en el reservorio o en la tubería del pozo.

La figura 2a muestra las presiones de formación incipiente de hidratos de 17 diferentes gases naturales, mostrados en la Tabla 1. A partir de estos datos, se desarrolló un análisis de regresión lineal múltiple. Después de probar diversas formas funcionales, se encontró que si al graficar  $\ln P^{sat}$  respecto del  $\ln T$  del sistema (como se puede observar en la figura 2b), se forma un conjunto de líneas rectas, cuya forma general es:

$$\ln P^{sat} = f^{sat}(C_{sat}) + B^{sat} \ln T \quad (1)$$

En la ecuación 1,  $B^{sat}$  es la pendiente común para todas las rectas, mientras que  $f^{sat}(C_{sat})$  es un intercepto particular, que será función de la composición de los componentes de los gases.

En la práctica,  $B^{sat}$  y los valores individuales de  $f^{sat}(C_{sat})$  para cada gas son calculados mediante un procedimiento de regresión por mínimos cuadrados modificados, esbozado en el apéndice (ecuaciones A15 y A16).

Si se grafican los valores de  $\ln P^{sat} - f^{sat}(C_{sat})$  vs  $\ln T$  para cada tipo de gas, como se observa en la figura 2c, la cual muestra que los datos de los 17 sistemas presentan un comportamiento funcional lineal bien definido. Como resultado, se puede resolver la ecuación 1 para  $P(T)$  para obtener:

$$P^{sat}(T) = e^{[f^{sat}(C_{sat}) + B^{sat} \ln T]} \quad (2)$$

Ya que  $B^{sat}$  es una constante, se podría correlacionar a  $f^{sat}(C_{sat})$  con la composición de los gases mediante el siguiente vector composición.

$$C_{sat} = (x_{CH_4}, x_{C_2H_6}, x_{C_3H_8}, x_{i/n-C_4H_{10}}, x_{n-C_5H_{12}}, x_{n-C_6H_{14}}, x_{N_2}, x_{CO_2}, x_{H_2S}, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8) \quad (3)$$

donde  $x_{CH_4}$ ,  $x_{C_2H_6}$ ,  $x_{C_3H_8}$ ,  $x_{i/n-C_4H_{10}}$ ,  $x_{n-C_5H_{12}}$ ,  $x_{n-C_6H_{14}}$ ,  $x_{N_2}$ ,  $x_{CO_2}$ ,  $x_{H_2S}$  son las fracciones mol de los constituyentes de los gases naturales, y  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8$  son las temperaturas de formación incipiente experimentales.

Una expansión de Taylor de primer orden para  $f^{sat}(C_{sat})$  alrededor de  $C_{sat} = 0$ , produce:

$$f^{sat}(C_{sat}) = f^{sat}(0) + \nabla f^{sat}(0)C_{sat} \quad (4)$$

**Tabla 1. Datos experimentales de puntos de formación incipiente de 17 tipos de gas natural**

Datos de precipitación de hidratos de Gas Natural					
Gas B		Gas C		Gas D	
Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa
278.8	1.255	277.7	1.6	281.6	2.186
282.9	1.924	279.1	1.924	284.9	3.516
288.7	4.123	281.8	2.648	288.7	5.447
292.2	6.964	283.9	3.392	291.2	8.205
294.1	9.68	286.7	4.82	292.1	9.308
		289.2	6.964		
		290.3	8.136		
		291.2	9.481		
		292.1	10.501		
Gas A'		Gas B'		Gas C'	
Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa
274.8	0.627	273.7	0.6	273.7	0.7224
280.3	1.262	275.4	0.738	274.8	0.807
283.2	1.806	277.6	0.993	275.9	0.903
285.9	2.571	280.4	1.338	276.5	0.972
288.7	3.592	282.6	1.779	277.6	1.172
290.1	4.296	283.7	2.089	278.2	1.241
291.5	5.364	284.3	2.248	279.8	1.462
292.6	6.302	285.9	2.668	283.2	2.213
294	8.536	286.5	2.861		
Gas D'		Gas E'		Gas F'	
Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa
273.7	0.752	275.4	0.945	273.7	0.765
274.8	0.883	280.3	1.717	277.6	1.241
276.5	1.089	285.9	3.454	280.4	1.731
278.7	1.4	289.3	5.254	285.9	3.461
280.4	1.675			288.7	4.895
282.1	2.096			292.1	8.653
				292.7	9.391
Gas G'		Gas H'		Gas I'	
Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa
273.7	0.758	274.2	0.758	273.7	0.793
277.6	1.234	275.4	0.945	275.3	0.972
280.4	1.723	277.6	1.255	277.6	1.31
285.9	3.468	280.4	1.758	280.4	1.813
288.7	5.033	282.1	2.131		
291.5	7.729				

**Tabla 1. Datos experimentales de puntos de formación incipiente de 17 tipos de gas natural (continuación).**

Datos de precipitación de hidratos de Gas Natural					
Gas J'		Gas K'		Gas L'	
Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa
273.7	0.883	274.3	1.069	273.7	1.262
274.3	0.952	275.4	1.22	274.8	1.427
274.8	1.02	277.6	1.607	277.6	2.027
275.9	1.172	280.4	2.248	280.4	2.855
277.6	1.441	283.2	3.165	283.2	4.047
280.4	2.006	286	4.592	287.7	7.425
283.2	2.841			289.8	10.329
285.4	3.765				
285.9	4.027				
286.5	4.364				
287.1	4.675				
287.6	5.068				
288.2	5.433				
288.7	5.812				
289.8	6.895				
290.9	8.384				

Gas Hugoton		Gas Michigan	
Temperatura K	Presión MPa	Temperatura K	Presión MPa
281.6	1.765	283.3	2.186
283.9	2.517	285.7	2.93
287.7	3.847	287.2	3.578
288.9	4.461	289.4	4.613
290.9	5.833	291	5.661

Y debido a que un componente nulo de  $C_{sat}$  en la ecuación 3 no contribuye al valor de  $f^{sat}(C_{sat})$ , se puede escribir

$$f^{sat}(0) = 0 \quad (5)$$

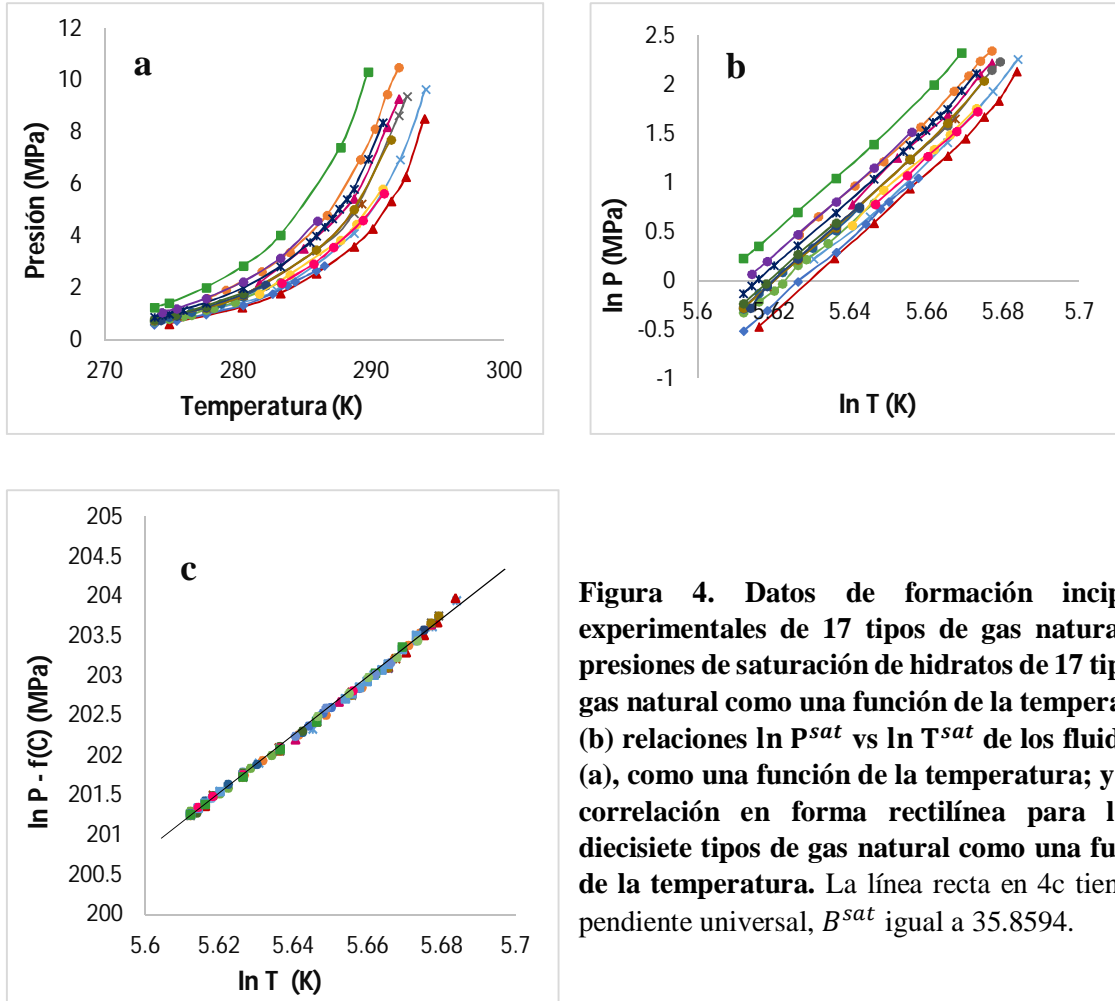
Por tanto, al asumir que  $\nabla f^{sat}(0)$  es un vector componente de la forma

$$\nabla f^{sat}(0) = (f_{CH_4}, f_{C_2H_6}, f_{C_3H_8}, f_{i/n-C_4H_{10}}, f_{n-C_5H_{12}}, f_{n-C_6H_{14}}, f_{N_2}, f_{CO_2}, f_{H_2S}, f_{T_1}, f_{T_2}, f_{T_3}, f_{T_4}, f_{T_5}, f_{T_6}, f_{T_7}, f_{T_8}) \quad (6)$$

$f^{sat}(C_{sat})$  puede, por consiguiente ser escrito mediante la siguiente expresión dependiente de la composición

$$f^{sat}(C_{sat}) = f_{CH_4}x_{CH_4} + f_{C_2H_6}x_{C_2H_6} + f_{C_3H_8}x_{C_3H_8} + f_{i/n-C_4H_{10}}x_{i/n-C_4H_{10}} + f_{n-C_5H_{12}}x_{n-C_5H_{12}} + f_{n-C_6H_{14}}x_{n-C_6H_{14}} + f_{N_2}x_{N_2} + f_{CO_2}x_{CO_2} + f_{H_2S}x_{H_2S} + f_{T_1}T_1 + f_{T_2}T_2 + f_{T_3}T_3 + f_{T_4}T_4 + f_{T_5}T_5 + f_{T_6}T_6 + f_{T_7}T_7 + f_{T_8}T_8 \quad (7)$$

La ecuación 7 describe la dependencia de la composición de  $f^{sat}(C_{sat})$  para un reservorio de fases fluidas. El valor de la pendiente común  $B^{sat}$  se calculó a partir de la ecuación A15 del apéndice, y a partir de esta pendiente y de los valores experimentales, de presión incipiente se pueden calcular los valores individuales del intercepto  $f^{sat}(C_{sat})$  para cada gas utilizando la ecuación A16.



**Figura 4.** Datos de formación incipiente experimentales de 17 tipos de gas natural: (a) presiones de saturación de hidratos de 17 tipos de gas natural como una función de la temperatura, (b) relaciones  $\ln P^{sat}$  vs  $\ln T^{sat}$  de los fluidos en (a), como una función de la temperatura; y (c) la correlación en forma rectilínea para la los diecisiete tipos de gas natural como una función de la temperatura. La línea recta en 4c tiene una pendiente universal,  $B^{sat}$  igual a 35.8594.

### 3. Resultados y Discusión

La Tabla 2 muestra las composiciones reportadas en el libro de Sloan E. D. et al. 2008 para cada uno de los gases analizados, mostrados en la Tabla 1. Estas composiciones fueron empleada para correlacionar los parámetros de  $f^{sat}(C_{sat})$  en la ecuación 7.

La Tabla 3 muestra los valores finales de los coeficientes de la ecuación 7, junto con el valor global para la pendiente  $B^{sat}$ .

La Figura 5 compara los puntos obtenidos experimentalmente de los 17 diferentes gases naturales, junto con las presiones incipientes calculadas mediante las ecuaciones 2 y 12 utilizando los parámetros de la correlación de la tabla 3, mostrando buena concordancia.

Se calculó la desviación absoluta promedio (DAE) definida como

$$DAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |P_{i\text{ calculada}}^{sat} - P_{i\text{ experimental}}^{sat}| \quad (10)$$

Donde  $n$  es el número de puntos incipientes experimentales, y  $P_{i\text{ calculada}}^{sat}$  es la presión de saturación calculada a diferentes temperaturas.



**Tabla 2. Composición molar de los 17 tipos de gas natural, y valores de  $f^{sat}(C_{sat})$  para cada uno de los gases mostrados en la tabla 1**

GAS	Composición de las Mezclas									$f^{sat}(C_{sat})$ MPa
	$x_{CH_4}$ % mol	$x_{C_2H_6}$ % mol	$x_{C_3H_8}$ % mol	$x_{i/nC_4H_{10}}$ % mol	$x_{nC_5H_{12}}$ % mol	$x_{nC_6H_{14}}$ % mol	$x_{N_2}$ % mol	$x_{CO_2}$ % mol	$x_{H_2S}$ % mol	
GAS B	86.4	6.47	3.57	2.13	0.78	0	0.64	0	0	-201.6793585
GAS C	93.2	4.25	1.61	0	0	0	0.43	0.51	0	-201.2837697
GAS D	88.36	6.82	2.54	1.27	1.01	0	0	0	0	-201.4157978
GAS A'	65.4	12.7	10.3	3.7	0	0	7.7	0.2	0	-201.8335056
GAS B'	87.9	4.4	4.9	1.5	0	0	1.1	0.2	0	-201.7967108
GAS C'	78.4	6	3.6	2.4	0	0	9.4	0.2	0	-201.6219533
GAS D'	79.4	5.8	3.6	1.4	0	0	9.5	0.3	0	-201.5511698
GAS E'	87.8	4	2.1	1.5	0	0	1.1	3.25	0.25	-201.5556995
GAS F'	91	3.2	2	3.1	0	0	0.3	0.4	0	-201.5110934
GAS G'	90.8	3	2.1	3.2	0	0	1	0	0	-201.5325351
GAS H'	75.2	5.9	3.3	1.1	0	0	14.3	0.2	0	-201.5506852
GAS I'	88.5	4.3	2	1.7	0	0	3.4	0	0	-201.4890555
GAS J'	90.6	3.8	1.5	2	0	0	1.2	0.9	0	-201.3887639
GAS K'	67.4	3.7	1.9	1.2	0	0	25	0.8	0	-201.2857561
GAS L'	96.5	0.9	1.8	0	0	0	0.2	0.6	0	-201.0298683
GAS HUGOTON	73.29	6.7	3.9	0.91	0.2	0	15	0	0	-201.6738328
GAS MICHIGAN	79.64	9.38	3.22	0.76	0.15	0.05	6.8	0	0	-201.7053301

La columna derecha de Tabla 4 muestra las *DAE* para cada gas analizado. Las *DAE* ponderadas para las ecuaciones 2 y 12, son de 0.05298 y 0.10963 MPa respectivamente.

La concordancia es, en general, notablemente buena, lo que recomienda la capacidad predictiva de las ecuaciones 2 y 12 para gases no considerados en la base de datos.

Puede examinarse una propiedad interesante de la ecuación 2 al asumir que se tuviera disponible únicamente un punto experimental ( $T_0^{sat}, P_0^{sat}$ ), a partir de la ecuación 1, se tiene

$$f^{sat}(C_{sat}) = \ln \left( \frac{P_0^{sat}}{T_0^{sat} B^{sat}} \right) \quad (11)$$

Al substituir la ecuación 11 en la ecuación 2, se obtiene

$$P^{sat}(T) = P_0^{sat} \left( \frac{T}{T_0^{sat}} \right)^{B^{sat}} \quad (12)$$

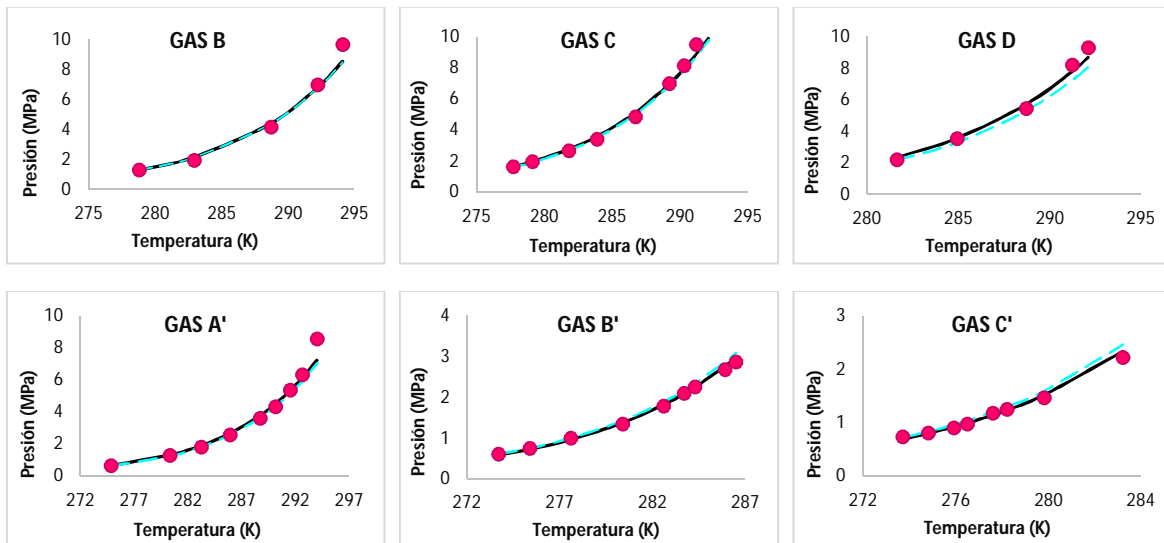
La ecuación 12 establece que, a partir del conocimiento de un único punto experimental ( $T_0^{sat}, P_0^{sat}$ ) de condiciones incipientes, se puede predecir la curva  $P^{sat}(T)$  completa a cualquier temperatura  $T$ . Los resultados se basan en consideraciones estadísticas.

**Tabla 3. Pendiente universal y parámetros dependientes de la composición para las ecuaciones 2 y 7**

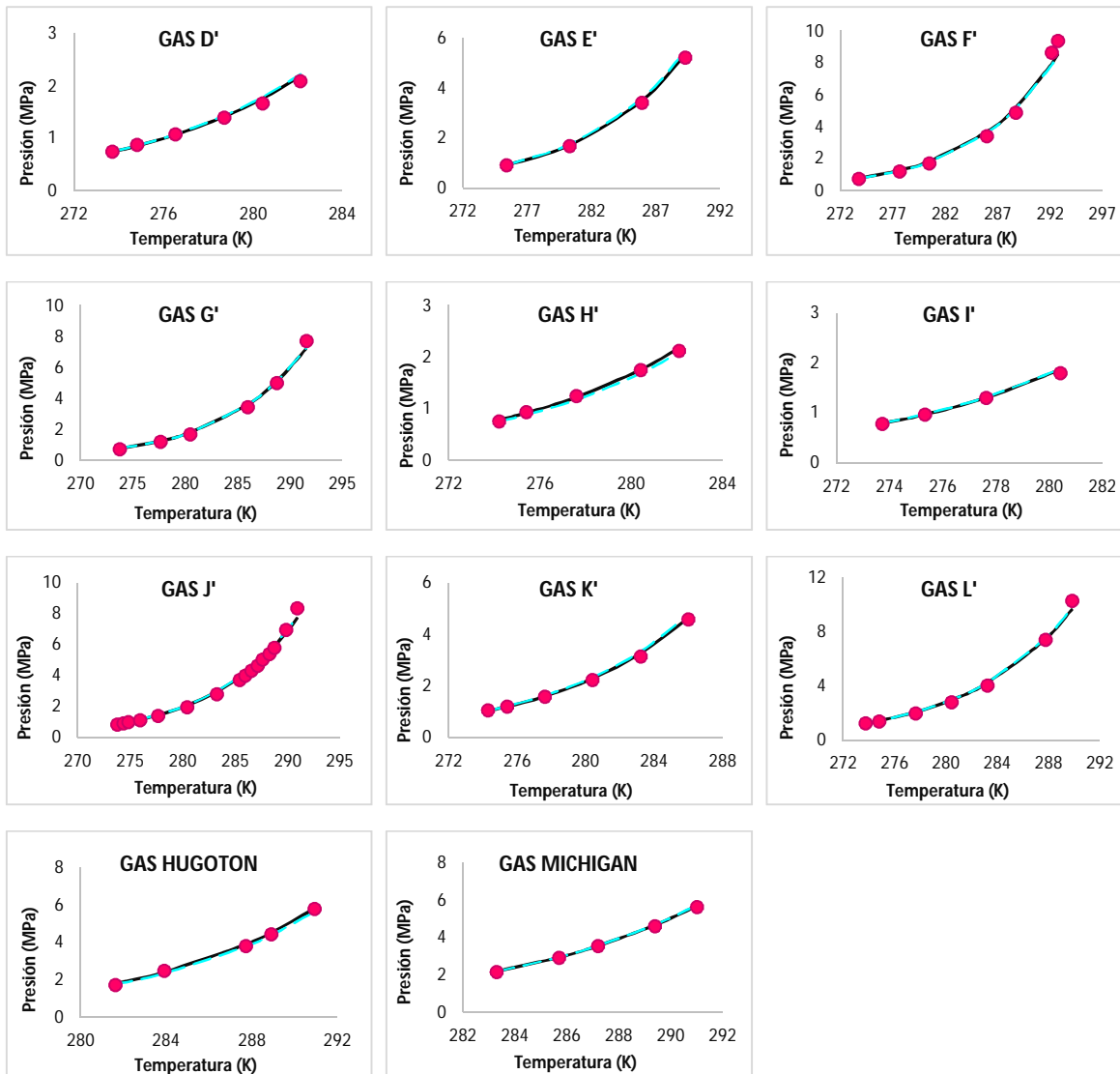
Coeficientes de presión de formación	
$B^{sat} (K^{-1}MPa)$	35.85943513
$f_{CH_4} (MPa)$	-1.667143568
$f_{C_2H_6} (MPa)$	-1.728196024
$f_{C_3H_8} (MPa)$	-1.802269665
$f_{i/n-C_4H_{10}} (MPa)$	-2.076352901
$f_{n-C_5H_{12}} (MPa)$	-1.570622441
$f_{n-C_6H_{14}} (MPa)$	-0.306549541
$f_{N_2} (MPa)$	-1.660103669
$f_{CO_2} (MPa)$	-1.605551653
$f_{H_2S} (MPa)$	-6.572416157
$f_{T_1} (K^{-1}MPa)$	-0.722141783
$f_{T_2} (K^{-1}MPa)$	0.767700611
$f_{T_3} (K^{-1}MPa)$	0.096856362
$f_{T_4} (K^{-1}MPa)$	-0.265057109
$f_{T_5} (K^{-1}MPa)$	0.001163256
$f_{T_6} (K^{-1}MPa)$	-0.000206257
$f_{T_7} (K^{-1}MPa)$	-0.000707485
$f_{T_8} (K^{-1}MPa)$	0.000116153

**Tabla 4. Desviaciones absolutas estándar DAE, calculadas a partir de los resultados de la figura 5**

Desviación Absoluta Estándar		
GAS	DAE ec. 2	DAE ec.12
B	0.181782341	0.18115857
C	0.097059768	0.15517884
D	0.121362304	0.484086485
A'	0.114858402	0.193441255
B'	0.018414082	0.091412291
C'	0.011711868	0.079055677
D'	0.014170633	0.043525601
E'	0.027688785	0.123300107
F'	0.147669681	0.152263793
G'	0.054528934	0.017889454
H'	0.001835265	0.046856397
I'	0.005939608	0.021763096
J'	0.015372325	0.05864571
K'	0.019021657	0.089282655
L'	0.063649317	0.012443771
HUGOTON	0.000620494	0.082151422
MICHIGAN	0.005131122	0.031330771



**Figura 5. Presiones de saturación para la formación de hidratos de diecisiete tipos de gas natural calculadas como una función de la temperatura.** Los círculos son los datos que se presentan en la tabla 1. Las líneas continuas representan los cálculos de la ecuación 2. Las líneas punteadas representan los cálculos de la ecuación 12.



**Figura 5. Presiones de saturación para la formación de hidratos de diecisiete tipos de gas natural calculadas como una función de la temperatura.** Los círculos son los datos que se presentan en la tabla 1. Las líneas continuas representan los cálculos de la ecuación 2. Las líneas punteadas representan los cálculos de la ecuación 12.

#### 4.- Validez de las nuevas ecuaciones para el cálculo de las presiones de formación incipiente

La figura 6 compara los datos experimentales de algunos de los gases ocupados en el desarrollo de las ecuaciones propuestas en este trabajo. A diferencia de la figura 5 donde cada gráfica es generada a partir de las ecuaciones 2 y 12, las cuales emplean la información experimental de los 17 gases analizados, la figura 6 muestra la aplicabilidad de las ecuaciones propuestas (ecuaciones 2 y 12) al estimar las curvas de equilibrio de algunos de los sistemas gaseosos aquí analizados, generadas sin tomar en cuenta en absoluto la información experimental del gas seleccionado para la corroboración de la funcionalidad de la metodología.

La tabla 5 muestra los valores finales de los coeficientes  $f_{CH_4}$ ,  $f_{C_2H_6}$ ,  $f_{C_3H_8}$ ,  $f_{i/n-C_4H_{10}}$ ,  $f_{n-C_5H_{12}}$ ,  $f_{n-C_6H_{14}}$ ,  $f_{N_2}$ ,  $f_{CO_2}$ ,  $f_{H_2S}$ ,  $f_{T_1}$ ,  $f_{T_2}$ ,  $f_{T_3}$ ,  $f_{T_4}$ ,  $f_{T_5}$ ,  $f_{T_6}$ ,  $f_{T_7}$ ,  $f_{T_8}$  de la ecuación 2, así como los valores de la pendiente universal  $B^{sat}$ , ocupados para la predicción en cada una de las curvas de saturación del sistema gaseoso seleccionado, mostradas en la figura 6.

De forma general, la concordancia de las ecuaciones al predecir las presiones de formación incipiente de los sistemas gaseosos seleccionados es considerablemente buena. Lo que corrobora la flexibilidad y validez tanto de la metodología de Del Rio J. M. et al. 2009, como de las ecuaciones aquí propuestas para la estimación de presiones de saturación en sistemas de hidrocarburos gaseosos. Las desviaciones absolutas estándar (DAE) para cada sistema se muestran en la tabla 6.

**Tabla 5. Pendiente universal y parámetros dependientes de la composición de las ecuaciones 2 y 7 para cada uno de los gases validados.**

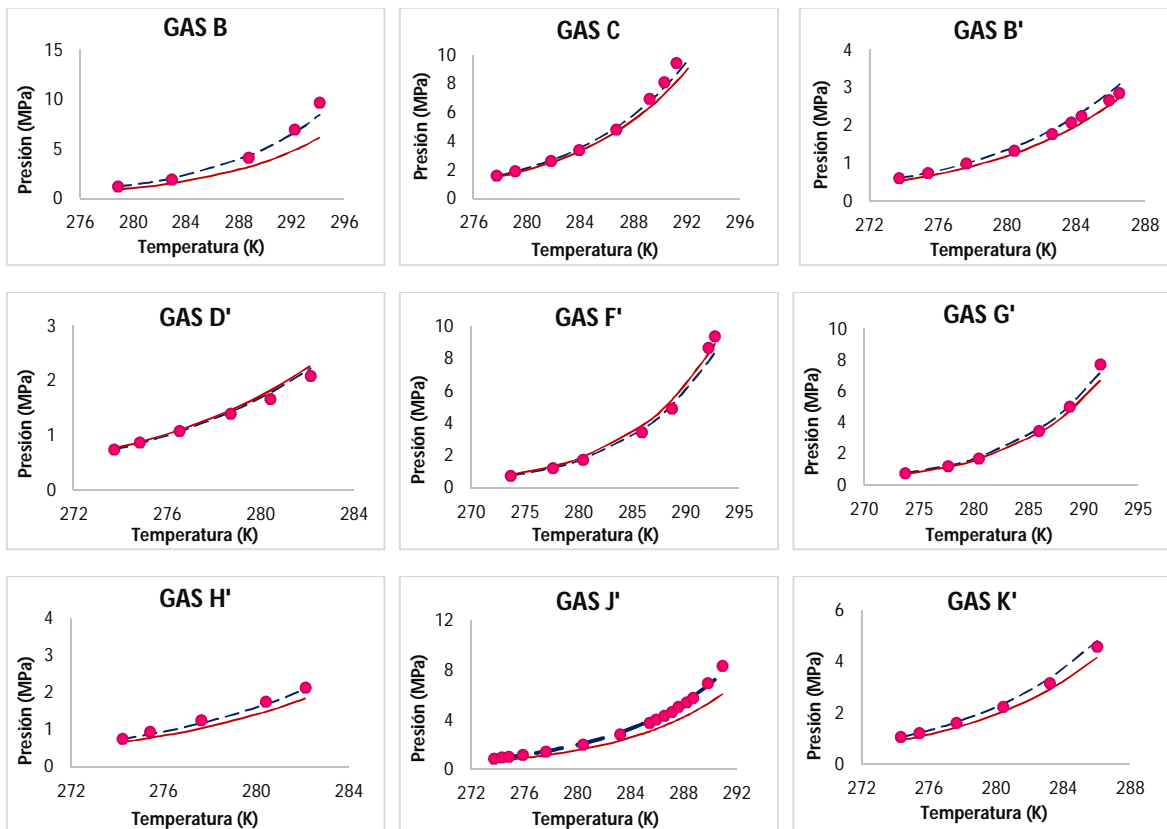
PARÁMETRO/GAS	B	C	B'	D'	F'	G'
$B (K^{-1}MPa)$	35.7132749	35.77076368	35.9548587	36.02852374	38.19799885	38.19799885
$f_{CH_4} (MPa)$	-1.70558683	-1.66627285	-1.63062351	-1.68669191	-1.68607665	-1.68516878
$f_{C_2H_6} (MPa)$	-1.79018077	-1.74298572	-1.67889356	-1.73781919	-1.73923711	-1.73494177
$f_{C_3H_8} (MPa)$	-1.82473266	-1.78205626	-1.79616736	-1.82047704	-1.82178884	-1.81585576
$f_{i/n-C_4H_{10}} (MPa)$	-2.19553203	-2.05403856	-2.06592264	-2.08366205	-2.07390740	-2.07673929
$f_{i/n-C_5H_{12}} (MPa)$	-1.59054689	-1.52504213	-1.58290628	-1.60173925	-1.59709071	-1.56421935
$f_{n-C_6H_{14}} (MPa)$	-6.45708557	0.57665844	-0.38908429	-0.94460426	-1.08961539	-0.68328646
$f_{N_2} (MPa)$	-1.69415786	-1.65904074	-1.62346662	-1.68132077	-1.67913854	-1.67810984
$f_{CO_2} (MPa)$	-1.73405196	-1.58482667	-1.56989811	-1.62832918	-1.62068926	-1.59789998
$f_{H_2S} (MPa)$	-4.80389746	-6.64320196	-7.07245500	-6.29390974	-6.36762127	-6.56431410
$f_{T_1} (K^{-1}MPa)$	-0.79593350	-0.71639769	-0.79343600	-0.68775578	-0.68266090	-0.67012086
$f_{T_2} (K^{-1}MPa)$	1.01390512	0.77332640	0.82524593	0.72862130	0.73103811	0.70915016
$f_{T_3} (K^{-1}MPa)$	-0.06718873	0.09362768	0.13322610	0.09666598	0.08186673	0.09180859
$f_{T_4} (K^{-1}MPa)$	-0.25503729	-0.27155314	-0.30271880	-0.25670645	-0.24455024	-0.24647798
$f_{T_5} (K^{-1}MPa)$	0.00100503	0.00117590	0.00126310	0.00115085	0.00111893	0.00103292
$f_{T_6} (K^{-1}MPa)$	-0.00022695	-0.00028873	-0.00022755	-0.00007363	-0.00017204	-0.00017546
$f_{T_7} (K^{-1}MPa)$	-0.00059047	-0.00070749	-0.00072322	-0.00071913	-0.00054177	-0.00051757
$f_{T_8} (K^{-1}MPa)$	-	-	-	-	-	-

**Tabla 5. Pendiente universal y parámetros dependientes de la composición de las ecuaciones 2 y 7 para cada uno de los gases validados (continuación).**

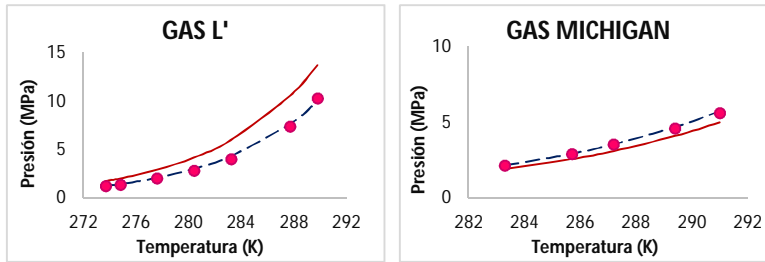
PARÁMETRO/GAS	H'	J'	K'	L'	MICHIGAN
$B (K^{-1}MPa)$	35.86829523	35.86420916	35.95593347	36.13702927	36.20267035
$f_{CH_4} (MPa)$	-1.72937667	-1.63636680	-1.67323747	-1.52346400	-1.67995897
$f_{C_2H_6} (MPa)$	-1.80333119	-1.67761305	-1.72684575	-1.65710696	-1.76044753
$f_{C_3H_8} (MPa)$	-1.84704701	-1.79121829	-1.81071654	-1.64745078	-1.80866016
$f_{i/n-C_4H_{10}} (MPa)$	-2.09225312	-2.10044822	-2.07550445	-2.08781512	-2.10221592
$f_{i/n-C_5H_{12}} (MPa)$	-1.59319136	-1.44700687	-1.65856207	-1.19926502	-1.38898973
$f_{n-C_6H_{14}} (MPa)$	1.03601905	0.30433927	-1.51238816	7.71211490	-
$f_{N_2} (MPa)$	-1.72366482	-1.62151820	-1.67142377	-1.50467292	-1.66068506
$f_{CO_2} (MPa)$	-1.64382120	-1.85450456	-1.64540696	-1.38419547	-1.52458897
$f_{H_2S} (MPa)$	-6.93062965	-3.09458965	-6.04201740	-9.49787274	-8.01100922
$f_{T_1} (K^{-1}MPa)$	-0.66783163	-0.73686113	-0.71324572	-1.00940467	-0.74392046
$f_{T_2} (K^{-1}MPa)$	0.71310387	0.75409184	0.75947306	1.03710547	0.78849889
$f_{T_3} (K^{-1}MPa)$	0.12798092	0.09072552	0.10471962	0.18220023	0.07869132
$f_{T_4} (K^{-1}MPa)$	-0.27347651	-0.24224443	-0.27328758	-0.38857935	-0.24836950
$f_{T_5} (K^{-1}MPa)$	0.00063206	0.00094164	0.00136035	0.00104305	0.00070751
$f_{T_6} (K^{-1}MPa)$	0.00033964	0.00016933	-0.00030464	-0.00025405	0.00000249
$f_{T_7} (K^{-1}MPa)$	-0.00073533	-0.00033589	-0.00068094	-0.00074083	-0.00080622
$f_{T_8} (K^{-1}MPa)$	-	-	-	-	0.00040148

**Tabla 6. Desviaciones absolutas estándar DAE, calculadas a partir de los resultados de la figura 6 para cada uno de los gases validados.**

Desviación Absoluta Estándar		
GAS	DAE ec. 2	DAE ec.12
B	1.456082159	0.209024855
C	0.528305453	0.173140229
B'	0.123439322	0.097222717
D'	0.069853328	0.047791522
F'	0.064138012	0.171456509
G'	0.269730442	0.023920327
H'	0.212232255	0.046651157
J'	0.791408958	0.059457399
K'	0.233275967	0.095456811
L'	1.654644812	0.060007571
MICHIGAN	0.45413279	0.053867833



**Figura 6. Presiones de saturación para la formación de hidratos de los sistemas de hidrocarburos gaseosos seleccionados calculadas como una función de la temperatura. Los círculos son los datos que se presentan en la tabla 1. Las líneas continuas representan los cálculos de la ecuación 2. Las líneas punteadas representan los cálculos de la ecuación 12.**



**Figura 6. Presiones de saturación para la formación de hidratos de los sistemas de hidrocarburos gaseosos seleccionados calculadas como una función de la temperatura.** Los círculos son los datos que se presentan en la tabla 1. Las líneas continuas representan los cálculos de la ecuación 2. Las líneas punteadas representan los cálculos de la ecuación 12 (continuación).

### Conclusiones

Se desarrollaron un conjunto de ecuaciones para predecir las presiones de formación incipiente en reservorios de gas natural. Las ecuaciones propuestas son simples y han sido derivadas a partir de un análisis del comportamiento de la presión de saturación de un cierto número de gases. Mediante simples modificaciones éste método que ya había sido aplicado para predecir condiciones de equilibrio de fase en reservorios de asfáltenos ha podido extenderse para el caso de presiones de formación incipientes de hidratos de gas natural. Las ecuaciones 2 y 11 propuestas permiten una rápida, sencilla y precisa estimación de las presiones de saturación de hidratos de gas natural como se requiere en los estudios de aseguramiento de flujo.

### Notación

$B$  = pendiente de la correlación

$C$  = vector composición

$T$  = temperatura

$P$  = presión

$x$  = fracción mol

$W$  = número de subconjuntos

### Letras Griegas

$\chi^{2(k)}$  =  $\chi^2$  función de una línea recta con índice  $K$  en ecuación A2 (Apéndice)

### Subíndices

$sat$  = incipiente

$T_0^{sat}$  = temperatura de referencia

$P_0^{sat}$  = presión de referencia

$N, n$  = número de datos

### *Superíndices*

*sat* = incipiente

### *Funciones*

*f* = función de composición

### Literatura Citada

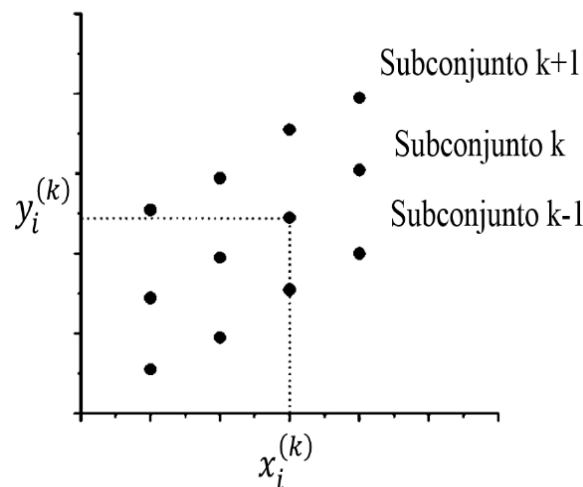
1. Akhfash M., Boxall J. A., et al. Hydrate Formation and Particle Distribution in Gas-Water Systems. *Chemical Engineering Science*. 2013; 104: 177-188.
2. Ballard A. L. A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program. Thesis of the fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy (Chemical and Petroleum-Refining Engineering). Colorado School of Mines, USA.
3. Bandyopadhyay A. A., Kluda J. B. Gas Hydrate Structure and Pressure Predictions Based on an Updated Fugacity-Based Model with the PSRK Equation State. *Industrial Engineering Chemistry Resource*, 2011; 50: 148-157.
4. Carroll J. *Natural Gas Hydrates: A guide for Engineers*. 3rd. ed.; Gulf Professional Publishing: United States of America, 2014.
5. Cole W. A., Goodwin S. P. Flash calculations for gas hydrates: a rigorous approach, *Chemical Engineering Science*, 1990; 45(3): 569-573.
6. CuiPing T., XingXue D., et al. Kinetic Studies of Gas Hydrate Formation with Low-Dosage Hydrate Inhibitors. *Science China Chemistry*. 2010; 53: 2622-2627.
7. Del Rio J.M., Ramirez-Jaramillo E., Lira-Galeana C. Equations to Predict Precipitation Onset and Bubble Point Pressures of Asphaltenic Reservoir Fluids. *AIChE Journal*. 2009; 55: 1814-1822.
8. Engel T., Reid P. *Química Física*. Pearson Educación S. A.: España, 2006.
9. Englezos P. Clathrate Hydrates. *Industrial Engineering Chemistry Resource*, 1993; 32: 1251-1274.
10. Giavarini C., Keith H. *Gas Hydrates Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Springer Geophysics-Verlag: London, New York, 2011.
11. Hammerschmidt E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1934; 26(8): 851-855.
12. Holder G. D., Hand J. H. Multiple-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures. 1982; 28(3): 440-447.
13. Holder G. D., John V. T. Thermodynamics of Multicomponent Hydrate Forming Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. *AIChE Journal* 1983; 14: 353-361.
14. Holder G. D., Manganiello D. J. Hydrate dissociation pressure minima in multicomponent systems. *Chemical Engineering Science*. 1982; 37: 9-16.
15. Kashchiev D., Firoozabadi A. Nucleation of Gas Hydrates. *Journal of Crystal Growth*. 2002; 243: 476-489.
16. Kashchiev D., Firoozabadi A. Driving Force for Crystallization of Gas Hydrates. *Journal of Crystal Growth*. 2002; 241: 220-230.
17. Kashchiev D., Firoozabadi A. Induction Time in Crystallization of Gas Hydrates. *Journal of Crystal Growth*. 2003; 250: 499-515.
18. Kluda J. B., Sandler S. I. Phase Behavior of Clathrate Hydrates: A Model for Single and Multiple Gas Component hydrates. *Chemical Engineering Science*. 2003; 58: 27-41.
19. Lan C. W. Recent Progress of Crystal Growth Modeling and Growth Control. *Chemical Engineering Science*. 2004; 59: 2753-2765.
20. Max, M. D. *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2003.
21. Metha A. P., Sloan E. D. A Thermodynamic Model for Structure-H Hydrates. *AIChE Journal*. 1994; 40(2): 312-320.
22. Metha A. P., Sloan E. D. Improved Thermodynamic Parameters for Prediction of Structure-H Hydrates Equilibria. *AIChE Journal* 1996; 42(7): 2036-2046.

23. Mollerup J., Lundgaard L. Calculation of Phase Diagrams of Gas-Hydrates. Fluid Phase Equilibria. 1992; 76: 141-149.
24. Odukoya A., Naterer G. F. Heat Transfer and Multiphase Flow with Hydrate Formation in Subsea Pipelines. Heat Mass Transfer. 2015, DOI 10.1007/s0023-014-1457-3.
25. Pedersen K. S., Christensen P. L. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC: United States of America, 2007.
26. Rasmussen P., Munck J., Skjold-Jørgensen S. Computations of the Formation of Gas Hydrates. Chemical Engineering Science, 1988; 43(10): 2661-2672.
27. Saito S., Marshall D. R., Kobayashi R. Hydrates at High Pressures: Part II. Applications of Statistical Mechanics to the Study of the Hydrates of Methane, Argon, and Nitrogen. AIChE Journal 1964; 10(5): 734-740.
28. Skovborg P., J. Ng H., Mohn U. Measurement of Induction Times for the Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates. Chemical Engineering Science, 1993; 48(3): 445-453.
29. Sloan E. D., Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd. Ed.; CRC Press: United States of America, 2008.
30. Sloan E. D., Koh C. et al. Natural gas Hydrates in Flow Assurance. Elsevier: United States of America, 2011.
31. Sloan E. D., Long J. P. Hydrates in the Ocean and Evidence for the Location of Hydrate Formation. International Journal of Thermophysics. 1996; 17: 1-13.
32. Van der Waals J. H., Platteeuw J. C. Clathrate Solutions. Advanced Chemistry Physics. 1959; 2: 1-57.
33. Wilcox W. I., B. Carson D., L. Katz D. Natural Gas Hydrates. Industrial and Engineering Chemistry 1941; 33(5): 622-665.
34. Zerpa L. E. A Practical Model to Predict Gas Hydrate Formation, Dissociation and Transportability in Oil and Gas Flowlines. Thesis of the fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy (Petroleum-Engineering). Colorado School of Mines, USA, 2013.

## Apéndice

El modelo de ajuste de datos que se utilizó es una versión modificada de regresión por mínimos cuadrados propuesta por E. Ramírez Jaramillo, et al. (2009).

Sí se supone que se tiene un conjunto de datos pertenecientes a un número de  $W$  subconjuntos, y sí  $N_k$  es el número de datos del  $k$ -ésimo subconjunto, cada subconjunto tiene un número de pares de datos del tipo  $(x_i^{(k)}, y_i^{(k)})$ , donde  $i = 1, \dots, N_k$ . El propósito es adecuar tales conjuntos de datos (como se observa en la figura A1) a un conjunto de líneas rectas paralelas de la forma  $y^{(k)} = Bx + f^{(k)}$  (A1)



Donde  $k = 1, \dots, W$ . En la ecuación (A1),  $B$  es la pendiente común de las líneas rectas paralelas, mientras que el intercepto particular,  $f^{(k)}$ , variará dependiendo del número de subconjuntos bajo consideración. Para el  $k$ -ésimo subconjunto, se puede definir a  $\chi^{2(k)}$  mediante

$$\chi^{2(k)} = \sum_{i=1}^{N_k} (y_i^{(k)} - Bx_i^{(k)} - f^{(k)})^2 \quad (A2)$$

Debiendo considerar que

$$\chi^{2(k)} = \chi^{2(k)}(B, f^{(k)}) \quad (A3)$$

FIGURA A1. Conjunto de datos y subconjuntos



Donde  $\chi^{2(k)}$  es la función de una línea recta con índice  $k$ ,  $x_i^{(k)}$  es el valor de la variable independiente y  $y_i^{(k)}$  es el valor de la variable dependiente.

De esta manera, se puede definir a  $\chi^2$  para todo el conjunto mediante la ecuación:

$$\chi^2 = \chi^2(B, f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(k)}) = \sum_{k=1}^W \chi^{2(k)}(B, f^{(k)}) \quad (\text{A4})$$

Ya que se busca un conjunto de líneas rectas de la forma dada por la ecuación (A1) que proporcionen el mejor ajuste al conjunto de datos de la figura A1, se debe obtener el conjunto de parámetros  $B, f^{(1)}, \dots, f^{(k)}$  de tal forma que el valor de  $\chi^2$  sea el mínimo. Es decir, se busca el conjunto de parámetros que resuelvan el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial \chi^2}{\partial B}\right) = \sum_{k=1}^W \left(\frac{\partial \chi^{2(k)}}{\partial B}\right) = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial \chi^2}{\partial f^{(k)}}\right) = \left(\frac{\partial \chi^{2(k)}}{\partial f^{(k)}}\right) = 0 \quad (\text{A5})$$

Donde  $k = 1, \dots, W$ . Al sustituir la ecuación (A2) en (A5), y considerando que

$$\langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} x_i^{(k)} y_i^{(k)} \quad , \quad \langle y_i^{(k)} \rangle = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} y_i^{(k)} \quad (\text{A6})$$

$$\langle x_i^{(k)} \rangle = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} x_i^{(k)} \quad , \quad \langle (x_i^{(k)})^2 \rangle = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} (x_i^{(k)})^2 \quad (\text{A6})$$

Donde  $\langle x_i^{(k)} \rangle$  y  $\langle y_i^{(k)} \rangle$  son los promedios de las variables independiente y dependiente respectivamente,  $\langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle$  es el promedio del producto de las variables dependiente e independiente, y  $\langle (x_i^{(k)})^2 \rangle$  es el promedio de los cuadrados de las variables independientes.

Se tiene

$$\sum_{k=1}^W N_k \langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle = B \sum_{k=1}^W N_k \langle (x_i^{(k)})^2 \rangle + \sum_{k=1}^W N_k f^{(k)} \langle x_i^{(k)} \rangle \quad (\text{A7})$$

$$\langle y_i^{(k)} \rangle = B \langle x_i^{(k)} \rangle + f^{(k)} \quad (\text{A8})$$

Al sustituir la ecuación (A8) en (A7), se tiene

$$B = \frac{N_k \left[ \langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle - \langle x_i^{(k)} \rangle \langle y_i^{(k)} \rangle \right]}{\sum_{k=1}^W N_k \text{var} \left( x_i^{(k)} \right)} \quad (\text{A9})$$

Donde

$$\text{var} \left( x_i^{(k)} \right) = \left\langle \left( x_i^{(k)} \right)^2 \right\rangle - \left\langle x_i^{(k)} \right\rangle^2 \quad (\text{A10})$$

Si el  $k$ -ésimo subconjunto se ajusta de una manera independiente a una línea recta utilizando el método de mínimos cuadrados, el valor resultante de la pendiente específica  $b^{(k)}$  es

$$b^{(k)} = \frac{\left\langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \right\rangle - \left\langle x_i^{(k)} \right\rangle \left\langle y_i^{(k)} \right\rangle}{\text{var} \left( x_i^{(k)} \right)} \quad (\text{A11})$$

De acuerdo a la ecuación (A11) y al sustituir en la ecuación (A9) se obtiene

$$B = \frac{\sum_{k=1}^W N_k \text{var} \left( x_i^{(k)} \right) b^{(k)}}{\sum_{k=1}^W N_k \text{var} \left( x_i^{(k)} \right)} \quad (\text{A12})$$

Para facilitar el cálculo, se pueden hacer dos suposiciones. La primera es que todos los subconjuntos tienen un número similar de puntos. Es decir

$$N_1 \approx N_2 \approx \dots \approx N_W \approx N \quad (\text{A13})$$

La segunda establece que todos los  $k$ -ésimos subconjuntos sean considerados en intervalos de espacio similar en el eje x. De esta forma se tiene

$$\text{var} \left( x_i^{(1)} \right) \approx \text{var} \left( x_i^{(2)} \right) \approx \text{var} \left( x_i^{(3)} \right) \approx \dots \approx \text{var} \left( x_i^{(k)} \right) \approx \dots \approx \text{var} \left( x_i^{(W)} \right) \approx \text{var} \left( x_i \right) \quad (\text{A14})$$

Al sustituir las ecuaciones proporcionadas por las suposiciones (A13) y (A14) en la ecuación (A12)

$$B = \frac{\sum_{k=1}^W b^k}{W} \quad (\text{A15})$$

Es decir, la pendiente común para el conjunto de datos es la pendiente promedio que se obtendría del ajuste individual adecuado para cada subconjunto. Al hacer explícita la ecuación (A8) para  $f^{(k)}$

$$f^{(k)} = \left\langle y_i^{(k)} \right\rangle - B \left\langle x_i^{(k)} \right\rangle \quad (\text{A16})$$

Esta ecuación nos permite calcular el valor de  $f^{(k)}$  para cada subconjunto a partir del conocimiento del valor de  $B$ .