

Equilibrio de Fases y Nucleación: Métodos Clásicos

que presenta: Bernardo Carreón Calderón

para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

TESIS

**EQUILIBRIO DE FASES Y NUCLEACIÓN: MÉTODOS
CLÁSICOS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)**

PRESENTA:

BERNARDO CARREON CALDERON

MEXICO D.F., DICIEMBRE 2009



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- Iztapalapa
CBI-AP-1021/09

M. en C. Bernardo Carreón Calderón
Estudiante del Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química)

Por medio de la presente me permito informarle que la Comisión del Posgrado Divisional, recibió el manuscrito de su proyecto doctoral *“Equilibrio de fases y nucleación: métodos clásicos”* así como los productos académicos derivados del mismo.

La Comisión del Posgrado Divisional procedió a nombrar el jurado, que quedó compuesto por:

| | |
|---------------------------------|---|
| Dr. Alberto Soria López | - Departamento de I.P.H., UAM – Iztapalapa. |
| Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita | - Departamento de I.P.H., UAM – Iztapalapa. |
| Dr. Fernando García Sánchez | - Coordinación del Programa en Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. |
| Dr. Francisco Javier Alvarado | - Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya. |
| Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda | - Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. |

quienes evaluarán la calidad del trabajo, discutirán los resultados con usted y, en su caso, emitirán su voto aprobatorio.

Se procederá a efectuar el examen de grado una vez que los sinodales hayan emitido su voto aprobatorio.

Se extiende la presente para los fines que la interesada estime conveniente, en la Ciudad de México, Distrito Federal, a los 23 días del mes de junio de 2009.

A t e n t a m e n t e
“Casa abierta al tiempo”

Dr. José Andrés Cedillo Ortiz
Coordinador del Posgrado Divisional
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

c.c.p.: Dr. Alberto Soria López.- Asesor, Departamento de I.P.H..

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Edificio Carlos Graef (T) cubículo 133
Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, 09340, México, D.F.
Tel. 58 04 46 05 Fax: 19 99 10 94 E-mail: pdiv@xanum.uam.mx

“La voz del intelecto es callada, pero no cesa hasta conquistar una audiencia y, en última instancia, después de interminables repudios, consigue su objetivo. Es este uno de los pocos aspectos en los que cabe un cierto optimismo sobre el futuro de la humanidad.”

SIGMUND FREUD

***Dedicada a mi esposa Rosalba Bolaños Gómez
y a mi madre Luz María Calderón González***

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores Dr. Alberto Soria y Dr. Ascención Romero Martínez por darme la oportunidad de trabajar con ellos.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por otorgarme la beca a tiempo completo para realizar este trabajo.

Al Ing. Juan de la Cruz Clavel López, al M.I. Cuauhtémoc Cesar Zapata González y a la Q. Alicia Muñoz Herrera, por su apoyo y gestiones para realizar este trabajo.

A mis hijos Bernardo Carreón Bolaños y Berenice Carreón Bolaños por darme fuerzas y esperanza de un mejor futuro.

A mis tías María Elena Calderón González y María del Rosario Calderón González, y a mis tíos José Baldemar Calderón González y Vidiulfo Esteban Amador Carreón, por sus palabras de aliento y preocupación.

A mi hermano Narciso Carreón Calderón y a mis primos Amador Calderón, Calderón Vargas, Calderón Hernández, Carreón Calderón, López Calderón, Fernández Calderón, Raya Calderón y Salas Calderón por esos buenos momentos.

Y a todos mis seres queridos que se han adelantado en el camino, en especial, a mi padre Isaías Bernardo Carreón Espinoza. Sus esfuerzos y sacrificios no fueron en vano, al menos espero, no ante sus ojos.

PARA TODOS GRACIAS

Equilibrio de Fases y Nucleación: Métodos Clásicos

Contenido

| | |
|--|----|
| Índice de figuras | 9 |
| 1. Resumen..... | 11 |
| 2. Introducción | 12 |
| 3. Potencial Termodinámico | 17 |
| 4. Isoterma de adsorción de Gibbs. | 23 |
| 4.1. Determinación de las propiedades superficiales de exceso. | 23 |
| 4.2. Relación entre la superficie de tensión y la superficie divisoria “K” | 31 |
| 5. Condiciones necesarias de equilibrio..... | 32 |
| 5.1. Fases macroscópicas en un sistema isotérmico y cerrado..... | 32 |
| 5.2. Nucleación en un sistema isotérmico y cerrado | 34 |
| 5.3. Núcleos compresibles..... | 35 |
| 6. Forma práctica de las condiciones necesarias de equilibrio. | 37 |
| 6.1. Nucleación en un sistema isotérmico y cerrado | 37 |
| 6.2. Fases macroscópicas en un sistema isotérmico y cerrado..... | 40 |
| 6.2.1. Algoritmo para calcular el radio de equilibrio de la fase dispersa | 44 |
| 7. Trabajo de formación de la fase dispersa..... | 46 |
| 8. Análisis termodinámico de estabilidad | 47 |
| 9. Condiciones necesarias de equilibrio adicionales para el proceso de nucleación..... | 55 |
| 10. Aplicaciones..... | 58 |
| 10.1. Equilibrio entre gotas macroscópicas y una fase vapor. | 59 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| 10.2. | Nucleación de líquido a partir de un vapor metaestable | 63 |
| 10.3. | Equilibrio entre burbujas macroscópicas y una fase líquida | 73 |
| 10.4. | Nucleación de burbujas a partir de un líquido metaestable. | 75 |
| 10.5. | Nucleación de Hidratos de Gas Natural. | 79 |
| 10.5.1. | Fuerza impulsora en la nucleación de Hidratos de Gas Natural..... | 80 |
| 11. | Conclusiones | 92 |
| ANEXOS..... | | 94 |
| A) | Diagramas de flujo de cálculo..... | 94 |
| a) | Radio crítico de nucleación, r_C | 94 |
| b) | Radio de equilibrio, r_E | 95 |
| B) | Propiedades..... | 96 |
| C) | Ecuación de Euler | 98 |
| D) | Derivadas parciales del potencial químico | 101 |
| E) | Contribuciones más importantes y trabajo futuro | 103 |
| F) | Divulgación de resultados | 106 |
| | Notación..... | 107 |
| | Referencias | 111 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| FIG. 1. DIAGRAMA DE FASES PRESIÓN-VOLUMEN PARA N-BUTANO CALCULADO CON LA ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA DE SOAVE-REDLICH-KWONG..... | 12 |
| FIG. 2. CONSTRUCCIÓN DE FASES HOMOGÉNEAS EN EQUILIBRIO INTERNO A TRAVÉS DE LA INSERCIÓN DE LA SUPERFICIE DIVISORIA DE GIBBS | 14 |
| FIG. 3. EFECTO DEL NÚMERO DE GOTAS EN LA FRACCIÓN DE FASE MOLAR HIPOTÉTICA CALCULADA PARA LA COEXISTENCIA EN EQUILIBRIO ENTRE GOTAS MACROSCÓPICAS Y UN VAPOR, EN UNA MEZCLA DE PROPANO, ISOBUTANO Y BUTANO DE COMPOSICIÓN MOLAR 0.3, 0.3 Y 0.4 RESPECTIVAMENTE | 59 |
| FIG. 4. EFECTO DEL NÚMERO DE GOTAS EN EL RADIO DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTES A LA FIG. 3 | 61 |
| FIG. 5. EFECTO DEL NÚMERO DE GOTAS EN LAS CONTRIBUCIONES INTERFACIALES CORRESPONDIENTES A LA FIG. 3... .. | 63 |
| FIG. 6. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RADIO CRÍTICO DE NUCLEACIÓN DE GOTAS PARA DE N-BUTANO GASEOSO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES BINODALES Y ESPINODALES DE LA FASE GASEOSA METAESTABLE..... | 63 |
| FIG. 7. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RADIO CRÍTICO DE CONDENSACIÓN CAPILAR PARA N-BUTANO GASEOSO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES BINODALES Y ESPINODALES DE LA FASE DISPERSA | 64 |
| FIG. 8. EFECTO DE LA SUPOSICIÓN DE GAS IDEAL SOBRE EL TRABAJO CLÁSICO DE NUCLEACIÓN DE UNA GOTA EN UN VAPOR METAESTABLE CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DE LA FIG. 3 EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN | 64 |
| FIG. 9. EFECTO DE LA SUPOSICIÓN DE GAS IDEAL SOBRE LA RELACIÓN DE PRESIONES ENTRE EL NÚCLEO CRÍTICO Y LA FASE METAESTABLE DE UNA GOTA DENTRO DE UN VAPOR METAESTABLE CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DE LA FIG. 8 A 373 K..... | 67 |
| FIG. 10. EFECTO DE LA SUPOSICIÓN DE GAS IDEAL SOBRE EL NÚMERO DE MOLÉCULAS DE UNA GOTA DENTRO DE UN VAPOR METAESTABLE, CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DE LA FIG. 8 | 68 |
| FIG. 11. FUERZA IMPULSORA Φ DE NUCLEACIÓN DE UNA GOTA DENTRO DE UNA MEZCLA GASEOSA DE METANO Y BUTANO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN SR A 353 K | 70 |
| FIG. 12. DIVERGENCIA DEL RADIO CRÍTICO COMO FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN SR PARA LA FRACCIÓN MOLAR DE METANO DE 0.7033 A 353 K CORRESPONDIENTE A LA FIG. 11 | 70 |
| FIG. 13. EFECTO DEL TAMAÑO DEL SISTEMA N_t EN EL RADIO CRÍTICO PARA TRES VALORES DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN SR DE LA FIG. 11, MEDIDO A TRAVÉS DE LA RELACIÓN r_c / r_c^* , DONDE r_c^* ES MODIFICADO POR EL EFECTO DE LOS MOLES SUPERFICIALES DE EXCESO EN EL SISTEMA | 71 |
| FIG. 14. EFECTO DEL NÚMERO DE BURBUJAS EN LA FRACCIÓN DE FASE MOLAR HIPOTÉTICA CALCULADA PARA LA COEXISTENCIA EN EQUILIBRIO ENTRE BURBUJAS MACROSCÓPICAS Y UN LÍQUIDO A 403.15 K, PARA UNA MEZCLA DE PROPANO, ISOBUTANO Y BUTANO DE COMPOSICIÓN MOLAR 0.3, 0.3 Y 0.4, RESPECTIVAMENTE | 73 |
| FIG. 15. EFECTO DEL NÚMERO DE BURBUJAS EN EL RADIO DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTES A LOS EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR DE LA FIG. 14..... | 74 |
| FIG. 16. EFECTO DEL NÚMERO DE BURBUJAS EN LAS CONTRIBUCIONES INTERFACIALES CORRESPONDIENTES A LOS EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR DE LA FIG. 14..... | 75 |
| FIG. 17. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RADIO CRÍTICO DE NUCLEACIÓN DE BURBUJAS EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES BINODALES Y ESPINODALES DE LA FASE LÍQUIDA METAESTABLE..... | 76 |
| FIG. 18. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL TRABAJO DE NUCLEACIÓN DE BURBUJAS A PARTIR DE N-BUTANO LÍQUIDO CORRESPONDIENTES A LA FIG. 17..... | 77 |

| | |
|--|----|
| FIG. 19. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL NÚMERO DE MOLÉCULAS EN LA NUCLEACIÓN DE BURBUJAS A PARTIR DE N-BUTANO LÍQUIDO CORRESPONDIENTES A LA FIG. 17..... | 77 |
| FIG. 20. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RADIO CRÍTICO DE “EVAPORACIÓN CAPILAR” DE BURBUJAS A PARTIR DE N-BUTANO LÍQUIDO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SATURACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES BINODALES Y ESPINODALES DE LA FASE GASEOSA DISPERSA..... | 78 |
| FIG. 21. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL TRABAJO DE “EVAPORACIÓN CAPILAR” DE BURBUJAS A PARTIR DE N-BUTANO LÍQUIDO CORRESPONDIENTE A LA FIG. 20..... | 78 |
| FIG. 22. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL NÚMERO DE MOLÉCULAS REPRESENTATIVAS DE “EVAPORACIÓN CAPILAR” DE BURBUJAS A PARTIR DE N-BUTANO LÍQUIDO CORRESPONDIENTE A LA FIG. 20..... | 79 |
| FIG. 23. FUERZA IMPULSORA Π CALCULADA CON LA ECUACIÓN (125) Y PRESIONES DE LA INCLUSIÓN CRÍTICA Y DE LA FASE METAESTABLE PARA LA NUCLEACIÓN DEL HIDRATO DE GAS SÍ A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA HOMOGÉNEA FORMADA POR METANO, DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA A 278.15 K..... | 88 |
| FIG. 24. CONTRIBUCIONES A LA FUERZA IMPULSORA Π CALCULADA CON LA ECUACIÓN (125) CORRESPONDIENTES A LA FIG. 23..... | 89 |
| FIG. 25. RAZÓN ENTRE LA FRACCIÓN MOL EN LA INCLUSIÓN CRÍTICA Y LA FRACCIÓN MOL CORRESPONDIENTE EN LA CURVA BINODAL PARA LA NUCLEACIÓN DEL HIDRATO DE GAS SÍ A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA HOMOGÉNEA FORMADA POR METANO, DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA A 278.15 K..... | 89 |
| FIG. 26. RAZÓN ENTRE LA FUERZA IMPULSORA Φ Y LA PRESIÓN DE LA FASE METAESTABLE PARA LA NUCLEACIÓN DEL HIDRATO DE GAS SÍ A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA HOMOGÉNEA FORMADA POR METANO, DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA A 278.15 K..... | 90 |
| FIG. 27. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RADIO CRÍTICO PARA LA NUCLEACIÓN DEL HIDRATO DE GAS SÍ A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA HOMOGÉNEA FORMADA POR METANO, DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA A 278.15K..... | 90 |
| FIG. 28. EFECTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL SOBRE EL RADIO CRÍTICO PARA LA NUCLEACIÓN DEL HIDRATO DE GAS SÍ A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA HOMOGÉNEA FORMADA POR METANO, DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA A 278.15K..... | 91 |
| FIG. 29. EFECTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL SOBRE EL TRABAJO DE NUCLEACIÓN DEL HIDRATO DE GAS SÍ A PARTIR DE UNA FASE GASEOSA HOMOGÉNEA FORMADA POR METANO, DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA A 278.15K..... | 91 |

1. Resumen

Las ecuaciones de Rachford-Rice comúnmente utilizadas para determinar la distribución másica entre dos fases en equilibrio en el contexto del denominado Problema Flash, se modificaron con la intención de poder describir también estados de equilibrio donde las contribuciones a la energía del sistema, que tienen origen en la región interfacial entre ambas fases (contribuciones interfaciales) son importantes. Estas ecuaciones generalizadas permitieron caracterizar los estados de equilibrio de las denominadas transiciones de fase de primer orden, desde el proceso de nucleación hasta la presencia de fases macroscópicas desarrolladas en equilibrio, utilizando un mismo marco teórico basado en la termodinámica clásica, sin la necesidad de recurrir a desarrollos independientes, como es la práctica común. Por lo que se refiere al equilibrio entre fases macroscópicas, se demostró que las ecuaciones generalizadas de Rachford-Rice propuestas en este trabajo, no sólo proporcionan los resultados teóricos esperados para los estados de equilibrio donde las contribuciones interfaciales no son importantes, sino también se demostró que proporcionan información sobre bajo que condiciones las contribuciones interfaciales son importantes en el establecimiento del equilibrio entre dos fases macroscópicas, destacando, por ejemplo, el caso donde se tiene un gran número de inclusiones en el sistema. Además, esta nueva forma de abordar las transiciones de fase de primer orden en forma global, permitió derivar y analizar diversas teorías clásicas de nucleación. Este análisis, junto con las ecuaciones generalizadas de Rachford-Rice, arrojó como resultados destacables, que la determinación de las propiedades intensivas de la denominada inclusión crítica de nucleación de la fase dispersa, es análoga a la determinación de puntos incipientes de formación de una fase saturada sobre la curva binodal, y por otra parte, que la relación entre la energía superficial específica y el radio de la inclusión crítica tienen un valor único independientemente de la teoría clásica de nucleación considera. Finalmente se demostró, que esta relación entre propiedades interfaciales es igual a la denominada fuerza impulsora de nucleación, la cual, se demostró también, que es dependiente solamente del estado termodinámico de la fase metaestable original e independiente de cualquier propiedad relacionada con la región interfacial.

2. Introducción

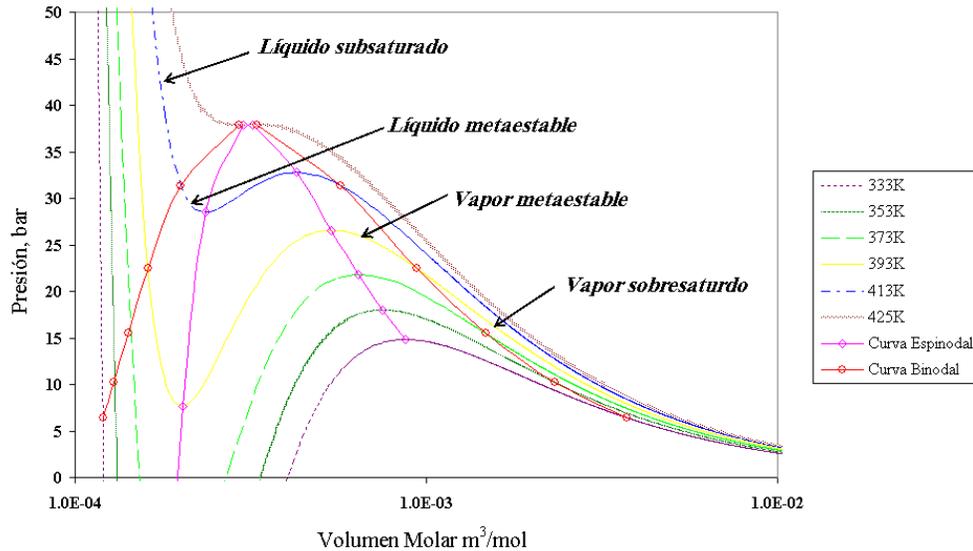


Fig. 1. Diagrama de fases presión-volumen para n-butano calculado con la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong

Las transiciones de fase, donde una fase, inicialmente en la denominada región metaestable, evoluciona a un estado termodinámicamente estable formado por dos fases macroscópicas, se conocen como transiciones de fase de primer orden. En estas transiciones de fase, las inclusiones de una fase nueva nacen y se desarrollan a expensas de la fase metaestable homogénea. Una característica importante de este proceso de formación de fases nuevas, es que las propiedades intensivas de las fases macroscópicas resultantes son diferentes de las propiedades originales de la fase metaestable homogénea. Así, se tiene que, mientras que el estado final de las transiciones de fases de primer orden está dado por la coexistencia en equilibrio entre dos fases macroscópicas, *la nucleación* es el proceso a través del cual comienzan estas transiciones de fase. Desde el punto de vista de la energía del sistema, las transiciones de fase de primer orden se caracterizan por una discontinuidad de la entropía entre los estados inicial y final de la transición, mientras que las transiciones de fase de segundo orden u orden mayor se caracterizan por cambios continuos de la entropía. En este trabajo, el interés se enfoca a los estados de equilibrio de las transiciones de fase de primer orden, como aquellas que dan lugar a la formación de burbujas, gotas, hidratos de gas natural, etc.

En la Fig. 1 se muestra el diagrama de fases teórico presión versus volumen del n-butano, donde se aprecian las regiones metaestables del líquido y del vapor, las cuales están acotadas por las denominadas *curvas binodal* y *espinodal* (en lo sucesivo, cualquier fase ubicada en estas regiones será denominada *fase metaestable* por simplicidad). Se sabe, teórica y experimentalmente, que en la región ubicada fuera de la curva binodal los estados de agregación de la materia son estables desde el punto de vista termodinámico, y que además están constituidos por una sola fase (líquido subsaturado o vapor sobresaturado en la Fig. 1). Dentro de la curva binodal, por otro lado, los estados de agregación pueden ser estables o inestables. Los estados de agregación termodinámicamente estables están formados por dos fases en equilibrio: líquido y vapor a una misma presión sobre la curva binodal. Estas fases en equilibrio son las denominadas *fases saturadas*: líquido y vapor saturados en el caso de la Fig. 1. Por el contrario, las fases homogéneas metaestables, se encuentran en un estado termodinámico inestable; es decir, su estado termodinámico eventualmente evoluciona en un tiempo finito (por perturbaciones dentro de la fase metaestable) hacia un estado termodinámicamente estable (dos fases macroscópicas en equilibrio). Esta descripción es una forma alternativa de visualizar *el proceso de nucleación*. Desde el punto de vista de un potencial termodinámico, los estados termodinámicamente estables representan mínimos o máximos y los estados metaestables puntos silla (mínimos con respecto a unas variables y máximos con respecto a otras). Por otra parte, la curva espinodal representa el límite de la existencia para una fase homogénea; es decir, más allá de esta curva la existencia física de una sola fase dentro de la curva binodal no es posible. Una vez que se ha alcanzado la curva espinodal, la formación de una nueva fase a partir de la fase metaestable sucede instantáneamente sin la necesidad de perturbaciones dentro de la fase metaestable. Matemáticamente, la curva espinodal está determinada por la condición: $(\partial P / \partial \bar{V})_T = 0$ para el caso de un componente puro, donde P representa la presión, T la temperatura y \bar{V} el volumen molar.

El estudio de la formación y crecimiento de fases se divide, en general, en dos grandes tópicos: la cinética y la termodinámica del proceso de formación. La cinética estudia la velocidad a la cual el proceso toma lugar y la termodinámica está dedicada a la determinación de sus requerimientos energéticos a través del trabajo de proceso. En el caso particular de nucleación, este trabajo se conoce como *trabajo de nucleación*, el cual se define como la barrera energética que tiene que ser superada por un grupo de moléculas para formar una inclusión de la fase nueva dentro de la fase

homogénea metaestable. Aunque hay diversas teorías para obtener el trabajo de nucleación (algunas basadas en análisis moleculares rigurosos),¹ las teorías derivadas del procedimiento propuesto por Gibbs,² mejor conocidas como *teorías clásicas*, son todavía utilizadas dada su simplicidad y, en algunos casos, sus buenos resultados.

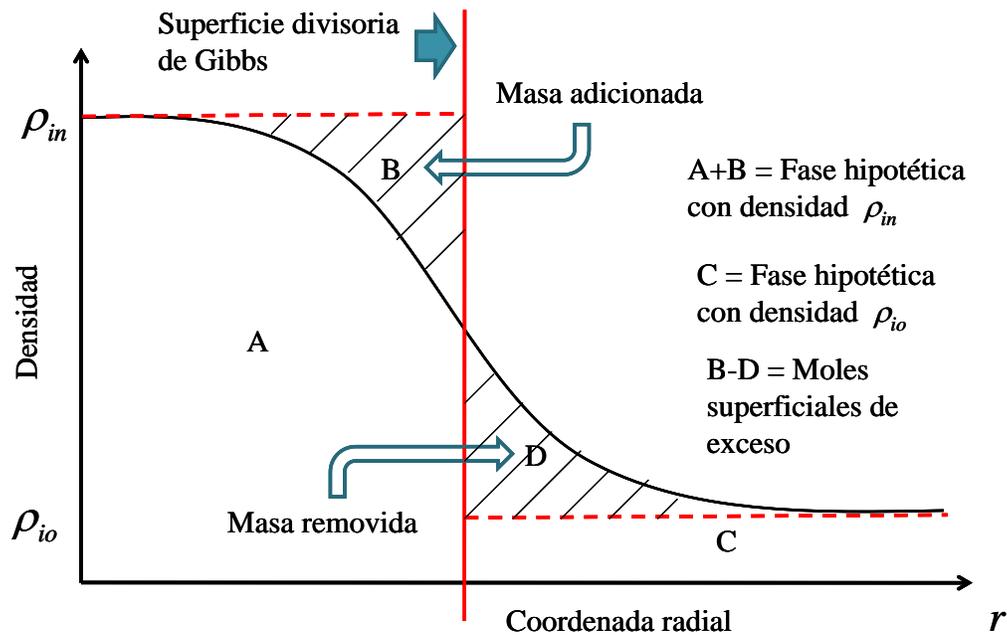


Fig. 2. Construcción de fases homogéneas en equilibrio interno a través de la inserción de la superficie divisoria de Gibbs

Para describir sistemas heterogéneos, como aquellos encontrados en las transiciones de fase de primer orden, el cambio continuo de propiedades a través de la región interfacial es el primer obstáculo a superar por cualquier teoría clásica. Estos perfiles de propiedades intensivas representan un problema teórico para estas teorías, porque se requieren regiones homogéneas en equilibrio interno, desde el punto de vista de la termodinámica utilizada por Gibbs, la termodinámica clásica. Para superar este problema, Gibbs introdujo el concepto de superficie divisoria en su trabajo sobre equilibrio de sistemas heterogéneos. Esta *superficie divisoria* es una frontera matemática colocada en la región interfacial utilizando una condición arbitraria pero conveniente. Esta superficie divisoria permite construir las regiones homogéneas en equilibrio interno requeridas por la termodinámica clásica, tal y como se ilustra en la Fig. 2. En esta figura, se muestra la densidad molar ρ_i como función de la coordenada radial r . Una vez que la superficie divisoria ha sido colocada en la región interfacial, las propiedades intensivas del

sistema real (lejos de la región interfacial) son extendidas hacia la superficie divisoria, procediéndose después a la adición y sustracción de masa para completar las regiones homogéneas en equilibrio interno. Estas regiones homogéneas constituyen *fases hipotéticas*, **no fases reales del sistema**. El adjetivo hipotético tiene su origen en la construcción matemática de estas fases. La diferencia fundamental entre el sistema hipotético y el sistema real, radica en que en el sistema hipotético no se requiere de una descripción detallada de la región interfacial; las denominadas propiedades superficiales de exceso dan razón de las contribuciones interfaciales. Las *propiedades superficiales de exceso* se definen en general como la diferencia entre las propiedades del sistema real y las propiedades correspondientes al sistema hipotético. Finalmente, en el método de Gibbs, la fase encerrada por la superficie divisoria representa una inclusión de la fase nueva y dispersa dentro de una fase continua. En el proceso particular de nucleación, la inclusión correspondiente al trabajo de nucleación, es la denominada inclusión crítica o núcleo crítico, donde un radio característico, el *radio crítico*, determina su tamaño.

En las teorías de nucleación (clásicas y no-clásicas), la inclusión crítica es considerada como una entidad diminuta en comparación con la fase metaestable original, por lo que la suposición común es fijar las propiedades intensivas de tal fase durante el proceso de nucleación. Por el contrario, esta suposición no se satisface en un sistema cerrado (masa total constante) una vez que las inclusiones alcanzan escalas macroscópicas; por ejemplo, en la coexistencia en equilibrio entre fases macroscópicas. Aunque los estados de equilibrio entre fases macroscópicas y en el proceso de nucleación ha sido estudiados por largo tiempo, relativamente pocos trabajos han abordado el estudio de estos estados de equilibrio en forma simultánea. Ward et al.^{3 4} fueron los primeros en estudiar a fondo los estados de equilibrio dentro de sistemas cerrados. Estos autores encontraron que ambos estados inestables y estables son posibles para las inclusiones de una fase dispersa, uno más que el comúnmente considerado por las teorías clásicas de nucleación y de equilibrio entre fases macroscópicas. Lago et al.⁵ continuaron con los trabajos de Ward et al., para sistemas de un sólo componente pero evitando las suposiciones de gas ideal e incompresibilidad del líquido. Además, Lago et al., incluyeron en su trabajo, un estudio detallado sobre la forma en que la geometría de la pared y la dispersión de las inclusiones sobre la pared afectan los estados de equilibrio entre las fases dispersas y continuas. Hasta entonces, las condiciones necesarias de equilibrio dadas por la igualdad de potenciales químicos y la ecuación de Laplace (conocidos como *Teoría Revisada de Nucleación (TRN)*⁶ en el contexto de las teorías

de nucleación) habían sido la principal base teórica en los desarrollos para establecer las condiciones necesarias de equilibrio en las transiciones de fase de primer orden, en general, y en el caso particular de sistemas cerrados. Sin embargo, trabajos como el de Reguera y Reiss,⁷ quienes revisaron el denominado problema Reninger-Wilemski,^{8,9,10} han cuestionado la consistencia teórica y la conveniencia práctica de tales ecuaciones de equilibrio, y de aquí que se han propuesto modificaciones, como es el caso del denominado modelo capilar de la *Teoría Clásica de Nucleación (TCN)*.¹¹ El trabajo de Reguera y Reiss ilustra la discusión que prevalece sobre las teorías clásicas de nucleación. El debate ha abordado diversos aspectos, por ejemplo: los términos a considerar en la expresión del potencial termodinámico,¹² las condiciones necesarias de equilibrio a utilizar,⁷ la adecuada superficie divisoria y su conexión con la energía superficial específica,¹³ la caracterización matemática del punto estacionario que representa el trabajo de nucleación,¹⁴ etc. En este debate, sobresale la falta de consenso sobre la forma en que las propiedades superficiales en exceso (contribuciones interfaciales), tienen que ser incorporadas en la descripción de las ecuaciones de equilibrio. Aunque las contribuciones interfaciales no son consideradas (con excepción de la curvatura de la inclusión) por algunos autores,^{3,4} otras aproximaciones modifican las igualdades de potenciales químicos y a la ecuación de Laplace,^{7,14} buscando incorporar las contribuciones interfaciales en las condiciones necesarias de equilibrio.

Además de la problemática anterior en el ámbito de las teorías clásicas de nucleación, la descripción de los estados de equilibrio de las transiciones de fase de primer orden bajo un mismo marco teórico, enfrenta el problema de que los métodos estándar para determinar la coexistencia en equilibrio entre fases macroscópicas no pueden acoplarse con las teorías clásicas de nucleación en una forma simple, debido a: 1) las contribuciones interfaciales no se consideran esenciales para describir estos estados de equilibrio,^{15,16,17} con excepción nuevamente, en algunos casos, de la curvatura de la inclusión;^{18,19} y 2) la suposición básica de todas las teorías de nucleación de propiedades intensivas constantes de la fase metaestable original no es satisfecha en el equilibrio entre las fases macroscópicas resultantes de la transición de fase. Entre los métodos para determinar las condiciones de equilibrio entre fases macroscópicas en el contexto de la termodinámica clásica caben destacar las ecuaciones Rachford-Rice,²⁰ las cuales representan un método ampliamente utilizado para determinar la distribución másica en equilibrio en sistemas donde las contribuciones interfaciales no son importantes.

El objetivo de este trabajo es describir los estados de equilibrio en las transiciones de fase de primer orden en un sistema cerrado, desde la nucleación hasta la coexistencia en equilibrio entre fases macroscópicas, utilizando un mismo marco teórico basado en la termodinámica clásica. Para alcanzar este objetivo, se modificaron las ecuaciones Rachford-Rice utilizando el concepto de superficie divisoria de Gibbs para incluir contribuciones interfaciales. En este tratamiento generalizado, la descripción termodinámica del sistema es alterada no solo por la presencia o tamaño de inclusiones de la fase dispersa dentro de una fase continua,^{3,4,7} sino también por las correcciones matemáticas al sistema como resultado de la introducción de superficies divisorias de Gibbs. En este trabajo, no se pretende una descripción detallada de las peculiaridades de los sistemas cerrados, dado que diversos autores han ya realizado tales desarrollos.^{21,22}

3. Potencial Termodinámico

Los estados termodinámicamente estables e inestables corresponden a puntos extremos de un potencial termodinámico (mínimos, máximos y puntos sillas). Matemáticamente, los puntos extremos de una función están determinados por la condición donde las derivadas parciales con respecto a todas las variables independientes son iguales a cero. Esta condición matemática es la que define las denominadas condiciones necesarias de equilibrio del sistema. De aquí que el estudio de la inclusión crítica en el proceso de nucleación y de los estados estables de equilibrio puede ser entendido también como el estudio de las condiciones necesarias de equilibrio. Para derivar las condiciones necesarias de equilibrio para cualquiera de los dos casos, la construcción de un potencial termodinámico adecuado para las condiciones del proceso es la primera tarea a realizar por cualquier teoría. Esta construcción comienza con la descripción del sistema de interés, el cual, para el presente trabajo, es un sistema isotérmico y cerrado con E especies químicas, volumen total V_t , número total de moles N_t y temperatura T . En un inicio, el sistema está constituido por una sola fase homogénea metaestable con presión P_t . Una vez que el proceso de nucleación ha ocurrido, el sistema está compuesto de dos fases macroscópicas: *la fase dispersa* y *la fase continua*, las cuales se caracterizan por tener propiedades intensivas distintas de las correspondientes a la fase metaestable original. Considerando que las condiciones necesarias de equilibrio están dadas por estados termodinámicos específicos de un potencial termodinámico, la búsqueda matemática de tales puntos extremos requiere que el potencial termodinámico en cuestión pueda representar no sólo estados de equilibrio, sino también estados de no equilibrio

del sistema. El problema principal con tal potencial termodinámico generalizado es que cualquier extensión de la termodinámica clásica a estados fuera del equilibrio es debatible por definición, dado que la termodinámica clásica proviene de caracterizar sistemas en equilibrio o cerca del equilibrio. Sin embargo, en el contexto de las teorías clásicas de nucleación, diversos autores han realizado ya la construcción de potenciales termodinámicos para inclusiones en equilibrio y no equilibrio,^{23,24,25,26} donde se proponen modificaciones explícitas de las relaciones termodinámicas fundamentales,^{23,24} o se aplica un campo de fuerza hipotético a las inclusiones de no equilibrio, de tal forma que la inclusión y la fase continua pueden asumirse separadamente, en equilibrio interno.^{25,26} En este trabajo, el método de Nishioka y Kusaka,²⁷ el cual utiliza el método de campo de fuerza hipotético, es tomado como punto de partida. En este método, la ecuación fundamental en su forma diferencial para la energía interna U de una inclusión de la fase dispersa en no equilibrio es:²⁷

$$dU = TdS^* + \sum_{i=1}^E \mu_{id}^* dN_{id}^* + \sum_{i=1}^E \mu_{ic}^* dN_{ic}^* - P_c \varphi R_o^2 dR_o + \eta d\varphi . \quad (1)$$

En esta expresión S es la entropía, μ el potencial químico, N el número de moles, P la presión, η incorpora de las contribuciones interfaciales a la energía libre, y φ denota el ángulo de la región cónica intersecada por una esfera matemática de radio R_o , cuyo centro coincide con el centro de las fluctuaciones moleculares alrededor de la inclusión. Aunque el radio R_o es arbitrario, éste se supone lo suficientemente grande para que todas las fluctuaciones moleculares alrededor de la inclusión se encuentren dentro de la esfera. Los subíndices d y c se refieren a las fases dispersa y continua, respectivamente. El subíndice i indica el i -ésimo componente y el superíndice $*$ las propiedades del sistema real lejos de la región interfacial. La ecuación (1) tiene la desventaja de que los dos últimos términos dependen de variables matemáticas, las cuales no pueden obtenerse experimentalmente. De aquí que es necesario describir la ecuación (1) en una expresión más práctica que este en términos de cantidades experimentalmente, para lo cual se utiliza el método de Gibbs. Una vez que la superficie divisoria ha sido introducida en el sistema real a través de una arbitraria, pero conveniente, condición matemática, cada término de la ecuación (1) se describe como la diferencia entre los valores del sistema real y aquellos de las fases hipotéticas construidas por tal inserción. De acuerdo a los trabajos de Nishioka et al.,^{27 28} ésta diferencia para el término del trabajo mecánico es:

$$\eta d\varphi + \left[P_c(dV_c)_{R_o} + P_d dV_d \right] = \sigma dA + \chi dr \quad (2)$$

donde el subíndice R_o indica que el radio de la esfera matemática es constante, mientras que σ representa la energía superficial específica, V simboliza el volumen, r denota la localización radial de la superficie divisoria y A el área respectiva. Aunque χ es la energía de deformación de la superficie debido a cambios de curvatura, ésta comúnmente se concibe como un grado de libertad para localizar la superficie divisoria. En la ecuación (2), el primer término en el lado derecho, representa del trabajo relacionado con el cambio de área de la superficie divisoria y el segundo término representa el trabajo de deformación de la superficie divisoria. Similarmente, la diferencia para los términos del trabajo químico es introducida como

$$\left(\sum_{i=1}^E \mu_{id}^* dN_{id}^* + \sum_{i=1}^E \mu_{ic}^* dN_{ic}^* \right) - \left(\sum_{i=1}^E \mu_{id} dN_{id} + \sum_{i=1}^E \mu_{ic} dN_{ic} \right) = \sum_{i=1}^E \mu_{is} dN_{is} \quad (3)$$

Además, la diferencia para los términos entrópicos puede escribirse como:

$$dS^* - (dS_c + dS_d) = dS_s \quad (4)$$

En las expresiones anteriores, el subíndice s denota las denominadas cantidades superficiales de exceso, las cuales, junto con los términos en el lado derecho de la ecuación (2), son denominadas simplemente como *cantidades de exceso*. De las ecuaciones (2), (3) y (4), es importante resaltar que estas **cantidades de exceso son términos de corrección a ambas fases hipotéticas (el sistema completo); estos términos no corrigen a una sola fase**. Así, la sustitución de estas ecuaciones en la ecuación (1) resulta en ²⁴

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^E \mu_{id} dN_{id} + \sum_{i=1}^E \mu_{ic} dN_{ic} + \sum_{i=1}^E \mu_{is} dN_{is} - P_c dV_c - P_d dV_d + \sigma dA + \chi dr \quad (5)$$

donde $S = S_c + S_d + S_s$ y $dV_c = (dV_c)_{R_o} + \varphi R_o^2 dR_o$. La ecuación anterior es la diferencial total de la energía interna del sistema en términos de las propiedades de las fases hipotéticas y de las propiedades de exceso, la cual puede ser integrada a lo largo de una trayectoria de φ creciente a partir de cero, manteniendo las variables intensivas constantes ($dr = 0$), con lo cual se obtiene la ecuación fundamental de Euler (ver Anexo C): ²⁶

$$U = TS + \sum_{i=1}^E \mu_{id} N_{id} + \sum_{i=1}^E \mu_{ic} N_{ic} + \sum_{i=1}^E \mu_{is} N_{is} - P_c V_c - P_d V_d + \sigma A \quad (6)$$

Además, se puede demostrar a partir de la ecuación (5) y la primera ecuación fundamental de la termodinámica para cada fase hipotética:

$$dU_j = TdS_j + \sum_{i=1}^E \mu_{ij} dN_{ij} - P_j dV_j \quad (7)$$

que la siguiente expresión tiene que ser satisfecha por las cantidades en exceso:²⁴

$$dU_s = TdS_s + \sum_{i=1}^E \mu_{is} dN_{is} + \sigma dA + \chi dr \quad (8)$$

Una integración primero de la ecuación (8) con respecto a las variables extensivas ($dr=0$), después una diferenciación de la ecuación resultante, y la comparación con la misma ecuación (8) resulta en la isoterma de adsorción de Gibbs:²⁴

$$\sum_{i=1}^E N_{is} d\mu_{is} + A dc = \chi dr \quad (9)$$

Aquí, μ_{is} representa el potencial químico superficial de exceso del componente i . Las ecuaciones (8) y (9) son relaciones fundamentales entre las cantidades de exceso. Vale la pena destacar que la ecuación (8) es similar a la ecuación (7), la primera relación fundamental para una fase homogénea. De aquí que las cantidades de exceso pueden ser concebidas como funciones de estado de una “fase interfacial”, mejor conocida como *interface*. Este tratamiento ha sido el comúnmente dado a las cantidades superficiales de exceso. Sin embargo, es importante tener presente que las cantidades de exceso son correcciones matemáticas a ambas fases hipotéticas como resultado de la introducción de la superficie divisoria al sistema real; no se trata físicamente de una fase interfacial. En otras palabras, **a diferencia de cualquier otra fase, la interface no puede ser definida termodinámicamente por sí misma**. Por lo tanto es necesario proponer conexiones entre las cantidades de exceso y las cantidades de las fases hipotéticas. Este aspecto es crucial para todas las cantidades de exceso y determina las expresiones finales para la coexistencia en equilibrio entre ambas fases hipotéticas. Entendiendo lo anterior, la palabra *interface* será usada sólo por simplicidad de aquí en adelante.

Aunque el potencial termodinámico dado por la ecuación (5) describe estados en equilibrio y no equilibrio, las restricciones específicas para el sistema bajo consideración en el presente estudio no se han tomado en cuenta todavía. Estas restricciones, para un sistema isotérmico, isocórico y cerrado están dadas por la restricción de volumen

$$V_t = V_d + V_c \quad (10)$$

y por la restricción de masa

$$N_{it} = N_{id} + N_{ic} + N_{is} \quad i = 1, \dots, E \quad (11)$$

para el número total de moles N_{it} del componente i en el sistema. La primera restricción establece que el volumen total es finito e igual a la suma de los volúmenes totales de ambas fases hipotéticas, y aunque la ecuación (11) es comúnmente concebida como un balance de masa convencional, en realidad define el número de moles superficiales de exceso N_{is} , por lo tanto la ecuación (11) representa la corrección matemática al número combinado de moles de ambas fases hipotéticas con respecto al número total de moles del sistema. La importancia de la ecuación (11) será discutida posteriormente. En este punto, es importante notar que la energía de Helmholtz F es la energía adecuada para representar cambios de estado dentro de un sistema isotérmico, isocórico y cerrado. Teniendo esto en mente y combinando las ecuaciones (6), (10) y (11) y la expresión para la energía de la fase homogénea original $F_I = \sum_{i=1}^E \mu_{il} N_{it} - P_I V_t$,²⁹ el cambio de energía dentro del sistema cerrado e isotérmico entre cualquier estado no homogéneo y el estado homogéneo inicial está dado por la expresión

$$\Delta F = \sum_{i=1}^E (\mu_{id} - \mu_{il}) N_{id} + \sum_{i=1}^E (\mu_{ic} - \mu_{il}) N_{ic} + \sum_{i=1}^E (\mu_{is} - \mu_{il}) N_{is} + V_d (P_I - P_d) + V_c (P_I - P_c) + \sigma A \quad (12)$$

En esta expresión, el subíndice I representa condiciones antes de que cualquier inclusión de cualquier tamaño aparezca; es decir, el estado inicial de la fase original. La diferencia principal entre esta ecuación y la utilizada en las teorías clásicas de nucleación radica en los términos segundo (diferencias entre los potenciales químicos entre las fases continua y metaestable) y quinto (diferencia de presiones entre las fases metaestable y continua) del lado derecho. Estos términos no son tomados en cuenta en el proceso de nucleación, debido a la suposición de

variables intensivas constantes de la fase metaestable original. De aquí que, las propiedades intensivas de la fase metaestable homogénea coinciden, en el límite de nucleación, con las cantidades respectivas de la fase continua. Este punto será tratado con detalle en las siguientes secciones. Es importante subrayar que por definición, **las propiedades de ambas fases hipotéticas y las propiedades de exceso en la ecuación (12) son dependientes de la posición de la superficie divisoria, pero el cambio de energía libre es independiente de tal posición.**

Aunque las derivadas parciales necesarias en la búsqueda de puntos estacionarios pueden obtenerse directamente de la ecuación (12), es aconsejable para propósitos analíticos derivar la diferencial total de la ecuación (12), dado que en esta forma las variables independientes y las derivadas parciales pueden reconocerse explícitamente. Así, si la diferencial de la ecuación (12) es determinada y el resultado se combina, por una parte, con la ecuación de Gibbs-Duhem para cada una de las fases hipotéticas, y por otra parte, con las formas diferenciales de las ecuaciones (10) y (11), $dV_c = -dV_d$ y $dN_{ic} = -(dN_{is} + dN_{id})$, entonces se obtiene la siguiente ecuación fundamental:

$$d(\Delta F) = \sum_{i=1}^E (\mu_{id} - \mu_{ic}) dN_{id} + \sum_{i=1}^E (\mu_{is} - \mu_{ic}) dN_{is} + \left(P_c - P_d + \frac{2\sigma}{r} \right) dV_d + Ad\sigma + \sum_{i=1}^E N_{is} d\mu_{is} \quad (13)$$

Esta ecuación es general y exacta dado que la superficie divisoria no ha sido ubicada ni se ha establecido la forma en que las cantidades de exceso están relacionadas con las variables de estado de las fases hipotéticas. En la ecuación anterior, se supone una geometría esférica ($dA = 2/r dV_d$), donde r representa tanto el radio de la inclusión como la posición de la superficie divisoria. Para una posición dada de la superficie divisoria, una geometría esférica constante implica que la curvatura de la inclusión cambia solamente debido a los cambios en el tamaño de la inclusión. Finalmente, es importante notar que los dos últimos términos de la ecuación (13) están conectados a través de la ecuación (9), por lo que la ecuación (13) puede describirse de la forma:

$$d(\Delta F) = \sum_{i=1}^E (\mu_{id} - \mu_{ic}) dN_{id} + \sum_{i=1}^E (\mu_{is} - \mu_{ic}) dN_{is} + \left(P_c - P_d + \frac{2\sigma}{r} + \frac{\chi}{A} \right) dV_d \quad (14)$$

En un sistema isotérmico, isocórico y cerrado, las ecuaciones (13) y (14) representan la diferencial total del cambio de energía entre la fase metaestable homogénea y un estado arbitrario constituido por dos fases; por ejemplo, la coexistencia en equilibrio entre inclusiones macroscópicas de la fase dispersa y la fase continua. Las suposiciones sobre la conexión entre las propiedades de exceso y las propiedades de las fases hipotéticas, así como la suposición básica de propiedades intensivas constantes de la fase metaestable en las ecuaciones (13) y (14), dan origen a las diferentes condiciones necesarias de equilibrio de nucleación.

La ecuación (14) muestra el cambio de la energía como una función de N_{id} , N_{is} y V_d . Estrictamente, los números de moles superficiales de exceso no son variables independientes del sistema por sí mismos, dado que son correcciones matemáticas; como se discutió previamente. Sin embargo, la forma diferencial de la ecuación (11) establece la conexión entre estas cantidades de exceso y los moles de las fases hipotéticas. Por consiguiente, es una cuestión de conveniencia teórica o experimental el conjunto de variables independientes en la ecuación (14). Por ejemplo, N_{id} , N_{ic} y V_d pueden seleccionarse en lugar de N_{id} , N_{is} y V_d , sin cambiar el carácter general de la ecuación (14); es decir,

$$d(\Delta F) = \sum_{i=1}^E (\mu_{id} - \mu_{is}) dN_{id} + \sum_{i=1}^E (\mu_{ic} - \mu_{is}) dN_{ic} + \left(P_c - P_d + \frac{2\sigma}{r} + \frac{\chi}{A} \right) dV_d \quad (15)$$

Las variables independientes mostradas en la ecuación (14) son las variables usualmente manejadas en las teorías clásicas de nucleación.

4. Isoterma de adsorción de Gibbs.

4.1. *Determinación de las propiedades superficiales de exceso.*

Considerando que la isoterma de adsorción de Gibbs es la relación fundamental entre las cantidades de exceso del sistema gobernado por la ecuación (14) o la ecuación (15), la isoterma de adsorción de Gibbs debe ser también una función de las mismas variables independientes. Así, tomando N_{id} , N_{ic} y V_d como las variables independientes, de la ecuación (9) se tiene que

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial \mu_{is}}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} = \chi \left(\frac{\partial r}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} \quad k = 1, \dots, E \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial \mu_{is}}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} = \chi \left(\frac{\partial r}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} \quad k = 1, \dots, E \quad (17)$$

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial \mu_{is}}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} = \chi \left(\frac{\partial r}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} \quad (18)$$

De la forma en que están escritas las ecuaciones anteriores no son útiles desde el punto de vista práctico, dado que están en términos de propiedades de exceso. Para poder expresar las relaciones anteriores en términos de las propiedades de las fases hipotéticas del sistema, es necesario (como en el caso del número de moles superficiales de exceso) sugerir cómo las cantidades de exceso restantes (potenciales químicos superficiales de exceso y energía superficial específica) están relacionadas con las propiedades intensivas de las fases hipotéticas. En este punto, se tiene la libertad de sugerir arbitrariamente cualquier conexión, por lo que en este trabajo se propone que la energía superficial específica σ sea una función de la radio (curvatura) de la inclusión y de las densidades molares de ambas fases hipotéticas de la forma siguiente:

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} dr + \sum_{i=1}^E \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{id}} \right)_{r, \rho_{ic}, \rho_{jd}, j \neq i} d\rho_{id} + \sum_{i=1}^E \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{ic}} \right)_{r, \rho_{id}, \rho_{jc}, j \neq i} d\rho_{ic} \quad (19)$$

En esta ecuación, $\rho_{ij} = N_{ij}/V_j$ es la densidad molar del i -ésimo componente en la j -ésima fase hipotética, de manera que la siguiente relación debe ser satisfecha:

$$d\rho_{ij} = \frac{1}{V_j} dN_{ij} - \frac{\rho_{ij}}{V_j} dV_j \quad (20)$$

Aunque la energía superficial específica podría identificarse sólo con la fase dispersa o la fase continua, se propone la ecuación (19) porque el interés está en los posibles cambios en las propiedades de ambas fases hipotéticas. Similarmente, otras unidades de concentración podrían sustituir a las densidades molares; sin embargo, las densidades molares se seleccionaron porque están directamente relacionadas con las variables independientes del sistema, como puede

observarse de la ecuación (20). Ciertamente, argumentos físicos y químicos son necesarios para establecer la relación exacta entre la energía superficial específica y un sistema particular; sin embargo, la ecuación (19) es lo suficientemente general para incluir la mayor parte de los casos particulares considerando otros puntos de vista. Por ejemplo, se supone comúnmente en sistemas líquido-vapor que la energía superficial específica es independiente de la composición de la fase vapor y la curvatura de la inclusión, pero es considerada como función de la composición de la fase líquida. De estas suposiciones, el primer término y uno de los otros dos términos en el lado derecho de la ecuación (19) se cancelarían en este caso particular. De lo anterior, se tiene que la ecuación (19) puede utilizarse para obtener las derivadas parciales de la energía superficial específica con respecto a las variables independientes del sistema en las ecuaciones (16), (17) y (18) como sigue:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} \left(\frac{\partial r}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{kd}} \right)_{r, \rho_{kc}, \rho_{jd}, j \neq k} \left(\frac{\partial \rho_{kd}}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} \\ &+ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{kc}} \right)_{r, \rho_{kd}, \rho_{jc}, j \neq k} \left(\frac{\partial \rho_{kc}}{\partial N_{kd}} \right)_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} \left(\frac{\partial r}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{kd}} \right)_{r, \rho_{kc}, \rho_{jd}, j \neq k} \left(\frac{\partial \rho_{kd}}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} \\ &+ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{kc}} \right)_{r, \rho_{kd}, \rho_{jc}, j \neq k} \left(\frac{\partial \rho_{kc}}{\partial N_{kc}} \right)_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} \end{aligned} \quad (22)$$

y

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} \left(\frac{\partial r}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} + \sum_{i=1}^E \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{id}} \right)_{r, \rho_{ic}, \rho_{jd}, j \neq i} \left(\frac{\partial \rho_{id}}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} \\ &+ \sum_{i=1}^E \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{ic}} \right)_{r, \rho_{id}, \rho_{jc}, j \neq i} \left(\frac{\partial \rho_{ic}}{\partial V_d} \right)_{N_{kd}, N_{kc}} \end{aligned} \quad (23)$$

Como resultado de la relación geométrica $V_d = 4\pi r^3/3$, $(\partial r/\partial V_d)_{N_{kd}, N_{kc}} = 1/A$, y dado que en las ecuaciones (21) y (22) el volumen de la fase dispersa se mantiene constante en las derivadas parciales, tenemos que $(\partial r/\partial N_{kd})_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} = (\partial r/\partial N_{kc})_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} = 0$. Además, de la ecuación

(20) se tiene que $(\partial\rho_{kd}/\partial N_{kd})_{N_{kc},V_d,N_{jd},j\neq k} = 1/V_d$ y $(\partial\rho_{id}/\partial V_d)_{N_{kd},N_{kc}} = -\rho_{id}/V_d$, y en vista de que en la ecuación (22) tanto el número de moles como el volumen de la fase dispersa se mantienen constantes en las derivadas parciales, entonces $(\partial\rho_{kd}/\partial N_{kc})_{N_{kd},V_d,N_{jc},j\neq k} = 0$. Similarmente, se puede mostrar que $(\partial\rho_{kc}/\partial N_{kd})_{N_{kc},V_d,N_{jd},j\neq k} = 0$, $(\partial\rho_{kc}/\partial N_{kc})_{N_{kd},V_d,N_{jc},j\neq k} = 1/V_c$ y $(\partial\rho_{ic}/\partial V_d)_{N_{kd},N_{kc}} = \rho_{ic}/V_c$. Estas derivadas parciales permiten reducir las ecuaciones (21), (22) y (23) a

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_{kd}}\right)_{N_{kc},V_d,N_{jd},j\neq k} = \frac{1}{V_d} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{kd}}\right)_{r,\rho_{kc},\rho_{jd},j\neq k} \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_{kc}}\right)_{N_{kd},V_d,N_{jc},j\neq k} = \frac{1}{V_c} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{kc}}\right)_{r,\rho_{kd},\rho_{jc},j\neq k} \quad (25)$$

y

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V_d}\right)_{N_{kd},N_{kc}} = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial r}\right)_{\rho_{id},\rho_{ic}} - \frac{1}{V_d} \sum_{i=1}^E \rho_{id} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{id}}\right)_{r,\rho_{ic},\rho_{jd},j\neq i} + \frac{1}{V_c} \sum_{i=1}^E \rho_{ic} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{ic}}\right)_{r,\rho_{id},\rho_{jc},j\neq i} \quad (26)$$

De esta forma, la sustitución de las expresiones anteriores en las ecuaciones (16), (17) y (18) produce

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial\mu_{is}}{\partial N_{kd}}\right)_{N_{kc},V_d,N_{jd},j\neq k} + \frac{3}{r} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{kd}}\right)_{r,\rho_{kc},\rho_{jd},j\neq k} = 0 \quad k=1,\dots,E \quad (27)$$

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial\mu_{is}}{\partial N_{kc}}\right)_{N_{kd},V_d,N_{jc},j\neq k} + \frac{3V_d}{rV_c} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{kc}}\right)_{r,\rho_{kd},\rho_{jc},j\neq k} = 0 \quad k=1,\dots,E \quad (28)$$

y

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial\mu_{is}}{\partial V_d}\right)_{N_{kd},N_{kc}} - \frac{3}{r} \sum_{i=1}^E \left[\rho_{id} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{id}}\right)_{r,\rho_{ic},\rho_{jd},j\neq i} - \frac{V_d}{V_c} \rho_{ic} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho_{ic}}\right)_{r,\rho_{id},\rho_{jc},j\neq i} \right] = \frac{\chi}{A} - \left(\frac{\partial\sigma}{\partial r}\right)_{\rho_{id},\rho_{ic}} \quad (29)$$

Antes de proseguir con la búsqueda de expresiones más prácticas de la isoterma de adsorción de Gibbs, vale la pena destacar algunos aspectos de las expresiones anteriores. Sí el estado físico del sistema no cambia por alguna razón, las propiedades intensivas del sistema real deben permanecer constantes y de aquí que las derivadas parciales respectivas sean iguales a cero, con lo que la ecuación (29) se reduce a la forma.

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial r}\right)_{\rho_{ic},\rho_{id}} = \frac{\chi}{A} = \left[\frac{d\sigma}{dr}\right] \quad (30)$$

Aquí, la derivada $[d\sigma/dr]$ es la denominada *derivada nocional*.³⁰ En vista de que la posición de la superficie divisoria puede ser arbitrariamente fijada a través de χ ($\chi = 0$ para la denominada superficie de tensión), **la derivada nocional representa cambios de la energía superficial específica con respecto a la variación matemática de la posición de la superficie divisoria**. Es importante destacar que en la derivación de la ecuación (30) se supuso que $\mu_{is} = \mu_{ic}$ o que $\mu_{is} = \mu_{id}$, las cuales son condiciones necesarias de equilibrio, como se demostrará más adelante. Otro aspecto importante de las ecuaciones (28) y (29), proviene del hecho de que en nucleación, a la inclusión crítica se le considera como una entidad de dimensiones insignificantes en comparación con la fase metaestable original, por lo que la relación de volúmenes en las ecuaciones (28) y (29) debe satisfacer la condición $V_d/V_c \rightarrow 0$ en el límite de nucleación. De aquí que las ecuaciones (28) y (29) sugieren que las derivadas de la energía superficial específica con respecto a la composición de la fase continua deben ser removidas de tales expresiones en el límite de nucleación. Sin embargo, como en este trabajo estamos interesados en todos los estados de equilibrio en las transiciones de fase de primer orden, estas derivadas serán conservadas por ahora.

En este punto, el potencial químico superficial de exceso μ_{is} es la única cantidad de exceso cuya relación con las propiedades de las fases hipotéticas falta. Así, igual que la energía superficial específica y el número de moles superficiales de exceso, los potenciales químicos superficiales de exceso deberían ser considerados como funciones de las propiedades de ambas fases hipotéticas. Sin embargo, en el problema de encontrar inclusiones fuera del equilibrio en las teorías clásicas de nucleación, comúnmente estas cantidades de exceso son fijadas igual a los potenciales químicos de la fase metaestable o de la fase dispersa. En el primer caso, se argumenta

que la fase metaestable es la única fase macroscópica durante toda la transición de fase de primer orden, y por lo tanto, la única fase con propiedades intensivas bien definidas durante todo el proceso,^{14,23,24} mientras que en el segundo caso se supone una difusión molecular más rápida dentro de la inclusión de la fase dispersa que de la fase metaestable a la “interface”, lo que implica que la inclusión de la fase dispersa debe de estar en equilibrio con la “interface”, pero no así con la fase metaestable.^{12,26,31} En este trabajo, más allá de las consecuencias teóricas o prácticas de las suposiciones anteriores, el interés está en los estados de equilibrio de las transiciones de fase de primer orden, donde los potenciales químicos superficiales de exceso deben ser iguales a los valores respectivos de los potenciales químicos de ambas fases hipotéticas, como se demostrará más adelante. Por consiguiente, se tiene la libertad de fijar $\mu_{is} = \mu_{ic}$ o $\mu_{is} = \mu_{id}$ sin hacer suposiciones sobre el comportamiento físico de las fases involucradas. Así, si $\mu_{is} = \mu_{ic}$, la ecuación (27) conduce a la siguiente conclusión:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{kd}} \right)_{r, \rho_{kc}, \rho_{jd}, j \neq k} = 0 \quad k = 1, \dots, E \quad (31)$$

dado que $(\partial \mu_{ic} / \partial N_{kd})_{N_{kc}, V_d, N_{jd}, j \neq k} = 0$. La derivada parcial del potencial químico del componente i de la fase continua es cero en este caso, porque la temperatura, el número de moles y el volumen de la misma fase continua son mantenidos constantes en la diferenciación parcial ($dV_c = -dV_d$). En otras palabras, el potencial químico de una fase no puede cambiar sin las variables intensivas correspondientes no cambian. La ecuación (31) establece que la derivada de la energía superficial específica con respecto a la composición de la fase dispersa es igual a cero siempre y cuando $\mu_{is} = \mu_{ic}$. Ahora, si las siguientes relaciones termodinámicas son consideradas (ver Anexo D):

$$\left(\frac{\partial \mu_{ic}}{\partial V_c} \right)_{N_c} = v_{ic} \left/ \left(\frac{\partial V_c}{\partial P_c} \right)_{N_c} \right. \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{ic}}{\partial N_{kc}} \right)_{V_c, N_i, i \neq k} = \left(\frac{\partial \mu_{ic}}{\partial N_{kc}} \right)_{P_c, N_i, i \neq k} - v_{ic} v_{kc} \left/ \left(\frac{\partial V_c}{\partial P_c} \right)_{N_c} \right. \quad (33)$$

y

$$\left(\frac{\partial \mu_{ic}}{\partial N_{kc}}\right)_{P_c, N_i, i \neq k} = \frac{1}{N_c} \sum_{l=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \mu_{ic}}{\partial x_{lc}}\right)_{P_c} (\delta_{kl} - x_{lc}), \quad (34)$$

entonces, la sustitución de las ecuaciones (31) - (34) en las ecuaciones (28) y (29) conduce a

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}_c}{\partial P_c}\right)_{N_c} \sum_{l=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \mu_{ic}}{\partial x_{lc}}\right)_{P_c} (\delta_{kl} - x_{lc}) - v_{ic} v_{kc} \right] = -A \left(\frac{\partial \ln(\tilde{V}_c)}{\partial P_c}\right)_{N_c} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_{kc}}\right)_{\rho_{kd}, \rho_{jc}, k \neq j} \quad k = 1, \dots, E \quad (35)$$

y

$$\sum_{i=1}^E N_{is} v_{ic} = A \left(\frac{\partial \ln(\tilde{V}_c)}{\partial P_c}\right)_{N_c} \sum_{j=1}^E \rho_{jc} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_{jc}}\right)_{\rho_{jd}, \rho_{kc}, k \neq j}. \quad (36)$$

donde símbolo δ_{kl} denota la función delta de Kronecker ($\delta_{kl} = 1$ si $k = l$ y $\delta_{kl} = 0$ si $k \neq l$), $\tilde{V}_c = V_c / N_c$ es el volumen molar de la fase continua, v_{ic} es el volumen molar parcial del i -ésimo componente en la fase continua y x_{ic} da razón de la fracción molar correspondiente. En la derivación de las ecuaciones (35) y (36), la posición de la superficie divisoria se fijo suponiendo que $\chi = 0$, esta condición define la denominada superficie de tensión.³⁰ Además, con la finalidad de contar con valores accesibles experimentalmente de la energía superficial específica, se ha utilizado la *aproximación capilar* ($\sigma \approx \gamma$). Esta aproximación emplea la energía superficial específica sobre superficies planas γ ; es decir, la *tensión interfacial*, para estimar la energía superficial específica para superficies curvas σ , lo cual implica que la energía superficial específica no depende explícitamente de la curvatura de la inclusión $(\partial \sigma / \partial r)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} = 0$. Las $E+1$ ecuaciones anteriores son las expresiones finales de la isoterma de absorción de Gibbs, las cuales pueden utilizarse para calcular el número de moles superficiales de exceso en un sistema cerrado, isotérmico e isocórico, siempre y cuando las propiedades intensivas de la fase continua sean cantidades conocidas. Sin embargo, sólo E ecuaciones linealmente independientes son requeridas para las E cantidades desconocidas (una por cada componente). Se encontró por cálculos numéricos que la ecuación (36) es una combinación lineal de las E ecuaciones (35), dado que los mismos valores fueron obtenidos, sin importar si las $E-1$ ecuaciones (35) más la ecuación (36) son consideradas en los cálculos o solamente las E ecuaciones (35). Es importante

señalar que el sistema de ecuaciones anterior no está definido para el proceso de nucleación, porque en el caso de nucleación, las variables intensivas de la fase continua coinciden con las variables intensivas correspondientes a la fase metaestable homogénea, las cuales son supuestas constantes. Por lo tanto, este sistema de ecuaciones no debe utilizarse para calcular el número de moles superficiales en exceso en el proceso de nucleación, sólo puede utilizarse para otros estados de equilibrio del sistema. Finalmente, es importante mencionar que, aunque las ecuaciones (35) y (36) se derivaron en principio para una inclusión de la fase dispersa, se puede demostrar que estas expresiones son válidas en el caso de diversas inclusiones de la fase dispersa en condiciones de equilibrio, dado que, solamente el área superficial de las inclusiones y el número de moles superficiales de exceso son las únicas propiedades extensivas en el sistema de ecuaciones anteriores.

Similarmente, si ahora se supone que $\mu_{is} = \mu_{id}$, resulta que $(\partial\mu_{id}/\partial N_{kc})_{N_{kd}, V_d, N_{jc}, j \neq k} = 0$, dado que la temperatura, el número de moles y el volumen de la misma fase dispersa son mantenidos constantes en la diferenciación parcial; es decir, de la ecuación (28) se obtiene que

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{kc}} \right)_{r, \rho_{kd}, \rho_{jc}, j \neq k} = 0; k = 1, \dots, E \quad (37)$$

A diferencia de la ecuación (31), la ecuación (37) muestra que la derivada de la energía superficial específica con respecto a la composición de la fase continua desaparece siempre y cuando $\mu_{is} = \mu_{id}$. Aplicando la ecuación (37) y siguiendo un procedimiento similar al aplicado a las ecuaciones (35) y (36), se tiene

$$\sum_{i=1}^E N_{is} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}_d}{\partial P_d} \right)_{N_d} \sum_{l=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \mu_{ld}}{\partial x_{ld}} \right)_{P_d} (\delta_{kj} - x_{ld}) - v_{id} v_{kd} \right] = -A \left(\frac{\partial \ln(\tilde{V}_d)}{\partial P_d} \right)_{N_d} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_{kd}} \right)_{\rho_{kc}, \rho_{jd}, k \neq j} \quad k = 1, \dots, E \quad (38)$$

junto con la expresión

$$\sum_{i=1}^E N_{is} v_{id} = A \left(\frac{\partial \ln(\tilde{V}_d)}{\partial P_d} \right)_{N_n} \sum_{j=1}^E \rho_{jd} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_{jd}} \right)_{\rho_{jc}, \rho_{kd}, k \neq j} \quad (39)$$

En estas expresiones, $\bar{V}_d = V_d / N_d$ denota el volumen molar de la fase dispersa, v_{id} el volumen molar parcial del componente i en la fase dispersa y x_{id} es la fracción molar correspondiente. Como puede observarse, estas expresiones son las mismas que aquellas dadas por la ecuaciones (35) y (36), pero en términos de las propiedades intensivas de la fase dispersa. A diferencia del sistema de ecuaciones dado por las ecuaciones (35) y (36), este sistema de ecuaciones puede utilizarse en el proceso de nucleación, puesto que las propiedades intensivas de la fase dispersa varían arbitrariamente. Por lo tanto, **fijar μ_{is} igual a μ_{id} es la única opción posible para calcular el número de moles superficiales de exceso en el proceso de nucleación.** Sin embargo, para la coexistencia en equilibrio entre inclusiones de la fase dispersa y la fase continua, las dos opciones, $\mu_{is} = \mu_{ic}$ o $\mu_{is} = \mu_{id}$, pueden considerarse en condiciones de equilibrio. Finalmente, debe tenerse en cuenta que los sistemas de ecuaciones anteriores se derivaron tomando como variables independientes aquellas dadas por la ecuación (15); no obstante, se puede demostrar los mismos resultados son obtenidos tomando las variables independientes de la ecuación (14).

4.2. Relación entre la superficie de tensión y la superficie divisoria “K”

La superficie de tensión ($\chi = 0$), utilizada en las derivaciones de la sección anterior, no es la única superficie divisoria que puede utilizarse en el método de Gibbs, otras superficies divisorias has sido propuestas,³² tal como, la denominada superficie divisoria de König³³ o superficie divisoria “K”,¹² la cual es definida por la expresión

$$\sum_{i=1}^E N_{is} v_{ij} = 0 \quad (40)$$

donde el lado izquierdo es idéntico al lado izquierdo de las ecuaciones (36) y (39) derivadas en la sección anterior, por lo que en la ecuación anterior el subíndice j indica de la fase dispersa o continua. Laaksonen et al.¹² y Vehkamäki²⁶ demostraron que la superficie divisoria “K” coincide con la superficie de tensión ($\chi = 0$) siempre y cuando la energía superficial específica sea independiente de la curvatura. En este trabajo, esta suposición se consideró implícitamente a través de la aproximación capilar ($\sigma \approx \gamma$) en las derivaciones de la sección anterior. Sin

embargo, como se observa de las ecuaciones (36) y (39), la suposición $(\partial\sigma/\partial r)_{\rho_{id},\rho_{ic}} = 0$ dada por la aproximación capilar, no es suficiente para que estas dos superficies divisorias coincidan, dado el lado derecho de las ecuaciones (36) y (39) es igual a cero sólo si, adicionalmente a la suposición $(\partial\sigma/\partial r)_{\rho_{id},\rho_{ic}} = 0$, la fase hipotética tomada como referencia es incompresible $(\partial V_j/\partial P_j)_{N_j} = 0$, o la tensión interfacial no depende de la composición $(\partial\gamma/\partial\rho_{ij})_{\rho_{jk},k\neq j} = 0$. De acuerdo con estos resultados la conclusión de Laaksonen et al.¹² y Vehkamäki²⁶ sobre las superficies divisorias es aparentemente incorrecta, sin embargo, la mayor parte de los trabajos de nucleación están restringidos al estudio de sistemas donde las inclusiones de la fase dispersa son líquidos o sólidos; es decir, están restringidos a sistemas prácticamente incompresibles. Por consiguiente, aunque teóricamente incorrectas, sus afirmaciones son numéricamente consistentes.

Los sistemas de ecuaciones derivados en la sección anterior para determinar el número de moles superficial de exceso, no sólo permiten determinar cuando la superficie de tensión y la superficie divisora “K” coinciden, sino también permiten establecer, cuando el número de moles superficiales de exceso no es importante en los cálculos del equilibrio. Por ejemplo, de acuerdo con las ecuaciones (35), (36), (38) (39), entre menor es el área superficial de la inclusión o menor es la dependencia de la tensión interfacial con respecto a la composición, menor es el número de moles superficiales de exceso, y por lo tanto, las contribuciones volumétricas de las fases hipotéticas son predominantes. Un ejemplo práctico de este caso es el sistema metanol-agua, el cual es considerado como fuertemente tensoactivo por las teorías clásicas de nucleación tal que las predicciones fallan;³⁴ sin embargo, la coexistencia en equilibrio entre dos fases macroscópicas de los sistemas agua-alcoholes sobre interfaces planas ha sido exitosamente predicha sin tomar en cuenta las contribuciones interfaciales.³⁵

5. Condiciones necesarias de equilibrio.

5.1. Fases macroscópicas en un sistema isotérmico y cerrado

Los coeficientes de las variables independientes N_{id} , N_{ic} y V_d en la ecuación (15) dan directamente las derivadas parciales del cambio de la energía libre requeridas para determinar las condiciones necesarias de equilibrio en un sistema cerrado, isotérmico e isocórico que está

compuesto una la fase dispersa y una fase continua. Por lo tanto, las condiciones necesarias de equilibrio generales para las transiciones de primer orden son

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial N_{id}} \right]_{N_{ic}, V_d, N_{jd}, j \neq i} = \mu_{id} - \mu_{is} = 0, \quad (41)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial N_{ic}} \right]_{N_{id}, V_d, N_{jc}, j \neq i} = \mu_{ic} - \mu_{is} = 0 \quad (42)$$

y

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial V_d} \right]_{N_{id}, N_{ic}} = P_c - P_d + \frac{2\sigma}{r} + \frac{\chi}{A} = 0 \quad (43)$$

Las ecuaciones (41) y (42) son las bien conocidas igualdades de los potenciales químicos, mientras que la ecuación (43) es la ecuación generalizada de Laplace. Las primeras dos ecuaciones pueden combinarse para producir

$$\mu_{is} = \mu_{id} = \mu_{ic} \quad (44)$$

La ecuación (44) provee no solamente las condiciones de equilibrio químico, sino también la conexión entre los potenciales químicos superficiales de exceso μ_{is} y los potenciales químicos de las fases hipotéticas. Esta ecuación establece potenciales químicos constantes a lo largo de todo el sistema y permite fijar los potenciales químicos superficiales de exceso igual a los valores correspondientes de las fases hipotéticas dispersa o continua. Es importante destacar en la derivación de las ecuaciones (43) y (44) no fue necesario suponer alguna relación entre la energía superficial específica y las propiedades intensivas de las fases hipotéticas; por consiguiente, las ecuaciones (43) y (44) son condiciones de equilibrio generales que permanecen válidas independientemente de las suposiciones entorno a la energía superficial específica.

En secciones anteriores, los sistemas de ecuaciones dados por las ecuaciones (35)-(36), y por las ecuaciones (38)- (39) se derivaron fijando arbitrariamente los potenciales químicos superficiales de exceso igual a los valores de los potenciales químicos correspondientes a las fases hipotéticas. De acuerdo con la ecuación (44), las igualdades $\mu_{is} = \mu_{ic}$ y $\mu_{is} = \mu_{id}$ no son suposiciones, sino

condiciones de equilibrio para transiciones de fase de primer orden en un sistema cerrado, isotérmico e isocórico; por consiguiente, las ecuaciones (35), (36), (38) y (39) son expresiones generales que no están atadas a suposiciones sobre el comportamiento físico de las fases hipotéticas. Sin embargo, es importante mencionar que, a diferencia de las ecuaciones (43) y (44), estas relaciones dependen de la ecuación (19); la conexión propuesta entre la energía superficial específica y las propiedades intensivas de las fases hipotéticas.

5.2. *Nucleación en un sistema isotérmico y cerrado*

Como se mencionó, el proceso de nucleación es el proceso con el cual inicia la formación de inclusiones de una fase nueva dentro de una fase homogénea metaestable. En el tratamiento teórico del proceso de nucleación, la suposición básica es considerar a las inclusiones de la fase dispersa tan pequeñas en comparación con la fase metaestable, que el estado termodinámico de la fase metaestable no se altera por su aparición. Esta suposición implica, que las propiedades intensivas de la fase continua son constantes e iguales a las propiedades intensivas de la fase metaestable original; es decir,

$$\mu_{ic} = \mu_{il} \quad (45)$$

y

$$P_c = P_l \quad (46)$$

Estas suposiciones transforman la ecuaciones (43) y (44) en

$$P_l - P_d + \frac{2\sigma}{r_c} + \frac{\chi}{A} = 0 \quad (47)$$

y

$$\mu_{is} = \mu_{id} = \mu_{il} \quad (48)$$

las cuales son resultados básicos de la denominada teoría revisada de la nucleación (TRN).⁶ Estas ecuaciones proporcionan las propiedades intensivas de la denominada inclusión crítica de la fase dispersa. El tamaño de la inclusión crítica, *el radio crítico* r_c es el tamaño de inclusión a partir del cual una inclusión de la fase dispersa crece espontáneamente dentro de la fase metaestable

para dar lugar a una inclusión macroscópica. Estas ecuaciones pueden transformarse en una expresión práctica que gobierna la composición de la inclusión crítica:^{8,9,10,12,26}

$$\frac{\Delta\mu_i}{v_{id}} = \frac{\Delta\mu_j}{v_{jd}} = \frac{2\sigma}{r_c} \quad i = 1, \dots, E-1 \quad (49)$$

la cual forma un sistema de $E-1$ ecuaciones con $E-1$ incógnitas: las $E-1$ fracciones molares independientes de la fase dispersa x_{id} . Aquí nuevamente, la superficie divisoria es la superficie de tensión ($\chi = 0$). De esta expresión se tiene que **los cocientes de algunas propiedades de los componentes del sistema hipotético son iguales entre sí e iguales al cociente entre la energía superficial específica y el radio crítico**, el cual es constante para un sistema dado. En la ecuación anterior, los numeradores están definidos como

$$\Delta\mu_i \equiv \mu_{id}(P_l, x_{1d}, \dots, x_{Ed}) - \mu_{il}(P_l, z_{1l}, \dots, z_{El}) \quad i = 1, \dots, E \quad (50)$$

En esta expresión z_{il} es a la fracción molar total del componente i en el sistema o, equivalentemente a la fracción molar del componente i en la fase metaestable. Es importante notar que las ecuaciones (49) y (50) no dependen de cantidades de exceso y aunque son generales, la incompresibilidad de la fase dispersa y la idealidad de una fase metaestable gaseosa son asumidas en su derivación. Estas suposiciones restringen su aplicación a sistemas donde la fase dispersa es incompresible, como es el caso de la nucleación de sólidos y líquidos. La ecuación (50) es una forma posible de definir la denominada fuerza impulsora para nucleación. En términos generales, *la fuerza impulsora* busca ser una medida del grado de metaestabilidad de la fase homogénea original; de aquí que por definición la fuerza impulsora es igual a cero cuando la fase metaestable se encuentra justo sobre la curva binodal de formación de la fase dispersa; es decir, cuando es una fase saturada. Como se verá posteriormente, existen diversas expresiones propuestas para calcular a la fuerza impulsora de nucleación, adicionales a la ecuación (50).

5.3. Núcleos compresibles

Hasta este momento, se han derivado expresiones para un sistema cerrado, isotérmico e isocórico que no están atadas a suposiciones sobre el comportamiento físico de las fases hipotéticas en condiciones de equilibrio, con excepción del sistema de ecuaciones dado por la ecuación (49). De aquí el interés en obtener expresiones equivalentes a la ecuación (49), donde las suposiciones de

incompresibilidad de la fase dispersa y de gas ideal de la fase metaestable, comúnmente utilizadas en las teorías de nucleación sean evitadas. Para alcanzar este objetivo, un parámetro útil es la denominada fugacidad f_{ij} ,^{29,35}

$$\left(d\mu_{ij} = RTd\ln f_{ij}\right)_{T,N_{ij}} \quad (51)$$

En esta ecuación, R es la constante de los gases, mientras que los subíndices i y j representan el componente i y la fase j , respectivamente. La fugacidad fue originalmente introducida para superar las singularidades matemáticas del potencial químico cuando se supone un comportamiento de gas ideal. Esta proporciona una forma adecuada de caracterizar a una fase donde la presión es una variable independiente. Otro parámetro útil definido a partir de la fugacidad es el coeficiente de fugacidad ϕ_{ij} ,

$$\phi_{ij} = \frac{f_{ij}}{x_{ij}P_j} \quad (52)$$

el cual tiene que satisfacer la siguiente condición:

$$\lim_{P_j \rightarrow 0} \phi_{ij} = 1 \quad (53)$$

La ecuación (53) muestra al coeficiente de fugacidad como una medida de no idealidad, dado que cualquier gas se comporta como ideal cuando la presión es cercana a cero. Si el coeficiente de fugacidad es aproximadamente igual a uno, se tiene un gas ideal; en caso contrario, un gas real, un líquido o incluso un sólido están presentes. Los coeficientes de fugacidad pueden calcularse a partir de datos volumétricos experimentales o alguna ecuación de estado. En este trabajo, se utilizó la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK).³⁶ De esta forma, si las ecuaciones (51) y (52) son combinadas, la ecuación (44) puede describirse de la forma

$$x_{id}P_d\phi_{id} = x_{ic}P_c\phi_{ic} \quad (54)$$

Esta ecuación es la bien conocida forma alternativa de expresar las condiciones necesarias de equilibrio químico dadas por la ecuación (44), pero en términos de las variables intensivas de las

fases hipotéticas, no de las fases reales. A partir de las ecuaciones (54) y (43), la relación K_i^{curva} puede definirse como:³⁷

$$K_i^{curva} \equiv \frac{x_{ic}}{x_{id}} = \frac{P_d \phi_{id}}{P_c \phi_{ic}} = \left(1 + \frac{2\sigma}{rP_c}\right) \frac{\phi_{id}}{\phi_{ic}} = \left(1 + \frac{2\sigma}{rP_c}\right) K_i \quad (55)$$

donde la superficie de tensión ($\chi = 0$) se utiliza nuevamente. K_i^{curva} depende de la relación de los coeficientes de fugacidad de la fase dispersa y continua, $K_i = \phi_{id} / \phi_{ic}$. Esta relación, denominada coeficiente de equilibrio, indica cómo el componente i se distribuye entre dos fases dadas en condiciones de equilibrio sobre interfaces planas. Entre mayor es esta relación, mayor es la fracción molar del componente i en la fase continua. Es importante resaltar que $K_i^{curva} = K_i$ cuando $r \rightarrow \infty$; es decir, ambas relaciones coinciden para interfaces planas, por lo tanto, la relación K_i^{curva} expresa físicamente lo mismo que K_i pero para interfaces curvas.

6. Forma práctica de las condiciones necesarias de equilibrio.

6.1. Nucleación en un sistema isotérmico y cerrado

Es interesante notar de la ecuación (55) que las relaciones siguientes se satisfacen:

$$\frac{x_{ic}\phi_{ic}}{x_{id}\phi_{id}} = \frac{x_{jc}\phi_{jc}}{x_{jd}\phi_{jd}} = \frac{P_d}{P_c} = \left(1 + \frac{2\sigma}{rP_c}\right) \quad (56)$$

Dado que la ecuación (56) es una expresión general para dos fases hipotéticas en condiciones de equilibrio, esta ecuación puede escribirse para el caso particular del proceso de nucleación; es decir, si las ecuaciones (45) y (46) se sustituyen en la ecuación (56) entonces

$$\frac{z_{it}\phi_{it}}{x_{id}\phi_{id}} = \frac{z_{jt}\phi_{jt}}{x_{jd}\phi_{jd}} = \frac{P_d}{P_l} = \left(1 + \frac{2\sigma}{r_c P_l}\right) \quad (57)$$

Esta ecuación análoga a la ecuación (49), al mostrar que los cocientes entre algunas propiedades de los componentes del sistema hipotético son iguales entre sí. Sin embargo, en el caso de la ecuación (57), estos cocientes son iguales a la relación de presiones de las fases hipotéticas e iguales al cociente entre la energía superficial específica y el producto del radio crítico con la

presión de la fase metaestable. Al ser la ecuación (57) análoga a la ecuación (49), se puede utilizar también para determinar las propiedades intensivas de la inclusión crítica. Existen diversas formas en las cuales se puede rescribir la ecuación (57) para obtener el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que determine tales propiedades intensivas, sin embargo, con la intención de mantener la analogía con la ecuación (49), en este trabajo se elige un componente j como componente de referencia, con lo que se obtiene:

$$\frac{z_{iI}\phi_{iI}(z_{1I}, \dots, z_{EI}, P_I)}{x_{iD}\phi_{iD}(x_{1D}, \dots, x_{ED}, P_D)} - \frac{z_{jI}\phi_{jI}(z_{1I}, \dots, z_{EI}, P_I)}{x_{jD}\phi_{jD}(x_{1D}, \dots, x_{ED}, P_D)} = 0 \quad i = 1, \dots, E-1 \quad (58)$$

y

$$\frac{P_D}{P_I} - \frac{z_{jI}\phi_{jI}(z_{1I}, \dots, z_{EI}, P_I)}{x_{jD}\phi_{jD}(x_{1D}, \dots, x_{ED}, P_D)} = 0 \quad (59)$$

Suponiendo que el estado inicial de la fase metaestable original es conocido $(z_{1I}, \dots, z_{EI}, P_I)$, las ecuaciones (58) y (59) forman un sistema de E ecuaciones con E incógnitas: las $E-1$ fracciones molares de la fase nueva x_{iD} y la presión correspondiente P_D ; siendo E el número de componentes. La fracción molar del componente E en la fase dispersa se calcula de la relación

$$x_{ED} = 1 - \sum_{i=1}^{E-1} x_{iD} \quad (60)$$

Similar al caso de las ecuaciones (49) y (50), el sistema de ecuaciones anterior no depende de cantidades en exceso; sin embargo, este sistema de ecuaciones es más general porque no depende de las suposiciones de incompresibilidad de la fase dispersa o de idealidad de la fase metaestable, por lo que puede utilizarse no sólo en la nucleación de fases prácticamente incompresibles como líquidos y sólidos, sino también en la nucleación de fases compresibles, como es el caso de la nucleación de gases. El hecho de que el sistema de ecuaciones (58)-(60) sea independiente de cualquier cantidad de exceso, implica que **la región interfacial correspondiente, no juega ningún papel en la determinación del estado termodinámico de la inclusión crítica**, el cual sólo depende del estado termodinámico de la fase homogénea original. Esta afirmación parece estar en directa contradicción con una idea aparentemente básica, la cual supone que las

cantidades de exceso son esenciales para describir inclusiones diminutas, tal como la inclusión crítica. Esta aparentemente contradictoria afirmación, será estudiada con detalle posteriormente.

Una vez que la composición y presión de la inclusión crítica son determinadas con el sistema de ecuaciones (58)-(60), las únicas variables intensivas desconocidas en la ecuación (57) son el radio crítico y la energía superficial específica. Una relación útil entre estas propiedades y el sistema de ecuaciones (58)-(60) se obtiene sustituyendo la ecuación (57) en la ecuación (60) para producir

$$\frac{2\sigma}{r_c} = P_l \left(\sum_{i=1}^E \frac{z_{ii}}{K_{ii}} - 1 \right) \equiv \Phi \quad (61)$$

De esta ecuación, es importante resaltar que la expresión del lado derecho de la igualdad es función solamente de las propiedades intensivas de la inclusión crítica y de la fase metaestable correspondiente ($K_{ii} = \phi_{id} / \phi_{ii}$). Por consiguiente, el uso de las ecuaciones (58)-(60) implica que la expresión del lado derecho es independiente de cualquier cantidad superficial, incluyendo la energía superficial y el radio crítico. Aún más, el valor de esta expresión no depende de suposiciones sobre la relación entre la energía superficial específica y las propiedades intensivas de las fases hipotéticas, ya que las condiciones necesarias de equilibrio dadas por las ecuaciones (43) y (44), son independientes de tal relación. Por la misma razón, esta afirmación es también válida si la aproximación capilar es utilizada para determinar la energía superficial específica ($\sigma \approx \gamma$). La otra implicación de las ecuaciones (58)-(60) en la expresión del lado derecho de la ecuación (61), se haya en el hecho de que las propiedades intensivas de la inclusión crítica son determinadas, a su vez, a partir de una fase metaestable conocida. Esto significa que dicha expresión depende solamente de las propiedades intensivas de tal fase metaestable. Por esta razón, la relación $2\sigma/r_c$ en el lado izquierdo de la ecuación (61) depende también sólo del estado termodinámico metaestable de la fase homogénea original; es decir, la relación entre estas cantidades superficiales depende solamente de las propiedades de seno de la fase metaestable. De esta discusión, se concluye que **la relación entre la energía superficial específica y el radio crítico tiene un valor único para una fase metaestable dada en condiciones de equilibrio, independientemente del método utilizado para determinar la energía superficial específica,**

aunque vale la pena señalar, que el valor numérico de esta relación sí dependen de la ecuación de estado que se utilice para calcular las propiedades intensivas de las fases hipotéticas.

Por otra parte, es importante mencionar que la expresión dentro del paréntesis en el lado derecho de la ecuación (61) no es otra cosa que la comúnmente utilizada expresión para determinar puntos incipientes de formación de una nueva fase sobre la curva binodal,^{38 39} por ejemplo; esta expresión determina la presión de rocío de un vapor saturado en los sistemas líquido-vapor cuando es igualada a cero ($\Phi/P_l = 0$). De esta forma se tiene que $2\sigma/r_c \rightarrow 0$ cerca de la curva binodal, lo cual implica que $\sigma \rightarrow 0$ o $r_c \rightarrow \infty$. La última condición destaca porque los puntos incipientes de formación de la fase dispersa sobre la curva binodal pueden concebirse como un proceso de nucleación con interfaces planas y, por lo tanto los puntos incipientes de formación de la fase dispersa puede estimarse utilizando las mismas expresiones desde la curva binodal hasta la curva espinodal. Una inclusión crítica con radio infinito es un concepto matemático que es controversial desde el punto de vista físico, dado que una fase metaestable infinita se requeriría para que las propiedades intensivas de la fase metaestable permanezcan invariantes durante la nucleación de la fase dispersa. Sin embargo, es importante subrayar que este radio infinito surge de la condición $2\sigma/r_c \rightarrow 0$ sobre la curva binodal; es decir, este radio no está definido por sí mismo. Así, teniendo presente que el término $2\sigma/r_c$ está relacionado con el grado de metaestabilidad de la fase original a través de la ecuación (61), un radio crítico infinito de la fase dispersa expresa simplemente que tal grado de metaestabilidad desaparece sobre la curva binodal, es decir; que se tiene una fase saturada.

6.2. Fases macroscópicas en un sistema isotérmico y cerrado

Una vez que la nucleación de la fase dispersa ha tomado lugar formando, las inclusiones de la fase dispersa que se formaron crecen espontáneamente, cambiando las propiedades de la fase metaestable original, hasta que el sistema alcanza un estado termodinámicamente estable con dos fases macroscópicas en equilibrio. Así, en este estado estable de equilibrio, la suposición básica de nucleación no se satisface más, con lo que las condiciones necesarias de equilibrio ahora son las ecuaciones (43) y (44). Aunque estas ecuaciones se derivaron para una inclusión de la fase dispersa, en realidad varias inclusiones se desarrollan dentro de la fase continua durante las transiciones de fase de primer orden. En el caso de nucleación, esta condición puede ignorarse

debido a la misma suposición de propiedades intensivas constantes de la fase metaestable, lo cual implica que el estado termodinámico de la fase metaestable permanece sin variar independientemente del número de inclusiones dentro del sistema. Este no es el caso para el estado estable final de las transiciones de fase de primer orden, por lo que más de una inclusión debe ser tomada en cuenta en este caso. Si varias inclusiones son consideradas en el análisis, se puede demostrar que todas las propiedades intensivas de las diferentes inclusiones tienen los mismos valores, siempre y cuando un estado de equilibrio este presente.⁵ Así, considerando que la coexistencia en equilibrio entre dos fases desarrolladas es el principal interés en este momento, las ecuaciones (43) y (44) son válidas para cada inclusión macroscópica de la fase dispersa en el sistema. Sin embargo, las restricciones de un sistema isotérmico, isocórico y cerrado dadas por las ecuaciones (10) y (11), tienen que modificarse para tomar en cuenta el efecto de diversas inclusiones en el tamaño de la fase dispersa y, en consecuencia en las propiedades de la fase continua. Estas restricciones se modifican como sigue:

$$V_t = V_c + \lambda V_d \quad (62)$$

y

$$N_{it} - (N_{ic} + \lambda N_{id}) = \lambda N_{is} \quad i = 1, \dots, E \quad (63)$$

donde λ es el número de inclusiones idénticas, cada una de las cuales con un número de moles del componente i igual a N_{id} y volumen V_d . En el tratamiento siguiente, se supone que las inclusiones de la fase dispersa están uniformemente distribuidas sobre la fase continua y, por lo tanto interactúan entre ellas solamente a través de la fase continua.

Las ecuaciones (43) y (44), junto con las ecuaciones (62) y (63), constituyen el sistema de ecuaciones necesario para determinar los estados de equilibrio de un sistema isotérmico, isocórico y cerrado. Normalmente, las soluciones numéricas de este sistema de ecuaciones tratan a las cantidades en exceso como funciones de estado de una fase superficial (la interfase), lo cual significa que un problema de equilibrio con tres fases tiene que resolverse,⁴⁰ donde hay en realidad dos fases. Por otra parte, si las cantidades de exceso son tratadas como correcciones matemáticas, entonces se conserva un problema de equilibrio con dos fases, donde las dos fases

corresponden a las fases hipotéticas definidas por el método de Gibbs. Teniendo esto presente, el número total de moles hipotéticos N_{ih} del componente i se define como:

$$N_{ih} \equiv N_{ic} + \lambda N_{id} = N_{it} - \lambda N_{is} \quad i = 1, \dots, E \quad (64)$$

de manera que el número total de moles de ambas fases hipotéticas y el número total de moles superficiales de exceso N_s por inclusión, deben satisfacer la expresión:

$$N_h = N_c + \lambda N_d = N_t - \lambda N_s \quad (65)$$

Las últimas expresiones en el lado derecho de las ecuaciones (64) y (65) se obtienen directamente de la ecuación (63). Las ecuaciones anteriores muestran al número total de moles hipotéticos como resultado de restar el número superficial de moles de exceso del número total de moles en el sistema. Así, **el número de moles hipotéticos coincide con el número total de moles, si no hay moles superficiales de exceso.** En el caso de las teorías clásicas de nucleación, las ecuaciones (64) y (65) marcan un importante distinción con respecto al tratamiento dado a los moles superficiales de exceso por estas teorías,^{12,26,34} los cuales son concebidos como una cantidad que corrige solamente el número de moles de la fase dispersa, dado que el número de moles real de la inclusión de la fase dispersa es el objetivo en las teorías clásicas de nucleación. Sin embargo, en este trabajo no se pretende determinar tal número de moles real por si mismo, dado que los estados estables entre las fases desarrolladas son descritos como un todo. Por lo tanto, las correcciones tienen que aplicarse al sistema entero. Esta diferencia en el tratamiento de los moles superficiales de exceso, no es sólo teórica, sino que tiene implicaciones prácticas, de las cuales destaca el número de moles negativos de la fase dispersa que predicen las teorías clásicas de nucleación cuando los sistemas tienen compuestos altamente tensoactivos.^{12,26,34} Estos moles negativos aparecen cuando un número pequeño de moles de la fase dispersa N_{id} se corrige por una cantidad negativa de moles superficiales de exceso N_{is} , que en términos absolutos es mayor que N_{id} . Sin embargo, en este trabajo esta inconsistencia teórica sino es no superada, al menos es atenuada, al utilizar el número de moles superficiales de exceso para corregir al número total de moles en el sistema N_{it} , un número que por definición es mucho mayor a N_{id} . En términos del tamaño del sistema, este cambio de enfoque puede interpretarse

como un cambio en el sistema bajo estudio; en las teorías clásicas de nucleación el sistema bajo estudio es la inclusión de la fase dispersa, mientras que en este trabajo el sistema bajo estudio es la inclusión de la fase dispersa más la fase continua.

El sistema de ecuaciones dado por la ecuación (35) o la ecuación (38) permite determinar los moles superficiales de exceso, los cuales, a su vez, se pueden utilizar en ecuación (64) para calcular el número total de moles de ambas fases hipotéticas N_h , con lo que las propiedades intensivas de las fases hipotéticas permanecen como las únicas incógnitas. Para determinar estas propiedades, es aconsejable expresar la ecuación (64) en términos de fracciones molares

$$z_{ih}N_h = x_{ic}N_c + \lambda x_{id}N_d \quad i = 1, \dots, E \quad (66)$$

donde $z_{ih} = N_{ih}/N_h$ es la fracción molar combinada de ambas fases hipotéticas. La sustitución de las ecuaciones (55) y (65) en la ecuación (66) resulta en

$$x_{id} = \frac{z_{ih}}{1 + \alpha(K_i^{curva} - 1)} \quad i = 1, \dots, E \quad (67)$$

Esta expresión y la ecuación (55) permiten calcular las composiciones de ambas fases hipotéticas. En la ecuación anterior, la *fracción de fase molar hipotética* esta definida por

$$\alpha \equiv \frac{N_c}{N_h} \quad (68)$$

Es importante comentar que el número de inclusiones λ desaparece de la ecuación (67), es decir; la composición de la inclusión no depende directamente del número de inclusiones dentro del sistema, sino que depende solamente de las propiedades intensivas del sistema. Si la ecuación (67) es insertada en la ecuación (60), y se realiza el mismo tratamiento para la composición de la fase continua, entonces los resultados pueden combinarse para producir

$$\Psi(\alpha, r) \equiv \sum_{i=1}^E x_{ic} - \sum_{i=1}^E x_{id} = \sum_{i=1}^E \frac{z_{ih}(K_i^{curva} - 1)}{1 + \alpha(K_i^{curva} - 1)} = 0 \quad (69)$$

Esta expresión, junto con la restricción de volúmenes dado por la ecuación (62), permite la determinación de la fracción de fase molar hipotética α y el tamaño de la inclusión r a

K_i constante, para la coexistencia en equilibrio entre las inclusiones de la fase dispersa y la fase continua. La ecuación (69) es la conocida *expresión de Rachford-Rice*,²⁰ pero en términos de las propiedades intensivas de las fases hipotéticas. Esta expresión ha sido ampliamente utilizada cuando los efectos interfaciales son despreciables.^{15 17 41 42 43 44} Sin embargo, es importante enfatizar que estas circunstancias son solamente situaciones específicas en este trabajo, dado que las contribuciones interfaciales son despreciables solamente cuando $N_{is} \rightarrow 0$ o $r \rightarrow \infty$, de acuerdo con las ecuaciones (55) y (65). Desde el punto de vista matemático, la ecuación (69) proporciona estados termodinámicos donde las condiciones generales de equilibrio son satisfechas; es decir, máximos, mínimos y puntos silla. La exacta naturaleza de estos puntos estacionarios esta más allá del alcance de este trabajo, por lo que no es posible tener la certeza de que el resultado numérico de la ecuación (69) corresponde a un estado estable (mínimo de la energía libre). Sin embargo, el objetivo en este trabajo es distinguir entre las inclusiones críticas en el proceso de nucleación y otras inclusiones macroscópicas en condiciones de equilibrio, las cuales pueden ser de naturaleza estable o inestable, de manera que en lo subsiguiente, r_E representa los radios calculados por la ecuación (69), y r_C es de la radio crítico de nucleación tal y como fue definido en la ecuación (61).

6.2.1. Algoritmo para calcular el radio de equilibrio de la fase dispersa

El esquema general para predecir el radio de equilibrio de la fase dispersa, se basa en los algoritmos comúnmente utilizados para el denominado problema flash, donde se determina la distribución másica entre dos fases en equilibrio con una composición total z_{it} , temperatura T y presión P . En términos de este trabajo, estos métodos proporcionan la fracción de fase molar y las composiciones de dos fases reales en equilibrio con interfaces planas. Con la intención de incorporar las contribuciones interfaciales en este tipo de problemas de equilibrio, en este trabajo se propusieron variables nuevas: la presión de la fase dispersa, el radio de equilibrio, el número de inclusiones en el sistema y el número de moles superficiales de exceso, las cuales suman $E+3$ variables. Por otra parte, se propusieron la ecuación generalizada de Laplace (43), la restricción de volúmenes (62) y la isoterma de adsorción de Gibbs en la forma de las ecuaciones (35) o (38); es decir, se incorporaron $E+2$ ecuaciones al problema de equilibrio. Por consiguiente, para que el problema de equilibrio se pueda definir sin ambigüedad se tiene un grado de libertad. En principio, cualquier variable se puede escoger como variable independiente,

pero desde el punto de vista práctico, lo adecuado es que el grado de libertad sea una variable experimentalmente controlable. Sin embargo, de las variables anteriores ninguna es una variable experimentalmente controlable, por lo que para propósitos analíticos, se puede escoger cualquier variable. De las variables nuevas, la única variable que no está directamente relacionada con la interface es el número de inclusiones de la fase dispersa en el sistema, por lo tanto, en este trabajo, esta variable se considera como un grado de libertad para los cálculos de equilibrio entre dos fases macroscópicas. El esquema generalizado para tales cálculos se resume como sigue:

- I. Dados z_{it} , T , P , y λ
- II. Resolver el problema flash bifásico, utilizando como estimados iniciales $P_c = P_c(T, \tilde{V}_t, z_{1t}, \dots, z_{Et})$, $N_{is} = 0$ y $\gamma = 0$, con lo cual la ecuación (69) y expresiones asociadas se reducen al problema flash convencional; es decir, $P_d = P_c$, $z_{ih} = z_{it}$, $N_h = N_t$ y $K_i^{curve} = K_i$.
- III. Utilizando las propiedades intensivas calculadas en el problema flash, determinar el número de moles de ambas fases hipotéticas con las expresiones $N_d = N_t(1 - \alpha)/(\lambda + \lambda^2 N_s/N_h)$ y $N_c = N_h - \lambda N_d$. Por otra parte, calcular el volumen molar de la fase dispersa $\tilde{V}_d = \tilde{V}_d(T, P_d, x_{1d}, \dots, x_{Ed})$, la tensión interfacial y sus derivadas $\gamma = \gamma(T, P_d, P_c, x_{1d}, \dots, x_{Ed}, x_{1c}, \dots, x_{Ec})$.
- IV. Determinar el volumen total de una inclusión de la fase dispersa en $V_d = N_d \tilde{V}_d$, y el radio de equilibrio correspondiente $r_E = \sqrt[3]{3V_d/4\pi}$.
- V. Calcular $N_{is} = N_{is}(T, P_d, P_c, x_{1d}, \dots, x_{Ed}, x_{1c}, \dots, x_{Ec}, A)$, el número de moles superficiales de exceso, utilizando $A = 4\pi r_E^2$, y entonces calcular N_h junto con la fracción molar respectiva z_{ih} .
- VI. Resolver el problema flash bifásico con la incorporación de las contribuciones interfaciales, ecuación (69) y expresiones relacionadas, utilizando

$P_c = P_c(T, \tilde{V}_c, x_{1c}, \dots, x_{Ec})$ y $P_d = P_c + 2\gamma/r_E$. Finalmente, regresar al paso III hasta la convergencia de todas las variables.

Un posible diagrama de flujo del algoritmo anterior, se muestra en el Anexo A. La comparación del radio de equilibrio calculado con datos experimentales, tiene la dificultad de que el número de inclusiones no es una variable experimentalmente controlable y que los experimentos muestran distribuciones de tamaño de partícula, en vez de un sólo tamaño. Estas limitaciones teóricas, pueden superarse incluyendo los conocidos balances de población, en la descripción del equilibrio de los problemas de equilibrio. La técnica de balances de población es análoga a los balances de masa y energía, y es utilizada para determinar el tamaño y el número de inclusiones.^{45,46} En el contexto de las teorías clásicas de nucleación, el tratamiento análogo produce las llamadas distribuciones de tamaño de núcleos en equilibrio.^{1,26} La incorporación de los balances de población en la descripción de la coexistencia en equilibrio entre fases macroscópicas, será materia de estudio en trabajos futuros, sin embargo, el radio de equilibrio calculado en este trabajo, puede interpretarse por ahora, como un radio promedio de tales distribuciones de tamaño de inclusiones.

7. Trabajo de formación de la fase dispersa

El trabajo requerido para formar una inclusión de la fase dispersa comenzando con una fase homogénea metaestable en un sistema isotérmico, isocórico y cerrado se calcula directamente de la ecuación (12). Sin embargo, en el caso de nucleación, la ecuación (12) se reduce a^{12,14,22-26}

$$\Delta F = \sum_{i=1}^E (\mu_{id} - \mu_{il}) N_{id} + \sum_{i=1}^E (\mu_{is} - \mu_{il}) N_{is} + V_d (P_l - P_d) + \sigma A \quad (70)$$

debido a las ecuaciones (45) y (46). Se puede demostrar que esta ecuación puede también derivarse tomando la energía libre de Gibbs ΔG o el gran potencial $\Delta\Omega$ como potenciales termodinámicos;²⁶ es decir, $\Delta F = \Delta G = \Delta\Omega$ en el límite de nucleación. De la misma forma que la ecuación (12), el cambio de energía libre es independiente de la posición de la superficie divisoria, pero es dependiente de la curvatura a través del tamaño de la inclusión. Si las condiciones necesarias de equilibrio para el proceso de nucleación, las ecuaciones (47) y (48), se

sustituyen en la ecuación (70), entonces se obtiene el denominado *trabajo de nucleación* W_n del método de Gibbs

$$W_n = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma \quad (71)$$

Aquí, las relaciones geométricas $V_d = 4\pi r_c^3/3$ y $A = 4\pi r_c^2$. Por otra parte sí la ecuación (61) se utiliza para eliminar el radio crítico en la expresión anterior, el trabajo de nucleación puede expresarse como $W_n = 16\pi\sigma^3/3\Phi^2$. El trabajo de nucleación es el resultado de la combinación de los términos correspondientes al trabajo debido a la expansión del volumen de la inclusión y a la formación de superficie; los dos últimos términos en la ecuación (70). Alternativamente, introduciendo las ecuaciones (43) y (44) en la ecuación (12), se tiene la expresión

$$W = \sum_{i=1}^E (\mu_{ic} - \mu_{it}) N_{it} + (P_I - P_c) V_c + \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma. \quad (72)$$

donde W es el trabajo requerido para formar una inclusión macroscópica de la fase dispersa comenzando con una fase homogénea metaestable, pero en condiciones de equilibrio. Aquí, el primero y segundo términos son respectivamente, las contribuciones química y volumétrica al trabajo realizado en la formación de la fase dispersa por la fase metaestable. El trabajo de nucleación se obtiene de la ecuación (72), si las ecuaciones (45) y (46) son válidas, por lo tanto, el trabajo clásico de nucleación implica la ausencia de las contribuciones volumétricas y químicas de la fase metaestable. Aunque las ecuaciones anteriores se derivaron para el trabajo necesario para formar una sola inclusión, se puede demostrar que el término correspondiente al trabajo de nucleación difiere por un factor constante λ , cuando λ inclusiones idénticas son consideradas.

8. Análisis termodinámico de estabilidad

Hasta este momento, la discusión se ha centrado en las condiciones necesarias de equilibrio para las transiciones de fase de primer orden. Sin embargo, la naturaleza estable o inestable de las inclusiones de la fase dispersa no ha sido considerada en los análisis previos. Aunque la naturaleza termodinámica de los sistemas puede determinarse a través de la optimización directa de su energía libre, el análisis de la distancia al plano tangente (*DPT*) es un método más

práctico.^{47 48 49 50} Este análisis provee un estudio de la energía libre que permite averiguar si una fase homogénea es estable en la presencia de otras fases o si tiende a separarse. En el siguiente tratamiento, el análisis *DPT* se aplicará a una fase homogénea dentro de un sistema isotérmico, isocórico y cerrado. En principio, la fase homogénea se considera como una fase en una región metaestable, pero el desarrollo no está limitado a tal condición.

Si una fase homogénea sufre un cambio infinitesimal en sus propiedades debido al surgimiento de inclusiones de la fase dispersa, su nuevo estado termodinámico (el cual está dado por la fase continua), puede caracterizarse en forma aproximada a través de una expansión en series de Taylor hasta los términos lineales alrededor de su estado homogéneo inicial; es decir,

$$\tilde{F}_T = \tilde{F}_I + \sum_{i=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \tilde{F}_c}{\partial x_{ic}} \right) \Big|_{x_{ic}=z_{it}} (x_{ic} - z_{it}) + \left(\frac{\partial \tilde{F}_c}{\partial \tilde{V}_c} \right) \Big|_{\tilde{V}_c=\tilde{V}_t} (\tilde{V}_c - \tilde{V}_t) \quad (73)$$

Geoméricamente, esta expansión representa planos tangentes a la energía libre en z_{it} y \tilde{V}_t , donde $\tilde{F} = F/N$ representa la energía libre molar de Helmholtz siendo $\tilde{V} = V/N$ el volumen molar correspondiente. Las derivadas parciales de la ecuación (73) se pueden obtener de la relación fundamental:²⁹

$$d\tilde{F}_c = -P_c d\tilde{V}_c + \sum_{i=1}^E (\mu_{ic} - \mu_{Ec}) dx_{ic} \quad (74)$$

y el resultado se puede combinar con la relación fundamental $\tilde{F}_I = F_I/N_I = \sum_{i=1}^E \mu_{it} z_{it} - P_I \tilde{V}_t$,²⁹ para describir la ecuación (73) de la forma

$$\tilde{F}_T = \sum_{i=1}^E \mu_{it} x_{ic} - P_I \tilde{V}_c \quad (75)$$

La distancia al plano tangente *DPT* se define como la diferencia entre $\tilde{F}_c = \sum_{i=1}^E \mu_{ic} x_{ic} - P_c \tilde{V}_c$ y \tilde{F}_T a cualquier condición; es decir,

$$DPT(x_{1c}, \dots, x_{Ec}, \tilde{V}_c) \equiv \tilde{F}_c - \tilde{F}_T = \sum_{i=1}^E (\mu_{ic} - \mu_{it}) x_{ic} + (P_I - P_c) \tilde{V}_c \quad (76)$$

Desde el punto de vista geométrico, la diferencia DPT representa la distancia vertical entre el plano tangente a la energía libre en las condiciones originales y la superficie de la energía libre a las condiciones nuevas. Para que una fase sea estable, el plano tangente tiene que ubicarse por debajo de la superficie de la energía libre a cualquier composición y volumen; es decir, se requiere que $DPT \geq 0$ para la estabilidad de la fase homogénea original. Por lo tanto, los valores mínimos de la distancia DPT

$$\left[\frac{\partial(DPT)}{\partial x_{ic}} \right]_{\tilde{V}_c, x_{jc}, i \neq j, i \neq E} = (\mu_{ic} - \mu_{il}) - (\mu_{Ec} - \mu_{El}) = 0 \quad (77)$$

y

$$\left[\frac{\partial(DPT)}{\partial \tilde{V}_c} \right]_{x_{ic}} = P_l - P_c = 0 \quad (78)$$

son condiciones suficientes para establecer la estabilidad de una fase homogénea. **Se observa que la ecuación (78) no es otra cosa que una de las suposiciones básicas de las teorías clásicas de nucleación dada por la ecuación (46); sin embargo, ecuación (78) no es una suposición sino un resultado del análisis de estabilidad de la fase homogénea original.** Es interesante notar que la ecuación (47), la ecuación generalizada de Laplace de las teorías clásicas de nucleación, surge de combinar la ecuación (78) con la ecuación (43), la ecuación generalizada de Laplace para transiciones de fase de primer orden. Por otra parte, la ecuación (77) conduce a

$$\mu_{ic} - \mu_{il} = \mu_{Ec} - \mu_{El} = D \quad (79)$$

la cual muestra que la diferencia entre los potenciales químicos en las condiciones nueva e inicial es una constante, independientemente del componente. **Si la constante D es igual a cero, se recupera la otra suposición básica de las teorías clásicas de nucleación** dada por la ecuación (45). Finalmente, la sustitución de las ecuaciones (78) y (79) en la ecuación (76) produce

$$DPT = D \quad (80)$$

La ecuación anterior afirma que la fase homogénea original será estable siempre y cuando $D \geq 0$; en caso contrario, la fase homogénea será inestable y otras fases pueden surgir a partir de ésta. En

la misma forma que la ecuación (80), se pueden sustituir las ecuaciones (78) y (79) en la ecuación (72) para obtener el trabajo requerido para formar una inclusión de la fase dispersa:

$$W = N_i D + \frac{4}{3} \pi r_E^2 \sigma \quad (81)$$

En esta expresión, se observa que el trabajo clásico de nucleación se recupera cuando $D = 0$, mientras que W es siempre positivo para $D \geq 0$. Este último resultado ilustra la concordancia entre los criterios generales de no espontaneidad termodinámica ($W = \Delta F \geq 0$), con el análisis de estabilidad ($D \geq 0$ para que la fase sea estable). Sin embargo, en el caso contrario, existen diferencias entre los criterios generales de espontaneidad termodinámica ($W = \Delta F < 0$) y de inestabilidad de la fase homogénea ($D < 0$). Estas diferencias también pueden ilustrarse a través de la ecuación (81), donde se observa que W es negativo sólo si la siguiente relación es satisfecha:

$$D < -\frac{\sigma A}{3N_i} = -\frac{\sigma}{r_E \rho_d} \frac{N_d}{N_i} \quad (82)$$

es decir, $D < 0$ no es suficiente para que $W = \Delta F < 0$; por consiguiente, $D < 0$ no es suficiente para que una fase nueva se forme a partir de la fase homogénea original. De acuerdo con la ecuación (82), D no sólo tiene que ser negativo, sino que en términos absolutos, también tiene que ser mayor al trabajo para formar el área superficial de la inclusión, expresado como el cociente $\sigma A / 3N_i$. Este resultado permite explicar por qué, a pesar de que termodinámicamente una fase sea inestable, ésta pueda existir como una fase metaestable homogénea dentro de la curva binodal, donde se supone que el estado naturalmente estable es aquel formado por dos fases macroscópicas en equilibrio. En otras palabras, **para que la transición de fase ocurra, la inestabilidad de la fase homogénea metaestable expresada a través de D no es suficiente, tiene que ser mayor al trabajo necesario para formar el área superficial de la inclusión de la nueva fase.**

Otro resultado importante de la desigualdad (82), es que muestra que el valor que puede tomar D para que W sea negativo es proporcional a la razón entre la masa contenida en la fase dispersa y el número total de moles del sistema; es decir, la tendencia de una fase homogénea a separarse en

más fases depende del tamaño relativo de la fase dispersa con respecto al sistema y no solamente de las propiedades intensivas de las fases involucradas. En consecuencia entre más diminuta sea la fase dispersa con respecto al sistema, el trabajo necesario para formar una inclusión de tal fase en equilibrio con la fase continua será en términos absolutos, también menor.

Por otra parte, dado que el interés principal son los estados de equilibrio entre inclusiones de la fase dispersa y la fase continua alterada por la presencia de tales inclusiones, la ecuación (44), la condición de equilibrio general, puede insertarse en la ecuación (79) para sustituir el estado nuevo de la fase original por el estado correspondiente a la fase dispersa. De esta forma, se tiene

$$\mu_{ic} - \mu_{il} = \mu_{id} - \mu_{il} = RT \ln \left(\frac{f_{id}}{f_{il}} \right) = RT \ln \left(\frac{x_{id} P_d \phi_{id}}{z_{il} P_l \phi_{il}} \right) = D \quad (83)$$

Si la superficie de tensión se utiliza nuevamente ($\chi = 0$), esta expresión puede describirse como:

$$\frac{z_{il}}{x_{id}} = \frac{P_d \phi_{id}}{P_l \phi_{il}} \exp \left(-\frac{D}{RT} \right) = \left(1 + \frac{2\sigma}{rP_l} \right) K_{il} \exp \left(-\frac{D}{RT} \right) = K_{il}^{curva} \exp \left(-\frac{D}{RT} \right) \quad (84)$$

la cual es similar a la ecuación (55), excepto por el factor exponencial en el lado derecho. Este factor corrige las condiciones necesarias de equilibrio para describir estados fuera del equilibrio. Esta afirmación puede ilustrarse a través de la ecuación (83) que muestra a la constante D como la diferencia entre los potenciales químicos de la fase dispersa y la fase metaestable. Si $D \neq 0$, estos potenciales químicos son diferentes; es decir, ocurre transferencia de masa entre estas dos fases. La masa se transfiere de la fase dispersa a la fase metaestable para $D > 0$, la inclusión se disipa en la fase metaestable. Por el contrario, la masa se transfiere de la fase metaestable a la fase dispersa para $D < 0$, la inclusión crece a expensas de la fase metaestable. Por lo tanto, **$D = 0$ indica un punto de equilibrio para la dirección de la transferencia de masa.** De este resultado junto con el hecho que, según la ecuación (81), $D = 0$ proporciona el trabajo de nucleación, se concluye que esta condición produce la inclusión crítica de formación de la fase dispersa.

Para obtener una expresión más práctica de la ecuación (84), se sustituye ésta ecuación en la restricción de las fracciones molares, de esta forma, si los criterios DPT se aplican a la expresión resultante, entonces

$$\sum_{i=1}^E \frac{z_{it}}{K_{il}^{curva}} - 1 \leq 0 \quad (85)$$

para $D \geq 0$, y

$$\sum_{i=1}^E \frac{z_{it}}{K_{il}^{curva}} - 1 > 0 \quad (86)$$

para $D < 0$. Una vez que el radio r es obtenido de la ecuación (86) y ecuación (87), se obtienen las siguientes conclusiones:

$$0 < r \leq \frac{2\sigma}{\Phi} \text{ para } \Phi > 0 \quad (87)$$

y

$$0 > r \geq \frac{2\sigma}{\Phi} \text{ para } \Phi < 0 \quad (88)$$

donde

$$\Phi \equiv P_l \left(\sum_{i=1}^E \frac{z_{it}}{K_{il}} - 1 \right) \quad (89)$$

Las desigualdades (87) y (88) proporcionan el radio r de la fase dispersa bajo el cual la fase metaestable permanece inalterada. Las inclusiones con estos radios son inestables y se disipan dentro de la fase metaestable. Por otra parte, si la inclusión tiene un radio más grande que aquél dado por la desigualdad (87) o más pequeño que el dado por la desigualdad (88), la inclusión de la fase dispersa puede crecer espontáneamente, dependiendo de la ecuación (82). De aquí que, el radio crítico r_c está definido por las igualdades de estas expresiones. Puesto que, la definición (89) es la misma que la expresión del lado derecho de la ecuación (61), entonces la inclusión crítica satisface la ecuación (61) y, por consiguiente la composición y la presión correspondientes puedan calcularse con el sistema de ecuaciones (58)-(60). Como se verá posteriormente, la definición (89) es otra forma de expresar la fuerza impulsora de nucleación.

En los desarrollos anteriores, se asumió implícitamente un radio positivo para las inclusiones de la fase dispersa, de tal forma que la inclusión se consideró como una región convexa. Similarmente, radios negativos por las relaciones (88), producen regiones cóncavas. Los radios negativos aparecen físicamente en hoyos sobre la pared del recipiente que contiene a las fases y en poros dentro de un sólido poroso; de aquí que pueden ser interpretados en el contexto de la denominada nucleación heterogénea (la cual estudia el proceso de nucleación sobre superficies sólidas). Sin embargo, se mostrará en las siguientes secciones que estos radios también están relacionados con otra transición de fase: la condensación capilar.

En el desarrollo anterior, la inclusión crítica fue definida a partir del análisis de estabilidad, donde la forma práctica de las condiciones necesarias de equilibrio para fases macroscópicas, tal y como están dadas por la ecuación (69), y las cantidades de exceso, no fueron requeridas. La relación entre el análisis de estabilidad y la ecuación (69) puede obtenerse evaluando la ecuación (69) en $\alpha = 1$

$$-\Psi(1, r_E) = \sum_{i=1}^E \frac{z_{ih}}{K_i^{curva}} - 1 = 0 \quad (90)$$

Esta ecuación es la misma expresión que la expresión entre paréntesis en la ecuación (61) y definición (89), con excepción de la fracción molar combinada z_{ih} y la razón de equilibrio para interfaces curvas K_i^{curva} . Mientras que la fase continua es una fase hipotética en la ecuación (90), en las expresiones (61) y (89) se tiene una fase real en condiciones de metaestabilidad. En este punto, es conveniente explicar lo que $\alpha = 1$ indica en la ecuación (90). Como se observa de la definición (68), la fracción de fase molar hipotética α fue definida como la fracción molar de la fase continua hipotética con respecto a los moles combinados de ambas fases hipotéticas, por lo que $\alpha = 1$ conduce a $N_c = N_h$. Si este resultado se introduce en de la ecuación (65), se deduce que $N_d = 0$; es decir, el sistema hipotético está formado enteramente por la fase continua hipotética. De este resultado y el sistema de ecuaciones (35) o (38), se tiene que $N_{is} = 0$ porque $A = 0$ en ausencia de inclusiones. En otras palabras, si no hay fase dispersa, no hay moles superficiales de exceso. Esta conclusión también puede obtenerse si las derivadas parciales de la isoterma de adsorción de Gibbs son tomadas con respecto a la fracción molar de la fase dispersa. En este caso, la siguiente expresión puede derivarse para sistemas de dos componentes:^{12,26,31}

$$N_{is} = \frac{4\pi r^3 \frac{d\gamma}{dx_{2d}}}{\frac{v_{id}}{v_{jd}} \left[r \left(\frac{\partial \Delta \mu_{jd}}{\partial x_{2d}} \right) + 2\gamma \left(\frac{\partial v_{jd}}{\partial x_{2d}} \right) \right] - \left[r \left(\frac{\partial \Delta \mu_{id}}{\partial x_{2d}} \right) + 2\gamma \left(\frac{\partial v_{id}}{\partial x_{2d}} \right) \right]} \quad i=1,2 \quad i \neq j \quad (91)$$

Dado que las derivadas de las propiedades termodinámicas con respecto a la composición de la fase dispersa son en general finitas, se puede ver por inspección que el límite de la ecuación (91) es cero cuando $r \rightarrow 0$. Es importante mencionar que esta conclusión se basa en la aproximación capilar, donde la tensión interfacial no depende explícitamente de la curvatura. Finalmente, si $N_{is} = 0$ la ecuación (64) se reduce a $N_{ih} = N_{ii}$ y, por consiguiente $z_{ih} = z_{ii}$. De esta forma, la fracción molar combinada de ambas fases hipotéticas es igual a la fracción molar total del sistema; es decir, **las propiedades del sistema hipotético coinciden con las propiedades del sistema real en su estado inicial, si no hay fase dispersa**. Si las propiedades de las fases hipotéticas se sustituyen por las propiedades de la fase metaestable en la ecuación (90) entonces se obtiene la ecuación (61), lo que permite concluir que la inclusión crítica de nucleación puede definirse de la ecuación (69) para $\alpha = 1$. Esta conclusión debe entenderse como el límite matemático de la ecuación (69) cuando $\alpha \rightarrow 1$, considerando que debe haber inclusiones para definir un radio; es decir,

$$r_c = \lim_{\alpha \rightarrow 1} r_E(\alpha) \quad (92)$$

La ecuación (92) muestra que la determinación de la inclusión crítica de nucleación a partir de la ecuación (68), es similar a la determinación de los puntos incipientes de formación de una nueva fase a partir de una fase saturada. La diferencia radica en la definición de la fracción de fase molar α . Esto es que, en este trabajo la fracción de fase molar hipotética esta definida a partir de fases hipotéticas, mientras que fases reales se utilizan en la definición convencional de la fracción de fase molar. En otras palabras, la diferencia radica en la incorporación de las contribuciones iterfaciales en las expresiones convencionales de Rachford-Rice.

Otra implicación importante de las ecuaciones (90) y (92), radica en el efecto de la región interfacial sobre las propiedades de la fase metaestable. De acuerdo con la discusión correspondiente, **no importa cuan grande sea la región interfacial con respecto al seno de la inclusión crítica; en nucleación, la región interfacial tiene que ser lo suficientemente**

pequeña con respecto a la fase metaestable para que las propiedades correspondientes no se alteren por su presencia. Esta es la razón de por qué las cantidades de exceso no juegan ningún papel en la determinación de las propiedades intensivas de la inclusión crítica, al menos en el contexto del método de Gibbs.

9. Condiciones necesarias de equilibrio adicionales para el proceso de nucleación

Hasta ahora, todas las expresiones y resultados de las secciones anteriores se basan en las condiciones necesarias de equilibrio obtenidas del potencial termodinámico expresado en la forma dada por la ecuación (15). Sin embargo, para el caso específico de nucleación, expresiones alternas para el equilibrio pueden derivarse tomando como punto de partida el potencial termodinámico expresado en la forma de la ecuación (13). No obstante, a diferencia de la ecuación (15), la energía superficial específica y los potenciales químicos superficiales de exceso aparecen como variables independientes en la ecuación (13). Esta situación representa un problema teórico, porque tales propiedades no pueden tratarse como variables independientes del sistema, puesto que dado que son correcciones matemáticas. Por consiguiente, se requiere proponer conexiones entre estas cantidades de exceso con las propiedades de las fases hipotéticas, antes de proceder con la búsqueda de puntos extremos del potencial termodinámico. Si, como un postulado, los potenciales químicos superficiales de exceso se igualan a las cantidades respectivas de la fase continua, $\mu_{is} = \mu_{ic}$, y se aplica la ecuación (45) (una suposición básica en el proceso de nucleación), entonces los potenciales químicos superficiales de exceso son iguales a los valores respectivos de la fase metaestable; es decir, $\mu_{is} = \mu_{il}$. Estas suposiciones pueden utilizarse para cancelar el segundo y último término del lado derecho de la ecuación (13), y así eliminar los potenciales químicos superficiales de exceso y el número de moles superficiales de exceso como variables independientes. Por otra parte, si la ecuación (19) es propuesta como la relación entre la energía superficial específica y las propiedades de las fases hipotéticas, entonces la diferencial total de la energía superficial específica $d\sigma$ puede eliminarse de la ecuación (13). Finalmente, si las ecuaciones (45) y (46) (los postulados básicos de las teorías de nucleación) son utilizados nuevamente, todas las variables intensivas de la fase continua

permanecen fijas, con lo cual las derivadas correspondientes desaparecen y la ecuación (13) puede describirse de la forma

$$d(\Delta F) = \sum_{i=1}^E \left[\mu_{id} - \mu_{il} + \frac{3}{r} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{id}} \right)_{V_d, \rho_{ic}, \rho_{id}, i \neq j} \right] dN_{id} + \left[P_l - P_d + \frac{2\sigma}{r} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} - \frac{3}{r} \sum_{i=1}^E \rho_{id} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{id}} \right)_{V_d, \rho_{ic}, \rho_{id}, i \neq j} \right] dV_n \quad (93)$$

En esta expresión, las cantidades de exceso han sido eliminadas como variables independientes y, por lo tanto, los puntos extremos del potencial termodinámico pueden obtenerse directamente igualando a cero las derivadas parciales con respecto a las variables independientes restantes; es decir,

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial N_{id}} \right]_{V_d, N_{jd}, j \neq i} = \mu_{id} - \mu_{il} + \frac{3}{r_c} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \rho_{id}} \right)_{V_d, \rho_{ic}, \rho_{jd}, i \neq j} = 0 \quad (94)$$

y

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial V_d} \right]_{N_{id}} = P_l - P_d + \frac{2\sigma}{r_c} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{\rho_{id}, \rho_{ic}} + \sum_{i=1}^E \rho_{id} (\mu_{id} - \mu_{il}) = 0 \quad (95)$$

Estos puntos extremos son resultados básicos de la denominada Teoría Generalizada de Nucleación (TGN),^{14,23,24} y proporcionan las condiciones a las cuales la inclusión crítica emerge. Las derivaciones anteriores son solamente una posible forma de obtener estos resultados, por lo que el procedimiento anterior no coincide necesariamente con las suposiciones y pasos de otros procedimientos. Sin embargo, las derivaciones expuestas en este trabajo ilustran que las diferentes condiciones necesarias de equilibrio de nucleación pueden derivarse a partir del mismo procedimiento basado en: (1) un potencial termodinámico generalizado para transiciones de fase de primer orden, (2) la suposición básica de propiedades intensivas constantes de la fase metaestable y (3) la suposición sobre la relación que deben guardar las cantidades de exceso con las fases hipotéticas, en caso de ser requerida.

En las ecuaciones anteriores, el término $(\partial\sigma/\partial r)_{\rho_{id},\rho_{ic}}$ es la derivada de la energía superficial específica con respecto a la curvatura de la inclusión (tamaño de la inclusión cuando la composición es constante) y no con respecto a la posición de la superficie divisoria (derivada nocial). Estas derivadas coinciden siempre y cuando la denominada superficie divisora de König tal y como fue definida por la Ecuación (40) se satisfaga, o los potenciales químicos superficiales de exceso sean constantes.^{26,51} Esta última condición se satisface vía la igualdad $\mu_{is} = \mu_{il}$. Si se utiliza nuevamente la superficie de tensión, esta derivada desaparece de la ecuación (95), por lo que, la superficie de tensión transforma esta ecuación en

$$\frac{2\sigma}{r_c} = P_d - P_l + \sum_{i=1}^E \rho_{id} (\mu_{il} - \mu_{id}) \equiv \Pi \quad (96)$$

donde Π es la denominada fuerza impulsora de TGN. Mientras que la ecuación (50) define E fuerzas impulsoras (una por cada componente), la ecuación (96) expresa la fuerza impulsora a través de una sola cantidad.

En la sección 6.1, se mostró que la razón entre la energía superficial específica y el radio crítico es fija para un cierto estado termodinámico de la fase metaestable, sin importar el método empleado para determinar la energía superficial específica. Si esta afirmación es un resultado general de nucleación, la relación $2\sigma/r_c$ calculada de la ecuación (96) debería tomar un sólo valor para una fase metaestable dada y ser igual a la relación $2\sigma/r_c$ calculada con la ecuación (61), a pesar de la conexión entre la energía superficial específica y las fases hipotéticas sugerida por la ecuación (19). En otras palabras, se puede declarar el siguiente postulado

$$\frac{2\sigma}{r_c} = \Pi = \Phi \quad (97)$$

el cual surge de la comparación entre las ecuaciones (61) y (96). Además, si se utiliza la superficie de tensión en la ecuación (47), una comparación de la expresión resultante con la ecuación (97) resulta en:

$$\frac{2\sigma}{r_c} = \Pi = \Phi = P_d - P_l \equiv \Delta P \quad (98)$$

donde, ΔP es la sobrepresión de la fase metaestable, sugerida como otra medida del grado de metaestabilidad de la fase homogénea original.⁵² De acuerdo con el postulado de ecuación (98), **la relación $2\sigma/r_c$ es una cantidad única, independiente de la expresión clásica de la fuerza impulsora y que establece, la conexión entre los diferentes formalismos. Si esta afirmación es correcta, entonces debe ser posible obtener los mismos resultados, independientemente de la expresión de la fuerza impulsora tomada como punto de partida.** Esta afirmación será demostrada más adelante en el estudio de la nucleación de hidratos de gas natural.

10. Aplicaciones

Para ilustrar la aplicación de las expresiones mostradas previamente, se estudiaron los equilibrios líquido-vapor de mezclas de hidrocarburos. Aun cuando el interés principal es el proceso de nucleación y la coexistencia en equilibrio entre inclusiones macroscópicas de la fase dispersa y la fase continua, también se analiza la condensación de vapor en poros a condiciones de subsaturación, mejor conocida como condensación capilar. Sin embargo, el papel esencial del potencial de pared no se toma en consideración.

La energía superficial específica sobre interfaces planas (tensión interfacial) se considera en este trabajo, función de la densidad molar de ambas fases hipotéticas. La correlación de Macleod y Sudgen,³⁵ mejor conocida como el modelo del Parachor, para la tensión interfacial es suficiente para propósitos de ilustración, dado que depende de la densidad del vapor y del líquido. Zuo y Stenby⁵³ ajustaron este modelo a mezclas de hidrocarburos calculando las densidades del vapor y del líquido con la ecuación de estado SRK,³⁶ la cual también se utiliza para calcular los coeficientes de fugacidad. De acuerdo con el modelo del Parachor, la tensión interfacial sobre interfaces planas se calcula a partir de la expresión

$$\gamma = (\Theta_l - \Theta_v)^{3.66} \quad (99)$$

donde, los subíndices l y v denotan las fases líquido y vapor, respectivamente. Θ es el denominado Parachor que se calcula a partir de la siguiente regla de mezclado

$$\Theta_j = \frac{1}{\rho_j} \sum_{k=1}^E \sum_{i=1}^E \rho_{ij} \rho_{kj} \theta_{ik} \quad (100)$$

con

$$\theta_{ik} = \frac{\theta_i + \theta_k}{2} (1 - \zeta_{ik}) \quad \zeta_{ik} = \zeta_{ki}; \quad \zeta_{ik} = 0 \text{ sí } i = k \quad (101)$$

donde ζ_{ik} es un coeficiente de interacción que caracteriza la interacción entre los componentes i y k en la mezcla. En este caso, todos los coeficientes de interacción binaria son supuestos igual a cero. La correlación del Parachor para compuestos puros θ_i , está dada por ⁵¹

$$\theta_i = (8.21307 + 1.97473\omega_i) Tc_i^{1.03406} Pc_i^{-0.82636} \left[\left(\frac{cm^3}{mol} \right) \left(\frac{mN}{m} \right) \right]^{1/3.66} \quad (102)$$

donde, Tc es la temperatura crítica en K, Pc es la presión crítica en bar y ω_i es el factor acéntrico del componente i . Las propiedades de los componentes puros se presentan en la Tabla B.3 del Anexo B.

10.1. Equilibrio entre gotas macroscópicas y una fase vapor.

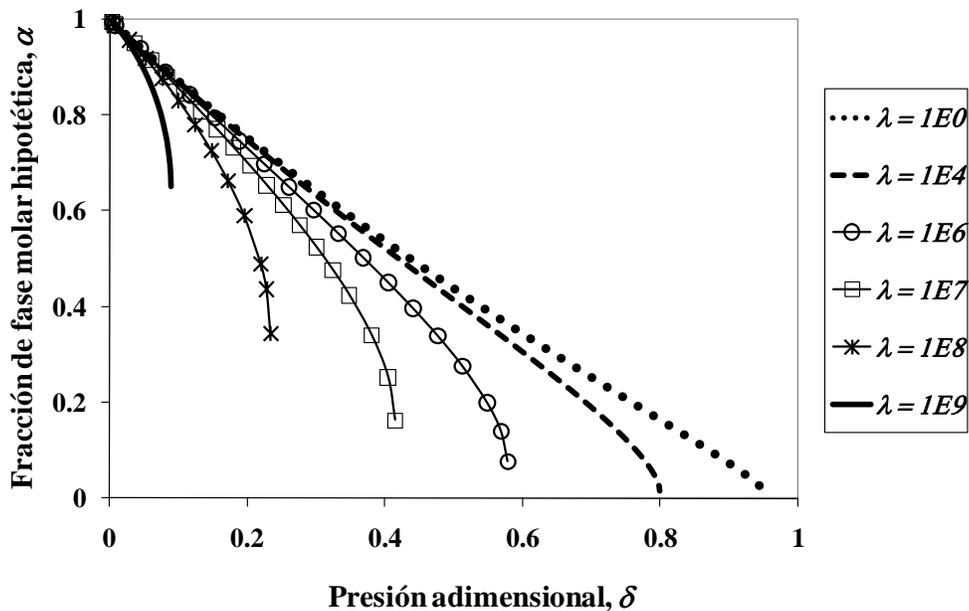


Fig. 3. Efecto del número de gotas en la fracción de fase molar hipotética calculada para la coexistencia en equilibrio entre gotas macroscópicas y un vapor, en una mezcla de propano, isobutano y butano de composición molar 0.3, 0.3 y 0.4 respectivamente

La Fig. 3 muestra la fracción de fase molar hipotética α de la fase continua para la coexistencia en equilibrio entre gotas y un vapor, para la mezcla ternaria formada por propano-isobutano-butano con una fracción molar de 0.3, 0.3 y 0.4, respectivamente. En las figuras 4 y 5 se muestran los radios de gota respectivos r_E y la relación entre el número total de moles hipotéticos y el número total de moles del sistema N_h/N_t . Estas cantidades se determinan como función de una presión adimensional δ a número de gotas λ constante, y 343 K, siendo la presión adimensional δ definida de la forma

$$\delta = \frac{P_c - P^{bv}}{P^{bl} - P^{bv}} \quad (103)$$

donde, los superíndices bv y bl se refieren a las fases vapor y líquido saturados, respectivamente. Esta presión adimensional varía desde 0 hasta 1; siendo cero cuando la fase continua es un vapor saturado e igual a uno cuando la fase continua es un líquido saturado. Por lo que para $0 < \delta < 1$, en el sistema se encuentra vapor y líquido en equilibrio dentro de la curva binodal. En estas figuras, la ecuación (69) y ecuaciones asociadas proporcionan las propiedades intensivas de las fases hipotéticas en equilibrio y el sistema de ecuaciones (35) proporciona los moles superficiales de exceso correspondientes. En la Fig. 3, todas las curvas parten del mismo punto a $\delta = 0$, sin importar el número de inclusiones (gotas) dentro del sistema. Este punto coincide con las condiciones de vapor saturado (condiciones binodales), donde la fase continua es un vapor homogéneo. Así, se tiene que, **a pesar de un número mayor de gotas, las gotas son tan pequeñas bajo condiciones binodales que la fracción de fase molar hipotética es prácticamente igual a uno**. Esto puede confirmarse en la Fig. 4, donde, el radio de gota es asintótico en $\delta = 0$; es decir, las gotas se hacen infinitamente pequeñas en la proximidad de la curva binodal. Por otra parte, una vez que el número de gotas en el sistema está dado, entre más se incrementa la presión adimensional δ , más disminuye la fracción de fase molar hipotética de la fase continua hasta que se alcanza un valor mínimo. No es posible encontrar variables de estado a la derecha y debajo de este punto que satisfagan las condiciones necesarias de equilibrio con un radio positivo de la gota. En otras palabras, la coexistencia en equilibrio entre gotas macroscópicas y un vapor no es posible más allá de este punto. La fracción de fase molar hipotética correspondiente a la fase dispersa ($\beta = 1 - \alpha$) en este punto, puede concebirse como la cantidad de fase dispersa máxima que puede ser soportada dentro de la fase continua, y el tamaño

de gota correspondiente puede considerarse como el más grande que puede estar dentro de la fase continua bajo las condiciones dadas. Finalmente, dado que la inclusión crítica en el proceso de nucleación puede definirse de la ecuación (69) cuando $\alpha \rightarrow 1$, es importante resaltar de la Fig. 3 que α es menor a uno para los estados de equilibrio lejos de la curva binodal, por lo tanto; estos estados de equilibrio no representan a la inclusión crítica de nucleación. Estos estados de equilibrio, los cuales pueden ser estables o inestables, indican la coexistencia en equilibrio entre dos fases macroscópicas: gotas y un vapor continuo. Este tipo de sistema es comúnmente llamado *niebla*.

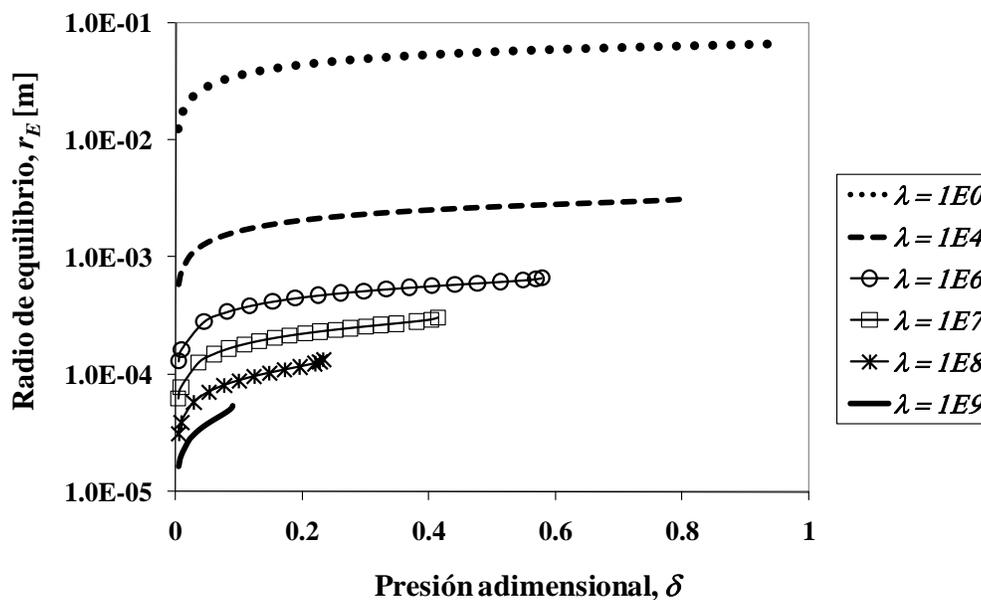


Fig. 4. Efecto del número de gotas en el radio de equilibrio correspondientes a la Fig. 3

Es interesante notar en la Fig. 4 que, aun cuando la fracción de fase molar hipotética depende en gran medida del número de gotas en el sistema de la Fig. 3, el radio de gota permanece casi constante lejos del origen cuando la presión adimensional δ aumenta, mientras que el número de gotas se mantiene constante. Por el contrario, estos radios dependen fuertemente del número de gotas dentro del sistema, a una presión adimensional fija se hacen más pequeños con un número creciente de inclusiones. Mientras que el tamaño de gota se predice en aproximadamente centímetros cuando sólo una gota está en el sistema, el tamaño de la gota se predice alrededor de micrómetros cuando varios cientos de millones de gotas son considerados. Estos radios más

pequeños conducen a mayores contribuciones interfaciales a la energía libre del sistema, como se observa en la Fig. 5. En esta figura, las contribuciones interfaciales se incorporan a la descripción del sistema como correcciones al número total de moles del sistema, de acuerdo con las ecuaciones (64) y (65). Así, se tiene que la relación N_h/N_t del número total de moles hipotéticos y el número total de moles en el sistema es una medida de tales contribuciones interfaciales; entre más diferente de la unidad es la relación N_h/N_t , más importantes son las contribuciones interfaciales a la energía libre del sistema. Es importante notar en esta figura que la relación N_h/N_t se reduce abruptamente para valores grandes del número de gotas cuando la presión adimensional se incrementa, a pesar de que el radio es casi constante; es decir, los efectos interfaciales se incrementan principalmente debido a un número mayor de gotas dentro del sistema y no debido a gotas más pequeñas. En la mayor parte de los trabajos publicados, las contribuciones interfaciales se consideran esenciales solamente cuando grandes curvaturas están presentes; sin embargo, las Figs. 4 y 5 muestran que las contribuciones interfaciales deben tomarse en cuenta no sólo debido a un efecto de tamaño (inclusiones diminutas), sino también debido a un efecto de cantidad (gran número de inclusiones). En otras palabras, si se calculan las contribuciones interfaciales por gota y sólo se considera una gota en el sistema, entonces se puede concluir que las contribuciones interfaciales al cambio de energía libre son insignificantes; sin embargo, si cientos de miles de millones de gotas están presentes en el sistema, entonces las contribuciones interfaciales al cambio de energía libre pueden no ser despreciables. **Por lo tanto, el número de inclusiones en el sistema es también un efecto a ser involucrado dentro de las contribuciones interfaciales.** Finalmente, la Fig. 5 muestra que la relación N_h/N_t es aproximadamente igual a uno en $\delta = 0$, sin tener en cuenta el número de gotas dentro del sistema. En otras palabras, las gotas son tan pequeñas en condiciones binodales que los efectos interfaciales son insignificantes cuando son comparados con las contribuciones volumétricas.

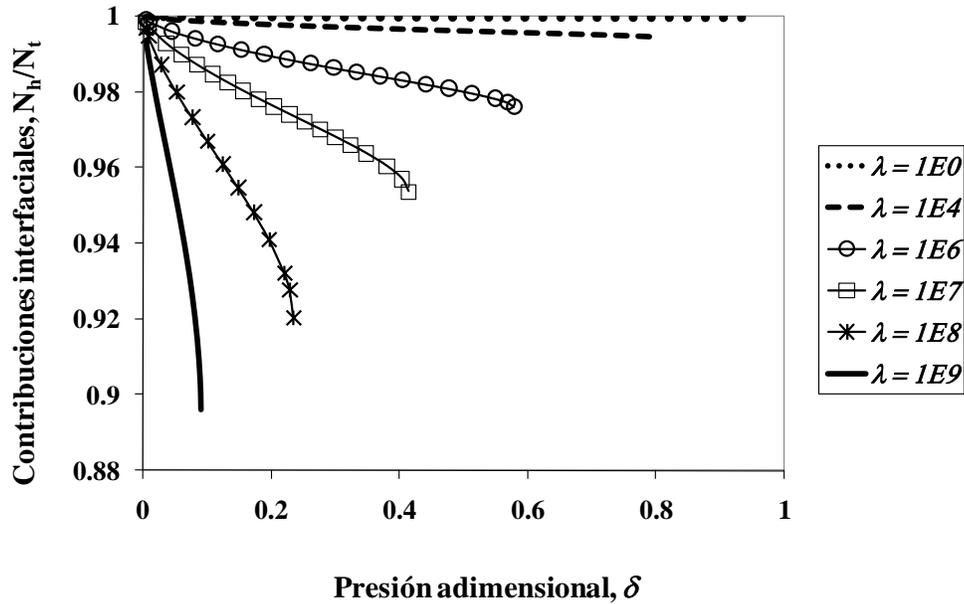


Fig. 5. Efecto del número de gotas en las contribuciones interfaciales correspondientes a la Fig. 3

10.2. Nucleación de líquido a partir de un vapor metaestable

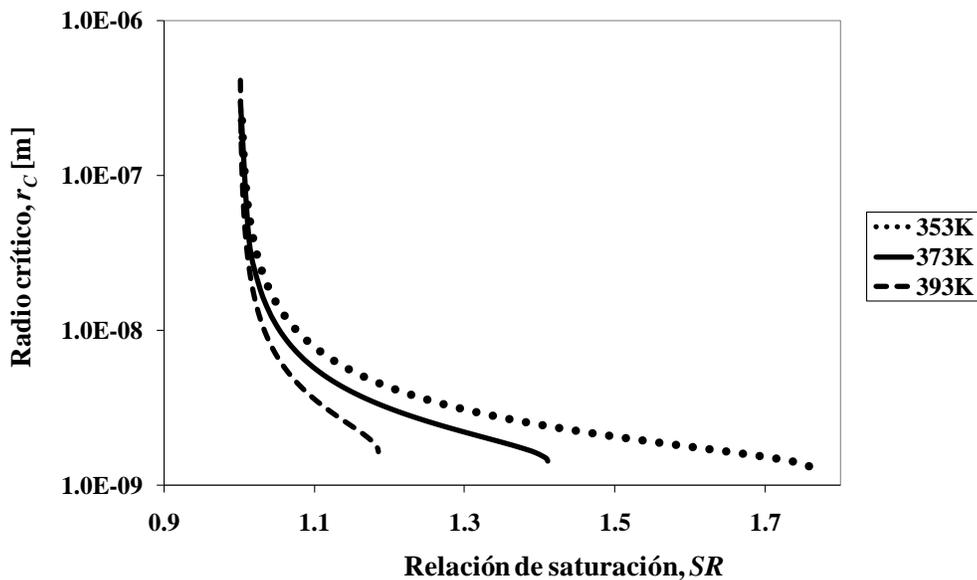


Fig. 6. Efecto de la temperatura sobre el radio crítico de nucleación de gotas para de n-butano gaseoso en función de la relación de saturación entre las condiciones binodales y espinodales de la fase gaseosa metaestable

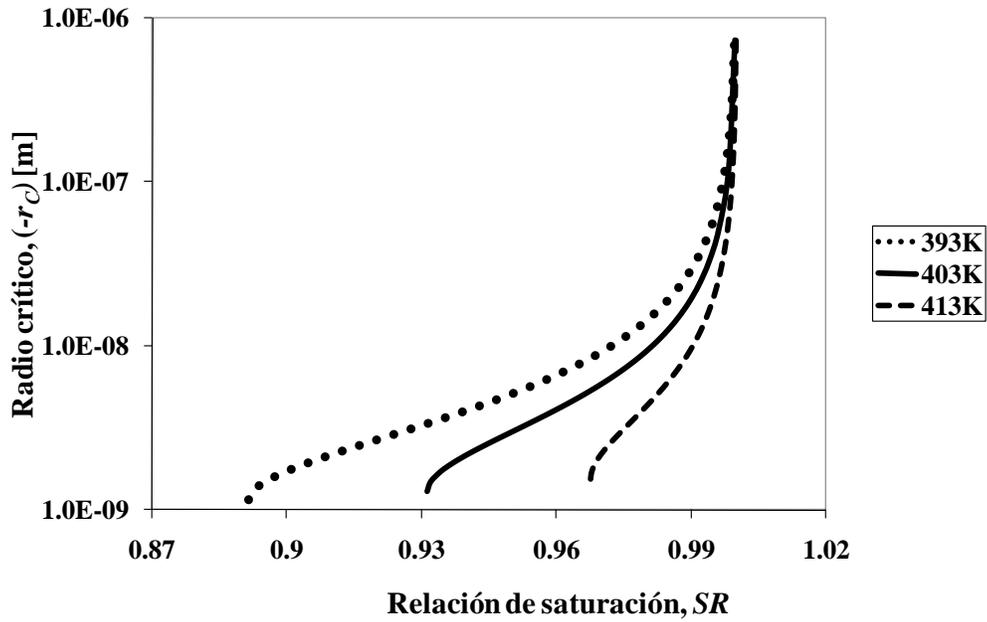


Fig. 7. Efecto de la temperatura sobre el radio crítico de condensación capilar para n-butano gaseoso en función de la relación de saturación entre las condiciones binodales y espinodales de la fase dispersa

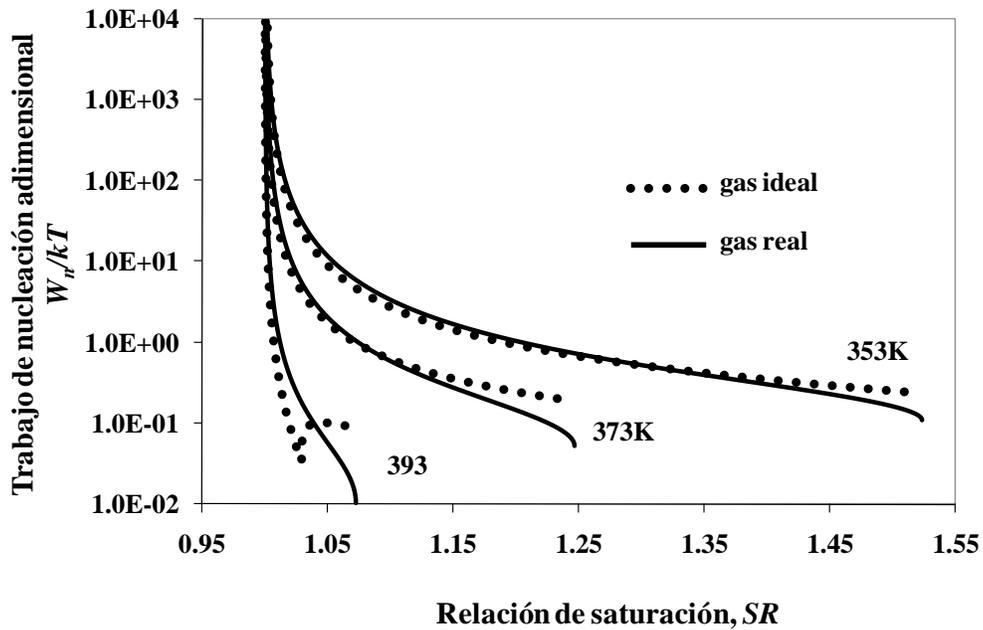


Fig. 8. Efecto de la suposición de gas ideal sobre el trabajo clásico de nucleación de una gota en un vapor metaestable correspondiente al sistema de la Fig. 3 en función de la relación de saturación

El radio crítico calculado con la ecuación (61) para la nucleación del líquido a partir de vapor de n-butano, es presentado en las Figs. 6 y 7 como función de la relación de saturación SR definida como

$$SR = \frac{P_l}{P_b} \quad (104)$$

P_b es la presión sobre las interfaces planas a condiciones binodales. Esta relación de saturación es un parámetro útil cuyo propósito es medir que tan alejado está el sistema de la curva binodal. Para $SR > 1$, el vapor se encuentra dentro de la curva binodal y es nombrado vapor sobresaturado. Si $SR < 1$ entonces el vapor se encuentra fuera de la curva binodal y es nombrado vapor subsaturado. Finalmente, si $SR = 1$ entonces el vapor es saturado y se localiza sobre la curva binodal. Mientras que la relación de saturación varía de las condiciones binodales a las espinodales de la fase metaestable en la Fig. 6, la relación de saturación varía de las condiciones binodales a las espinodales de la fase dispersa en la Fig. 7. Dado que la condición $\alpha \rightarrow 1$ es satisfecha por la ecuación (61), la nucleación de una fase líquida a partir de un vapor homogéneo se muestra en la Figs. 6 y 7. Las predicciones muestran que mientras el radio crítico es una función débil de la temperatura sobre la curva binodal, el efecto de la temperatura se hace importante cuando la relación de saturación se aleja de las condiciones binodales. Además, a diferencia de un equilibrio entre fases macroscópicas, donde el radio de una gota crece con el aumento de presión (ver Fig. 2), las Figs. 6 y 7 muestran que el radio crítico de formación de la fase dispersa se hace más pequeño con una presión creciente de la fase homogénea original. Es un hecho conocido que la nucleación a partir de un vapor homogéneo toma lugar a condiciones de sobresaturación,^{7,12-14,22-28} y la condensación capilar a condiciones de subsaturación,^{54,55} por lo que la Fig. 6 indica un proceso de nucleación y la Fig. 7 un proceso de condensación capilar. Por lo tanto, la ecuación (61) permite determinar radios críticos de formación de una fase dispersa a condiciones subsaturadas o sobresaturadas de la fase homogénea original, sin hacer suposiciones adicionales.

En las teorías clásicas de nucleación, es común suponer algún tipo de idealidad para obtener una descripción más simple del fenómeno de nucleación; por ejemplo, el caso de la ecuación (49) donde se suponen inclusiones incompresibles. Además, una suposición común es considerar que la fase vapor metaestable es un gas ideal. En este trabajo, esta suposición es introducida fijando

los coeficientes de fugacidad de la fase metaestable igual a uno en el sistema de ecuaciones dado por las expresiones (58) y (59). Asumiendo que el vapor metaestable se comporta como un gas ideal como un gas real, la Fig. 8 presenta el trabajo clásico de nucleación de una gota dentro de un vapor metaestable como la relación W_n/kT , donde k representa la constante de Boltzmann, en función de la relación de saturación SR , la cual varía desde la curva binodal a la curva espinodal. La Fig. 8. describe el mismo sistema de la Fig. 3, pero con el número de inclusiones igual a uno y $\alpha \rightarrow 1$. En este caso, surgen varias cuestiones interesantes sobre la Fig. 8. Primero, la suposición de gas ideal no representa diferencias significativas comparadas con el caso de gas real, excepto por las condiciones cerca de la curva espinodal. Este es un resultando inesperado, dado que la presión de la fase dispersa P_d para el caso del gas real es hasta el doble que para el caso del gas ideal, como puede verse en la Fig. 9 a 373 K. Además, es importante tener presente que la presión de equilibrio de la fase continua sobre la curva binodal es aproximadamente 22 bar a 373 K, lo cual es una situación donde la suposición de gas ideal es cuestionable. Sin embargo, la Fig. 8 podría explicar el por qué la suposición de gas ideal ha sido usada exitosamente en los problemas de nucleación. Una segunda cuestión interesante proviene del hecho que la derivada de W_n/kT con respecto a la relación de saturación es finita sobre la curva espinodal para el caso del gas ideal, pero se hace infinita para el caso del gas real. Frecuentemente, se afirma que las teorías clásicas sufren de problemas de consistencia teórica; por ejemplo, el trabajo de nucleación calculado por las teorías clásicas de nucleación no desaparece sobre la curva espinodal, como se espera de consideraciones de estabilidad; no obstante, la Fig. 8 muestra que, para el caso del gas real, el comportamiento del trabajo clásico de nucleación es, al menos, cualitativamente correcto sobre la curva espinodal. Conclusiones similares se han encontrado cuando, por una parte, las propiedades de la inclusión crítica se fijan igual a las cantidades respectivas de la coexistencia en equilibrio sobre interfaces planas, y por otra parte, cuando estas propiedades varían arbitrariamente.⁵⁶ En otras palabras, las suposiciones concernientes a la descripción de las propiedades de ambas fases hipotéticas, pueden explicar el comportamiento del trabajo clásico de nucleación sobre la curva espinodal, en lugar de la teoría de nucleación utilizada. Finalmente, algo peculiar sucede a 393 K, donde la curva del gas ideal cambia su tendencia aproximadamente en $SR=1.03$. Aquí, los núcleos críticos a la izquierda pertenecen a las denominadas pseudofases,⁵⁷ las cuales proporcionan propiedades intensivas cualitativamente adecuadas de una fase inventada cuando una fase real es requerida bajo condiciones donde tal fase real no existe.

Por ejemplo, para calcular el radio crítico a través de la ecuación (61), se requiere de la relación de coeficientes de fugacidad de las fases dispersa y metaestable; es decir, se requiere de las propiedades de ambas fases. Sin embargo, la presión, la temperatura o la composición pueden ubicarse en una región donde una de estas fases no existe y, por lo tanto, los esfuerzos computacionales no llegan a resultados satisfactorios, lo cual es siempre un problema latente en los cálculos del equilibrio. El concepto de pseudofase es una herramienta computacional que, en la ausencia de una fase real, permite a los cálculos continuar hasta la convergencia. En este trabajo, el módulo del factor de compresibilidad imaginario de la ecuación SRK es utilizado para generar estas pseudofases.⁵⁸

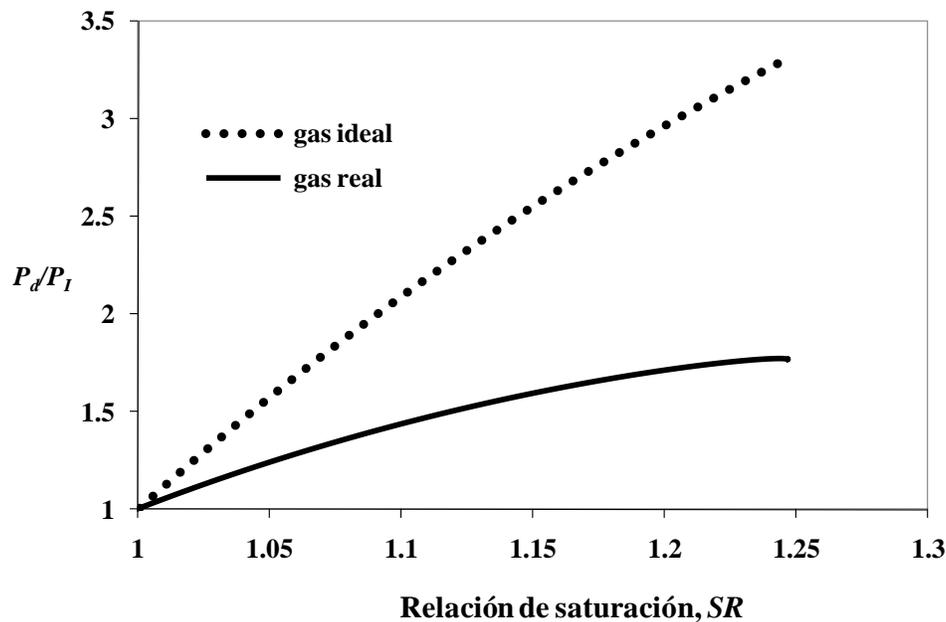


Fig. 9. Efecto de la suposición de gas ideal sobre la relación de presiones entre el núcleo crítico y la fase metaestable de una gota dentro de un vapor metaestable correspondiente al sistema de la Fig. 8 a 373 K

En la Fig. 10 se muestra el número de moléculas M correspondientes a la Fig. 8. Este número de moléculas se calcula partiendo del conocimiento del número total de moles dentro de la inclusión crítica y de la constante de Avogadro. Esta figura es similar a la Fig. 8, excepto por las condiciones sobre la curva espinodal, donde todas las curvas finalizan en un valor cercano a uno, independiente de la temperatura. Este es un resultado peculiar porque se puede concebir una inclusión crítica de una molécula, a pesar de que una mezcla de tres componentes está presente.

Sin embargo, se debe tener presente que esta molécula no es una molécula real del líquido, sino una molécula representativa de la mezcla, dado que su masa molecular proviene de promediar aquellas dadas por la fase discreta hipotética, la cual es una concepción continua de la inclusión. Para ser precisos, este líquido es una extrapolación de una descripción macroscópica hacia escalas microscópicas, lo cual es discutible desde ambos puntos de vista. La aplicación de la termodinámica clásica a fenómenos como la nucleación trata, sin embargo, sobre cómo realizar esta extrapolación adecuadamente. Por lo tanto, M debería considerarse como la predicción de la masa para la inclusión crítica.

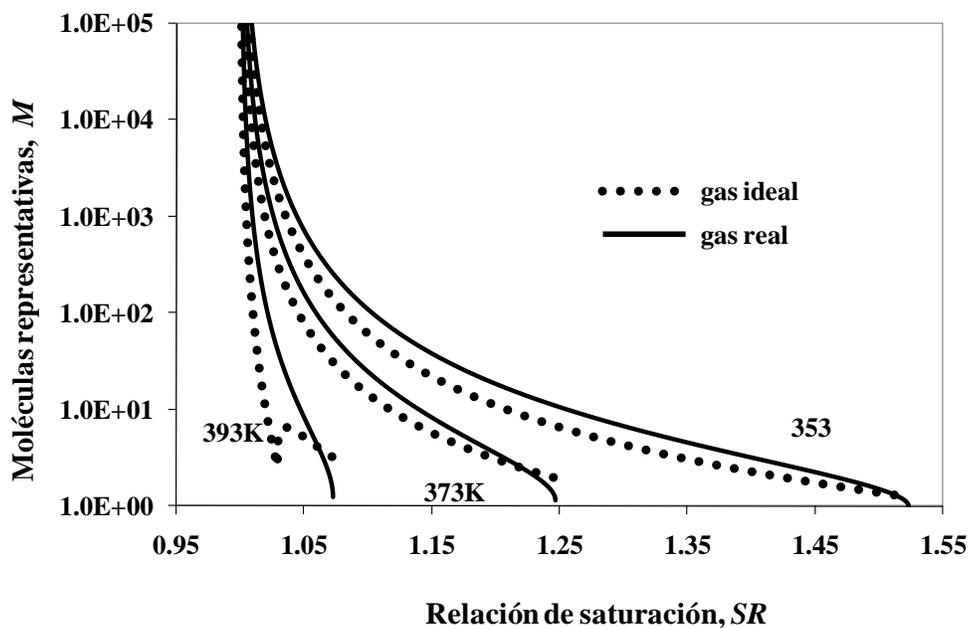
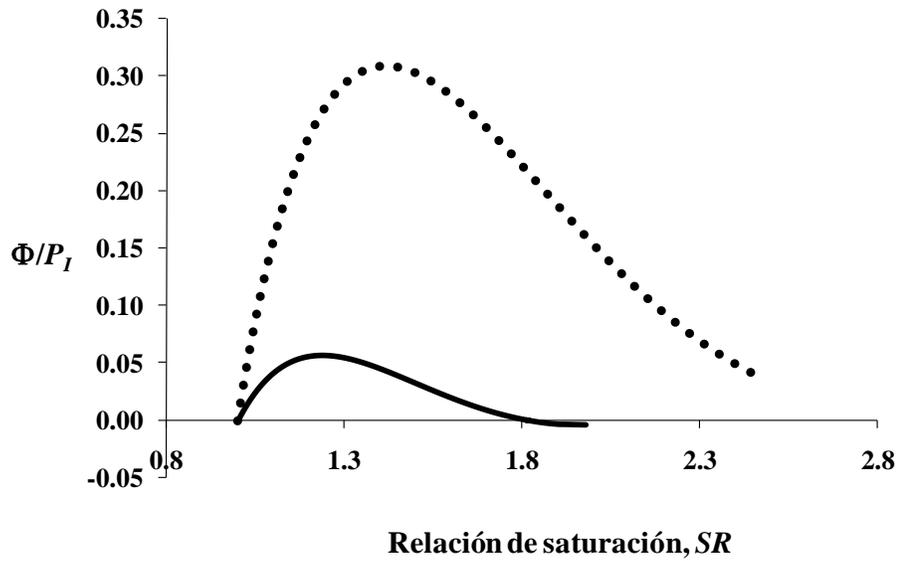


Fig. 10. Efecto de la suposición de gas ideal sobre el número de moléculas de una gota dentro de un vapor metaestable, correspondiente al sistema de la Fig. 8

La Fig. 11 muestra la relación de la fuerza impulsora Φ y la presión de la fase metaestable P_l , para la nucleación de una gota dentro de una mezcla de metano y butano como función de la relación de saturación SR entre la curvas binodal y espinodal de la fase metaestable a 353 K, para fracciones molares de metano de 0.6377 y 0.7033 a 353 K. Como se observa en esta figura, la fuerza impulsora es igual a cero sobre la curva binodal ($\Phi = 0$) y se incrementa hasta un valor máximo, a partir del cual la fuerza impulsora Φ decrece a valores negativos o positivos en la curva espinodal. Como es de esperarse, la fuerza impulsora es cero sobre la curva binodal, pero el valor máximo mostrado en la Fig. 11 es una característica de teorías clásicas donde las

propiedades de la inclusión crítica se permiten variar sin hacer simplificaciones sobre su comportamiento físico, como son la incompresibilidad de la fase dispersa.^{23,24,56,59} Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (61) y la definición (89), el signo de la fuerza impulsora determina el signo del radio crítico. De esta forma, para la fracción molar de metano de 0.7033 en la Fig. 11, la fuerza impulsora da origen a radios críticos positivos antes de que la fuerza impulsora se desvanezca en 1.8, aproximadamente. Después de este punto, la fuerza impulsora conduce a radios críticos negativos. En otras palabras, la curvatura de la inclusión crítica se invierte más allá de este punto. Este resultado muestra que, una vez que la dirección positiva de la curvatura ha sido convenientemente establecida, **el signo de la curvatura es determinado enteramente por las variables intensivas de la fase metaestable**, considerando que la fuerza impulsora Φ tiene un valor único para una fase metaestable dada, sin importar el método utilizado para determinar la energía superficial específica. En lo que concierne a la fracción molar de metano de 0.6377, las fuerzas impulsoras son positivas desde la curva binodal a la curva espinodal, lo cual conduce a radios positivos solamente. De acuerdo con la ecuación (61), el radio crítico debe divergir a $SR=1.8$ aproximadamente, dado que la fuerza impulsora se desvanece en este punto. Esta divergencia y el cambio de curvatura correspondiente se ilustran en la Fig. 12. Este tipo de divergencia es nuevamente mostrado por las teorías de nucleación donde las propiedades de las fases involucradas se determinan sin hacer suposiciones sobre la naturaleza física de las fases involucradas.^{23,24,56,59} Una de las diferencias más importantes entre estas teorías de nucleación y los resultados mostrados en este trabajo radica en la posición donde la fuerza impulsora se desvanece. Estas teorías de nucleación siempre predicen que la fuerza impulsora desaparece sobre la curva espinodal, mientras que en este trabajo, este punto puede aparecer antes de la curva espinodal o estar ausente del intervalo entre las curvas binodal y espinodal, como puede observarse en la misma Fig. 11. La diferencia puede tener sus raíces en el hecho de que, en este trabajo, la fuerza impulsora surge de resolver las condiciones necesarias del equilibrio de nucleación, mientras que los otros procedimientos buscan las propiedades intensivas de la fase dispersa que optimice el trabajo de nucleación y satisfagan las condiciones necesarias de equilibrio al mismo tiempo. Para ser precisos, estas teorías buscan puntos silla directamente.



····· Fracción molar de metano 0.6377 — Fracción molar metano 0.7033

Fig. 11. Fuerza impulsora Φ de nucleación de una gota dentro de una mezcla gaseosa de metano y butano en función de la relación de saturación SR a 353 K

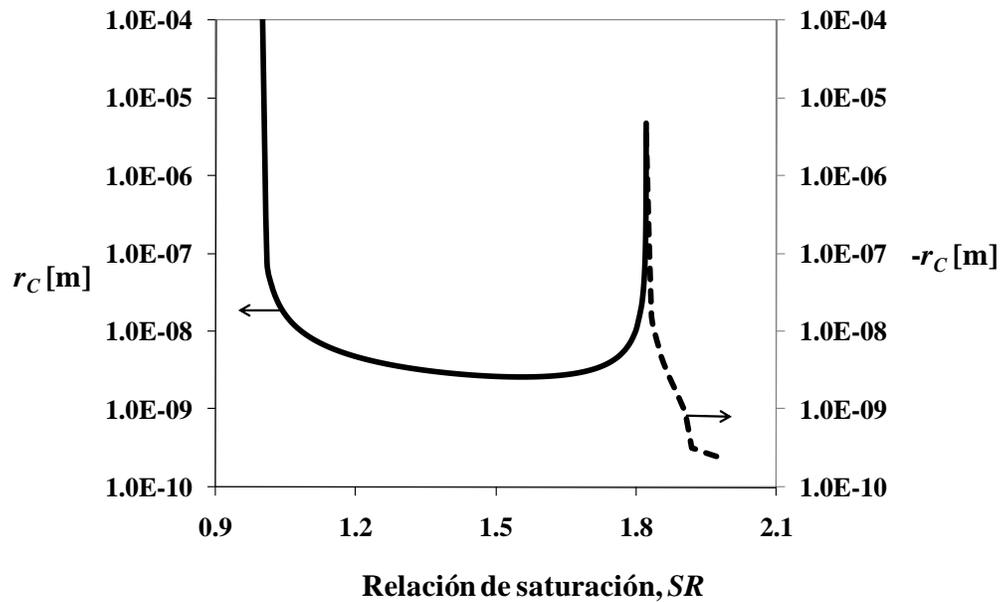


Fig. 12. Divergencia del radio crítico como función de la relación de saturación SR para la fracción molar de metano de 0.7033 a 353 K correspondiente a la Fig. 11

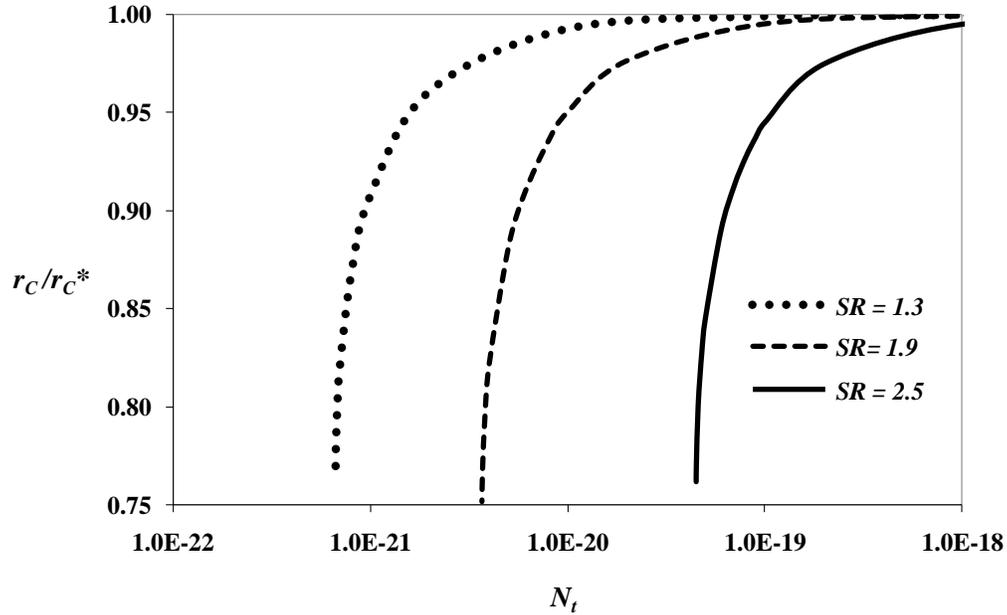


Fig. 13. Efecto del tamaño del sistema N_t en el radio crítico para tres valores de la relación de saturación SR de la Fig. 11, medido a través de la relación r_c/r_c^* , donde r_c^* es modificado por el efecto de los moles superficiales de exceso en el sistema

Bajo condiciones especiales, algunas contribuciones comúnmente ignoradas se vuelven importantes en las teorías clásicas para reproducir los resultados de las teorías moleculares. Por ejemplo, Reguera y Reiss⁷ mostraron que teorías clásicas de nucleación dan resultados similares a aquellos de la simulación Monte Carlo, excepto para sistemas muy pequeños. Estos autores encontraron que cuando el sistema se hace más pequeño, las propiedades de la inclusión divergen en algún punto. En el presente trabajo, se encontró una divergencia similar en las propiedades de la inclusión crítica en sistemas muy pequeños, la cual se muestra en la Fig. 13 a través del radio crítico r_c para la fracción molar de metano de 0.6377 de la Fig. 11 a tres valores de la relación de saturación SR . En la Fig. 13, r_c y r_c^* representan respectivamente, el radio crítico calculado a partir de la ecuación (61) y el radio crítico modificado para tomar en cuenta el efecto del número de moles superficiales de exceso en el sistema a través de la ecuación (65), donde los moles superficiales de exceso, fueron calculados a través del sistema de ecuaciones (38). Debido a que la relación r_c/r_c^* se determinó a una relación de saturación y temperatura constantes, el número de moles hipotéticos N_{ih} y la composición correspondiente son las únicas propiedades del sistema que pueden alterarse por la aparición de inclusiones. Si el número de moles de la fase

dispersa N_{id} es muy pequeño en comparación con el número total de moles de la fase metaestable, el número de moles superficiales de exceso tiende a ser también pequeño, ya que de acuerdo con sistema de ecuaciones (38), el número de moles superficiales de exceso es proporcional al área superficial de la fase dispersa y, por consiguiente al número de moles correspondiente. De la ecuación (65), este resultado conduce a idénticos moles hipotéticos y totales del sistema, como se sugirió en el análisis de la ecuación (90). Si la relación r_c / r_c^* es igual a uno entonces los moles superficiales de exceso pueden ignorarse en el cálculo del radio crítico de nucleación, por el contrario, si la relación r_c / r_c^* es diferente de uno, el número de moles de la fase dispersa no es tan pequeño y el número de moles superficiales de exceso tienen que tomarse en cuenta para el cálculo del radio crítico. Por lo tanto, de la Fig. 13, el número de moles superficiales de exceso es despreciable cuando el sistema se hace grande a relación de saturación constante. El hecho que los moles superficiales de exceso sean insignificantes en el cálculo del radio crítico en sistemas grandes, no significa que todas las cantidades de exceso son despreciables en la determinación del radio crítico en tales sistemas. De acuerdo con la ecuación (61), el radio crítico depende de dos factores: el estado termodinámico de la fase metaestable y la tensión interfacial sobre interfaces planas; siendo esta última siendo cantidad de exceso. Es importante señalar que el radio crítico r_c^* se determina en la Fig. 13 omitiendo la conclusión dada por la ecuación (92); es decir, ignorar que el radio crítico surge de la condición $\alpha \rightarrow 1$, donde la fase metaestable permanece inalterada. Sin embargo, la Fig. 13 confirma que las propiedades intensivas de la fase metaestable permanecen inalteradas en el proceso de nucleación, sí y sólo sí, el sistema es lo suficientemente grande con respecto a las inclusiones. Finalmente, se observa que entre más grande es la relación de saturación, los moles superficiales de exceso menos modifican al radio crítico. En principio, este resultado no parece lógico, porque entre mayor es la relación de saturación, el radio crítico debe ser más pequeño y más importantes los efectos interfaciales. Esto es cierto cuando el número de moles superficiales solamente corrige el número de moles de la fase dispersa, como es el caso de las teorías clásicas de nucleación; es decir, grandes regiones interfaciales pueden conducir sólo a grandes correcciones de las propiedades de la inclusión crítica. En este trabajo, sin embargo, el número de moles superficiales de exceso se concibió como un término de corrección al sistema completo (inclusiones y fase continua), por consiguiente; grandes regiones interfaciales conducen a grandes correcciones de las propiedades

del sistema completo sólo cuando está presente un gran número de inclusiones dentro del sistema o sistemas muy pequeños son considerados. En conclusión, de la Fig. 11, entre mayor la razón de saturación, menos modifica el número de moles interfaciales en exceso al radio crítico, porque entre más pequeña es la inclusión crítica, más pequeñas son las correcciones al sistema completo.

10.3. Equilibrio entre burbujas macroscópicas y una fase líquida

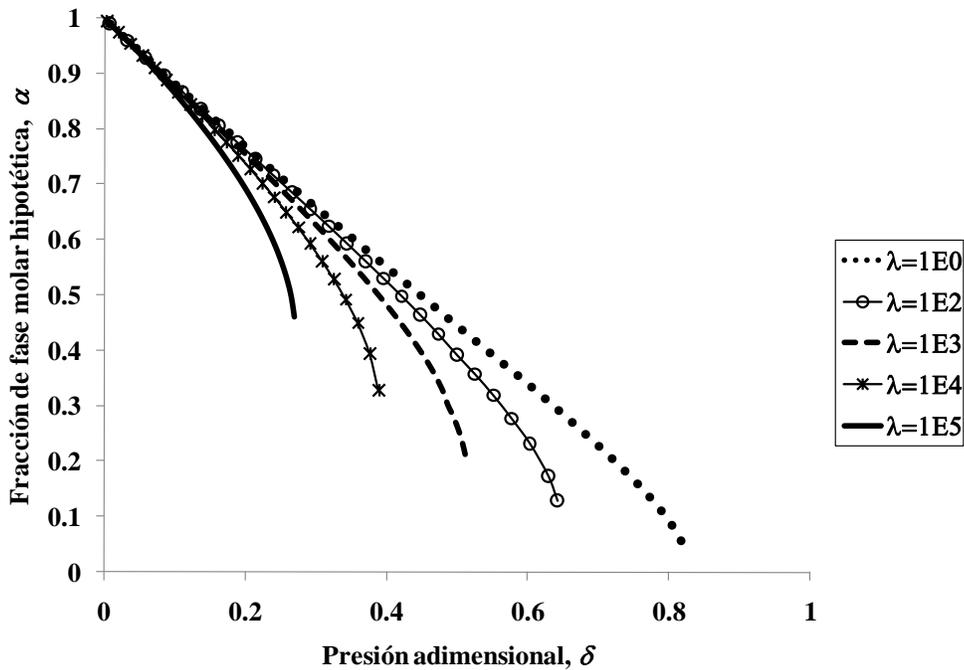


Fig. 14. Efecto del número de burbujas en la fracción de fase molar hipotética calculada para la coexistencia en equilibrio entre burbujas macroscópicas y un líquido a 403.15 K, para una mezcla de propano, isobutano y butano de composición molar 0.3, 0.3 y 0.4, respectivamente

En las Figs. 14, 15 y 16, se muestran la fracción de fase molar hipotética α , el radio de equilibrio r_E , y las contribuciones interfaciales N_h/N_t , como función de la presión adimensional δ , para la coexistencia en equilibrio entre burbujas macroscópicas y un líquido en un sistema cerrado a 403.15 K, constituido de propano, isobutano y butano con composición en fracción molar de 0.3, 0.3 y 0.4, respectivamente. En estas figuras, los estados de equilibrio son determinados a través de la ecuación (69) y ecuaciones asociadas, y los moles superficiales de exceso se obtienen del sistema de ecuaciones (35). El comportamiento cualitativo de las tres cantidades presentadas en estas figuras, es similar al comportamiento de las cantidades correspondientes en las Figs. 3, 4 y 5, con la excepción de la relación N_h/N_t . Esto es, mientras

que esta relación disminuye en la Fig. 5, ésta aumenta en la Fig. 16, a medida que la presión adimensional δ se incrementa; es decir, en el sistema representado en las Figs. 14, 15 y 16, los moles superficiales de exceso son cantidades que se adicionan al sistema para corregirlo como consecuencia de la introducción de superficies divisorias, mientras que en el sistema representado en las Figs. 3, 4 y 5, estas cantidades de exceso se restan al número total de moles del sistema para corregirlo como consecuencia de la introducción de superficies divisorias. No obstante, es importante mencionar que aunque los moles superficiales de exceso se pueden calcular equivalentemente a partir del sistema de ecuaciones (38) en lugar del sistema de ecuaciones (35), son los argumentos químicos y físicos los que deben determinar la mejor opción para un sistema en particular. Finalmente, es importante recordar que las expresiones derivadas en este trabajo para calcular los moles superficiales de exceso se basan en la ecuación (19), en la aproximación capilar y en la superficie de tensión. Cualquier modificación de alguna de estas tres suposiciones puede, en un momento dado, modificar las conclusiones sobre los sistemas estudiados en este trabajo.

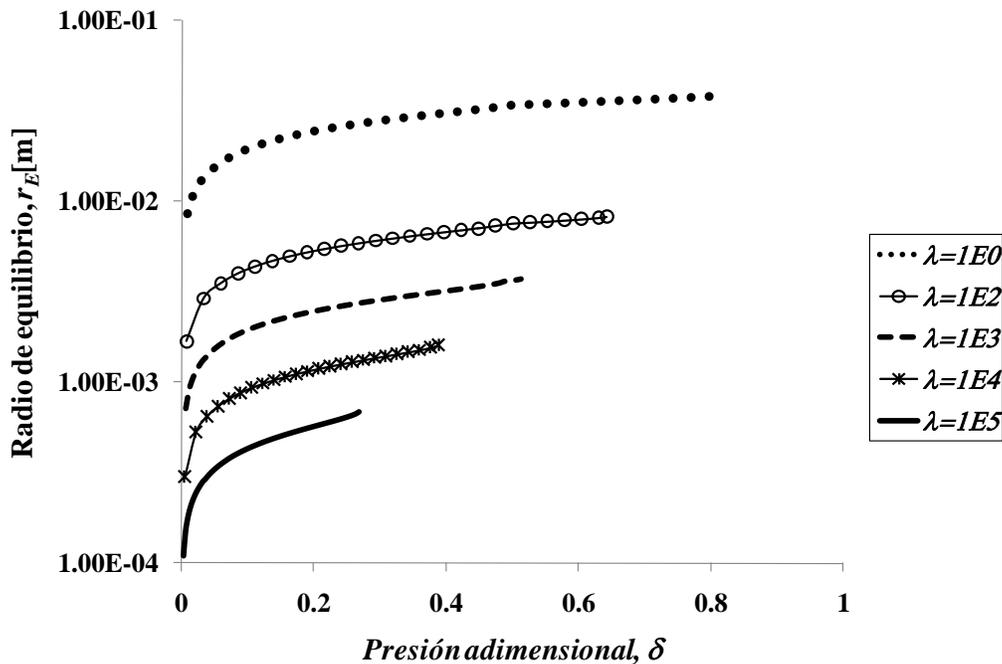


Fig. 15. Efecto del número de burbujas en el radio de equilibrio correspondientes a los equilibrios líquido-vapor de la Fig. 14

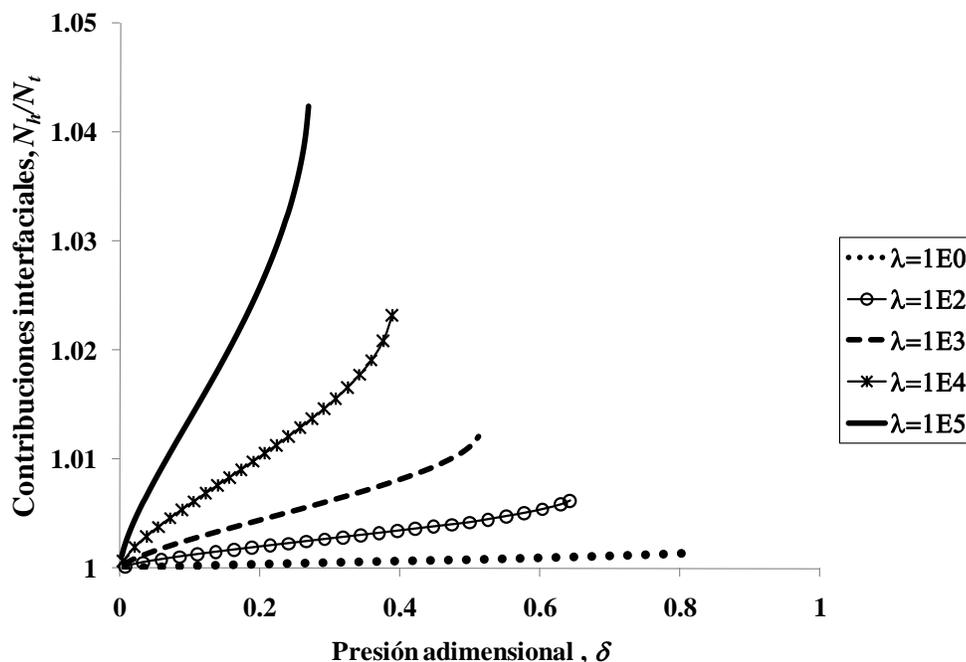


Fig. 16. Efecto del número de burbujas en las contribuciones interfaciales correspondientes a los equilibrios líquido-vapor de la Fig. 14

10.4. Nucleación de burbujas a partir de un líquido metaestable.

Las Figs. 17 a la 22 presentan el radio crítico r_c , el trabajo de nucleación W_n/kT y el número de moléculas representativas M para la formación de burbujas a partir de n-butano líquido como función de la relación de saturación SR a tres diferentes temperaturas. La Fig. 17 presenta el radio crítico de nucleación ($\Phi > 0$), y las Figs. (18) y (19) presentan trabajo y el número de moléculas representativas correspondientes. Es importante notar en estas figuras que la relación de saturación del líquido está dada ahora por la condición $SR < 1$, a diferencia de un vapor metaestable, donde la razón de saturación está dada por la condición $SR > 1$. Los resultados mostrados en las Figs. 17 a la 19 están en concordancia, al menos desde el punto de vista cualitativo, con los resultados mostrados anteriormente para la nucleación de gotas en un vapor metaestable, con excepción del número de moléculas representativas sobre la curva espinodal; siendo mayor este número para la nucleación de burbujas que en el caso de gotas. Sin embargo, los valores calculados en el caso de la nucleación de burbujas están en los órdenes de magnitud esperados en nucleación; es decir, unas cuantas moléculas.

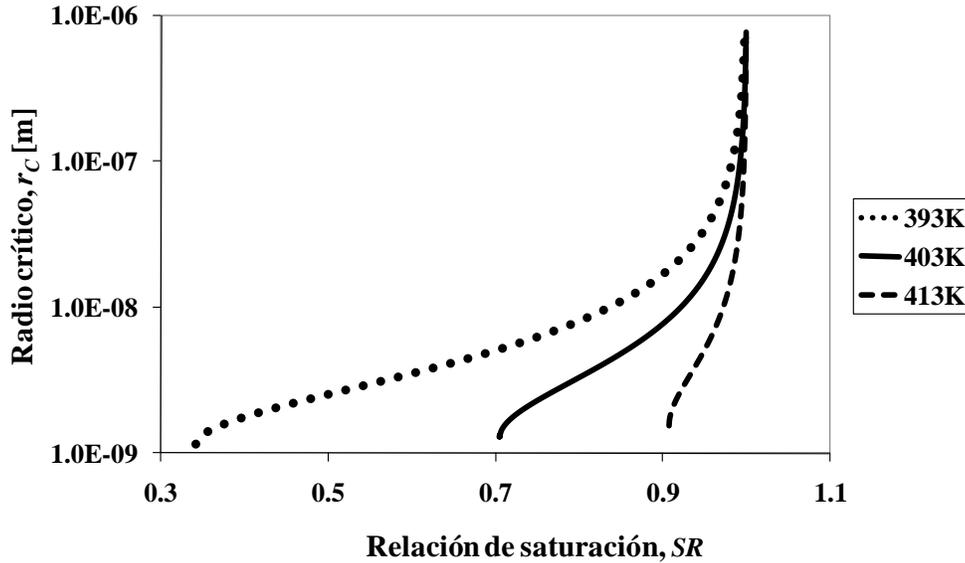


Fig. 17. Efecto de la temperatura sobre el radio crítico de nucleación de burbujas en función de la relación de saturación entre las condiciones binodales y espinodales de la fase líquida metaestable

Por otra parte, el radio crítico en la Fig. 20 satisface la desigualdad $\Phi < 0$, lo que provoca que se calculen radios críticos negativos, de conformidad con las expresiones (61) y (88). Las Figs. 21 y 22 muestran el trabajo y el número de moléculas representativo correspondientes. Los resultados mostrados en estas figuras concuerdan, al menos desde el punto de vista cualitativo con los resultados mostrados anteriormente para el proceso de condensación capilar en la Fig. 7, excepto por el hecho de que se trata de la formación de una burbuja, es decir; la Fig. 20 corresponde al radio crítico de formación de una burbuja a partir de un líquido subsaturado ($SR > 1$). Aparentemente, no se tiene conocimiento experimental de esta “evaporación capilar”. Sin embargo, se podría explicar como resultado de un “campo” que ejerce un efecto de repulsión sobre las moléculas del líquido, lo suficientemente grande para vaporizar las moléculas más cercanas a la fuente del campo. Por ejemplo, si se piensa en superficies sólidas, las fuerzas de van der Waals podrían ser las responsables de tal campo, pero con signo opuesto a las fuerzas involucradas en el proceso de condensación capilar.

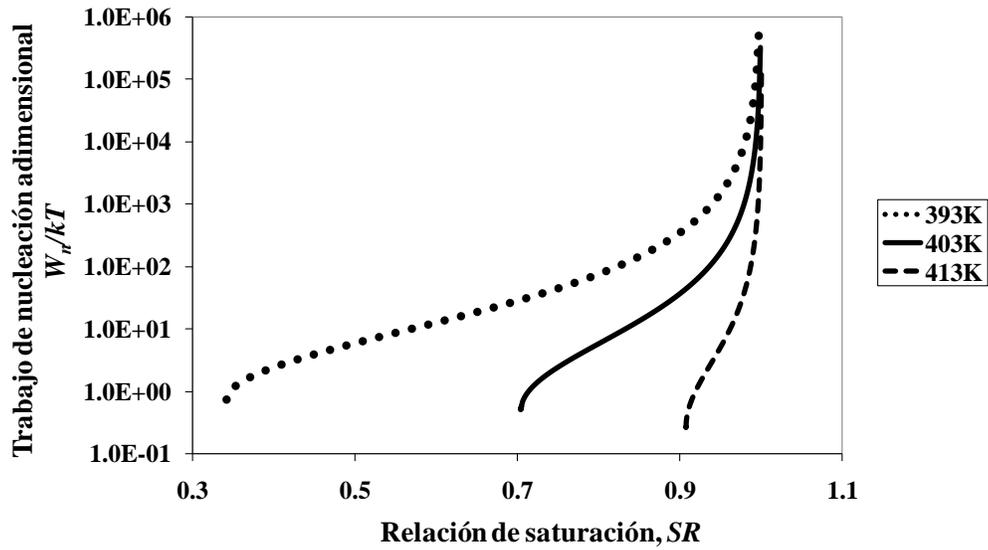


Fig. 18. Efecto de la temperatura sobre el trabajo de nucleación de burbujas a partir de n-butano líquido correspondientes a la Fig. 17

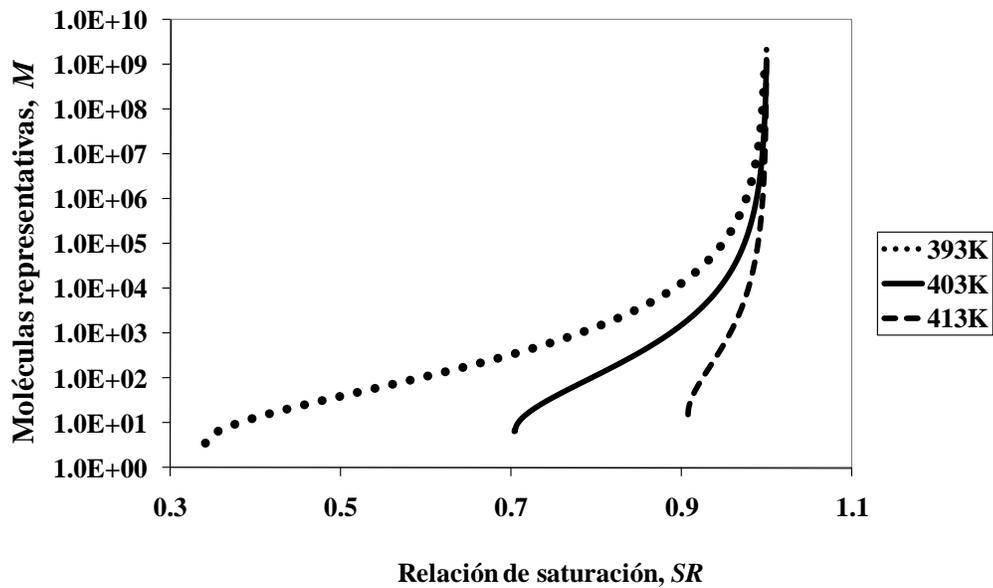


Fig. 19. Efecto de la temperatura sobre el número de moléculas en la nucleación de burbujas a partir de n-butano líquido correspondientes a la Fig. 17

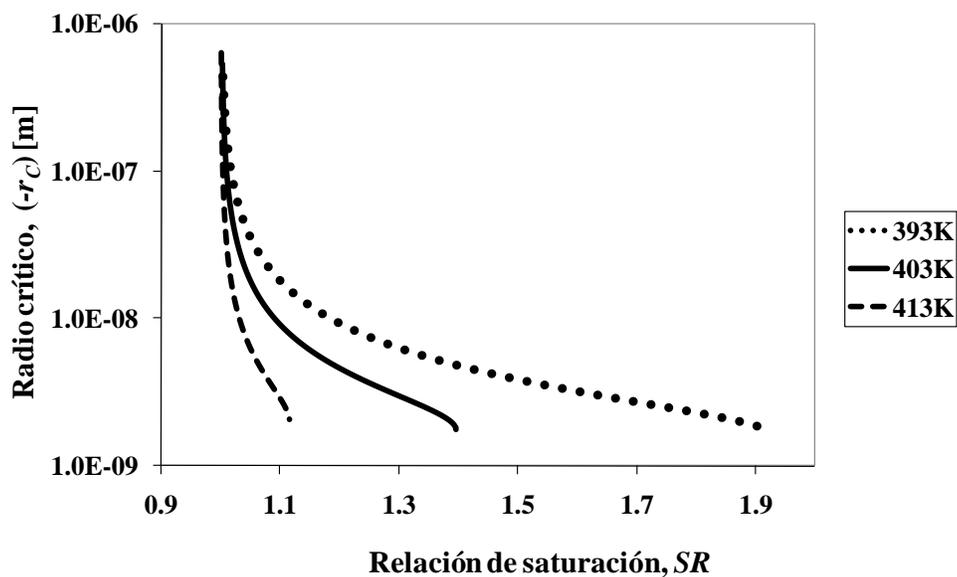


Fig. 20. Efecto de la temperatura sobre el radio crítico de “evaporación capilar” de burbujas a partir de n-butano líquido en función de la relación de saturación entre las condiciones binodales y espinodales de la fase gaseosa dispersa

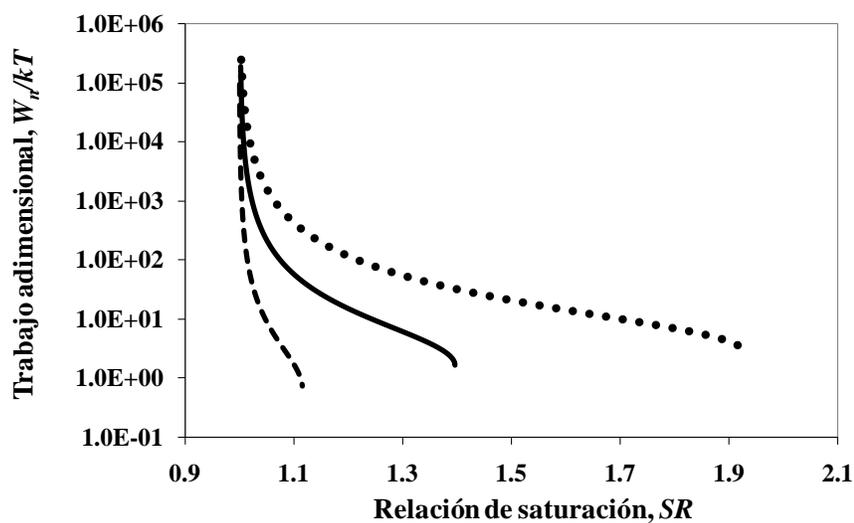


Fig. 21. Efecto de la temperatura sobre el trabajo de “evaporación capilar” de burbujas a partir de n-butano líquido correspondiente a la Fig. 20

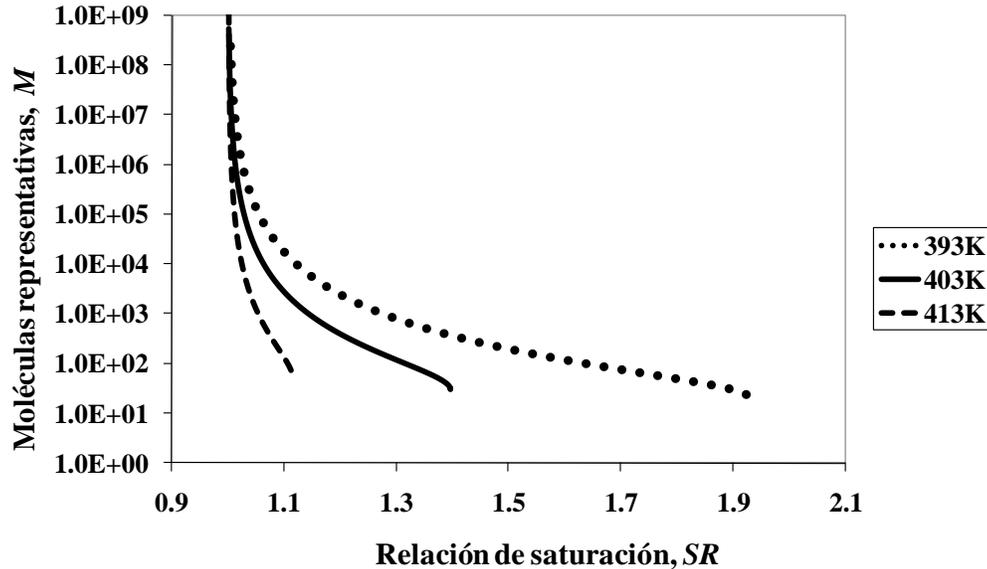


Fig. 22. Efecto de la temperatura sobre el número de moléculas representativas de “evaporación capilar” de burbujas a partir de n-butano líquido correspondiente a la Fig. 20

10.5. Nucleación de Hidratos de Gas Natural.

Los hidratos de gas son sólidos cristalinos compuestos de agua y pequeñas moléculas orgánicas de gas. Cuando estos cristales se forman a partir de componentes del gas natural, los sólidos cristalinos se conocen como hidratos de gas natural. Mientras que los compuestos inorgánicos llamados hidratos son compuestos iónicos, los hidratos de gas natural son compuestos no estequiométricos cuya composición depende de la temperatura y presión. Los hidratos de gas natural representan un problema potencial para la producción de gas natural dado que las acumulaciones de hidratos de gas natural pueden bloquear las líneas de transporte y los equipos.⁶⁰ Sin embargo, los hidratos de gas natural también representan una forma atractiva de almacenar grandes cantidades de gas.^{61 62} Además, se cree que vastas cantidades de hidrocarburos están atrapados en los depósitos de hidratos de gas natural, particularmente metano.⁶³ Para ser capaz de tratar con estas aplicaciones, es necesario estudiar los hidratos de gas desde diferentes puntos de vista, de los cuales la nucleación de los hidratos es de gran importancia.

10.5.1. Fuerza impulsora en la nucleación de Hidratos de Gas Natural.

En el caso de la nucleación de hidratos de gas natural, la expresión básica usualmente utilizada para la fuerza impulsora en una mezcla multicomponente es ^{46,64}

$$\Delta g = \sum_{i=1}^E N_{id} \Delta \mu_i \quad (105)$$

donde Δg es el grado de metaestabilidad de la fase homogénea original y $\Delta \mu_i$ es la fuerza impulsora como está definida por la ecuación (50). En el contexto de la denominada Teoría Revisada de Nucleación (TRN),^{6,12,26} la ecuación (105) puede concebirse como una fuerza impulsora global de la TRN, la cual puede escribirse en términos de la razón $2\sigma/r_c$ de la ecuación (98), insertando la ecuación (49) en la ecuación (105), es decir;

$$\Delta g = \frac{2\sigma}{r_c} \sum_{i=1}^E N_{id} v_{id} = \frac{2\sigma}{r_c} V_d \quad (106)$$

donde $V_d = \sum_{i=1}^E N_{id} v_{id}$. Así, si el postulado dado por la ecuación (98) se utiliza para eliminar la relación $2\sigma/r_c$ en la ecuación (106), entonces

$$\Delta g = \Pi V_d \quad (107)$$

la cual establece la conexión entre la fuerza impulsora global de la TRN y la fuerza impulsora de la TGN. De acuerdo con la ecuación (107), es posible derivar expresiones de la fuerza impulsora para la nucleación multicomponente de hidratos de gas a partir de la definición (96) o de la ecuación (105). En el siguiente tratamiento, las expresiones de la fuerza impulsora por la nucleación multicomponente obtenidas de la ecuación (105) se derivarán nuevamente, pero partiendo de la definición (96), para probar, de esta forma, el postulado dado por la ecuación (98). Primero, se rescribe la definición (96) como sigue:

$$\begin{aligned} \Pi V_d = & (P_d - P_l) V_d + RT \sum_{i=1}^{E-1} N_{id} \ln \left(\frac{f_{il}}{f_{id}} \right) + RT N_{wd} \ln \left(\frac{f_{wd}}{\hat{f}_{wd}^0} \right) \\ & - RT N_{wd} \ln \left(\frac{f_{wd}}{\hat{f}_{wd}^\beta} \right) - RT N_{wd} \ln \left(\frac{\hat{f}_{wd}^\beta}{\hat{f}_{wd}^0} \right) - RT N_{wd} \ln \left(\frac{\hat{f}_{wd}^0}{\hat{f}_{wd}} \right) \end{aligned} \quad (108)$$

en la cual se utilizó la definición (51) para sustituir los potenciales químicos por fugacidades. El subíndice w , asignado al último componente de la suma, denota al agua, los subíndices 0 y

β indican agua en estado líquido y agua en un estado hipotético, donde la cavidad de hidrato de gas esta vacía del compuesto gaseoso y \hat{f}_{ij} representa la fugacidad del compuesto i en una fase de un sólo componente, evaluada a la presión de la fase j . En la ecuación (108), la relación $f_{wl}/\hat{f}_{wd}^\beta$ de las fugacidades del agua está escrita en términos de cuatro relaciones separadas, las cuales consideran diferentes transiciones de fase del agua. El modelo de adsorción de van der Waals y Platteeuw^{65,66,67}

$$\ln\left(\frac{f_{wd}}{\hat{f}_{wd}^\beta}\right) = \sum_j \nu_j \ln\left(1 - \sum_k \xi_{jk}\right) \quad (109)$$

da la transición de fase desde el estado hipotético de cavidad vacía de agua al estado del hidrato de gas. En la ecuación anterior, ξ_{jk} es la fracción de ocupación del componente k en la cavidad j y ν_j indican el número de cavidades de tipo j . Por otra parte, la transición de fase entre el agua líquida y el estado hipotético de cavidad vacía, se determina de^{66,68}

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_{wd}^\beta}{\hat{f}_{wd}^0}\right) = \ln\left(\frac{\hat{f}_{wd}^\beta}{\hat{f}_{wd}^0}\right)^\# + \frac{(\tilde{V}_{wd}^\beta - \tilde{V}_{wd}^0)}{RT}(P_d - P^\#) \quad (110)$$

donde el volumen molar del agua \tilde{V}_{wd} , evaluado a la presión de la fase dispersa, es tratado como constante y el superíndice # indica un estado de referencia. Similarmente, la transición de fase del agua líquida evaluada a la presión de la fase metaestable al agua líquida evaluada a la presión de la fase dispersa puede calcularse de la siguiente ecuación

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_{wd}^0}{\hat{f}_{wl}^0}\right) = \frac{\tilde{V}_w^0}{RT}(P_d - P_l) \quad (111)$$

siempre y cuando el agua líquida no se evapore ni cristalice entre P_d y P_l . Las ecuaciones (109)-(111) transforman a la ecuación (108) en

$$\begin{aligned} \Pi V_d = & (P_d - P_l)V_d + RT \sum_{i=1}^{E-1} N_{id} \ln\left(\frac{f_{il}}{f_{id}}\right) + RT N_{wd} \ln\left(\frac{f_{wl}}{\hat{f}_{wd}^0}\right) \\ & - RT N_{wd} \sum_j \nu_j \ln\left(1 - \sum_k \xi_{jk}\right) - RT N_{wd} \left[\ln\left(\frac{\hat{f}_{wd}^\beta}{\hat{f}_{wd}^0}\right)^\# + \frac{(\tilde{V}_{wd}^\beta - \tilde{V}_{wd}^0)}{RT}(P_d - P^\#) \right] - N_{wd} \tilde{V}_w^0 (P_d - P_l) \end{aligned} \quad (112)$$

Para simplificar la ecuación anterior, se considera que la fuerza impulsora es cero sobre la curva binodal, donde la metaestabilidad desaparece por definición. Además, de acuerdo con la ecuación (61), un radio crítico infinito puede concebirse para una inclusión de la fase dispersa sobre la

curva binodal, lo cual significa que $P_d = P_l$ y $f_{id} = f_{il}$, de acuerdo con las ecuaciones (94) y (95).

De estas consideraciones, la ecuación (112) se reduce a la forma

$$0 = RTN_{wb} \ln\left(\frac{f_{wb}}{\hat{f}_{wb}^0}\right) - RTN_{wb} \sum_j \nu_j \ln\left(1 - \sum_k \xi_{jkb}\right) - RTN_{wb} \left[\ln\left(\frac{\hat{f}_{wd}^\beta}{\hat{f}_{wd}^0}\right)^\# + \frac{(\tilde{V}_{wb}^\beta - \tilde{V}_{wb}^0)}{RT} (P_b - P^\#) \right] \quad (113)$$

donde el subíndice b indica las propiedades de la fase dispersa sobre la curva binodal. La substracción de la ecuación (113) de la ecuación (112) produce

$$\begin{aligned} \Pi V_d = & (P_b - P_l) V_d + RT \sum_{i=1}^{E-1} N_{id} \ln\left(\frac{f_{il}}{f_{ib}}\right) + RT \sum_{i=1}^{E-1} N_{id} \ln\left(\frac{f_{ib}}{f_{id}}\right) + RTN_{wb} \ln\left(\frac{f_{wl} \hat{f}_{wb}^0}{f_{wb} \hat{f}_{wl}^0}\right) \\ & - RTN_{wb} \sum_j \nu_j \ln\left(\frac{1 - \sum_k \xi_{jk}}{1 - \sum_k \xi_{jkb}}\right) - N_{wb} \tilde{V}_w^0 (P_b - P_l) \end{aligned} \quad (114)$$

siempre y cuando $N_{wb} = N_{wd}$ y $P_b = P_d$. Similarmente, si el número de moles del componente i en la inclusión crítica de la fase dispersa se fija igual a la cantidad correspondiente sobre la curva binodal; es decir, si $N_{ib} = N_{id}$, entonces $\hat{f}_{id} = \hat{f}_{ib}$ y $\theta_{jk} = \theta_{jkb}$. De esta forma, la ecuación (114) se simplifica a

$$\Pi V_d = (P_b - P_l) V_d - N_{wb} \tilde{V}_w^0 (P_b - P_l) + RT \sum_{i=1}^{E-1} N_{ib} \ln\left(\frac{f_{il}}{f_{ib}}\right) + RTN_{wb} \ln\left(\frac{f_{wl} \hat{f}_{wb}^0}{f_{wb} \hat{f}_{wl}^0}\right) \quad (115)$$

Finalmente, suponiendo que la fracción molar del agua en la fase metaestable es muy cercana a la unidad; es decir, se supone que se comporta como una solución ideal, entonces $f_{wl} = \hat{f}_{wl}^0$ y $f_{wb} = \hat{f}_{wb}^0$, con lo cual la ecuación (115) se reduce a

$$\Pi V_d = (P_b - P_l) V_d - N_{wb} \tilde{V}_w^0 (P_b - P_l) + RT \sum_{i=1}^{E-1} N_{ib} \ln\left(\frac{f_{il}}{f_{ib}}\right) \quad (116)$$

la cual es la expresión de la fuerza impulsora sugerida por Christiansen y Sloan,⁶⁹ y es el punto de partida de la mayor parte de los trabajos sobre nucleación de hidratos de gas.

Por otra parte, considerando que el número de moléculas de agua y su estructura química determinan esencialmente el tamaño y las propiedades de la inclusión de hidrato, Anklam y Firoozabadi⁶⁴ desecharon las contribuciones a la fuerza impulsora debido al cambio de estado de los gases formadores de hidratos. Si estas consideraciones son tomadas en cuenta y se supone nuevamente una solución ideal, entonces la ecuación (114) se reduce a

$$\Pi V_d = (P_b - P_l) V_d - N_{wb} \tilde{V}_w^0 (P_b - P_l) - RT N_{wb} \sum_j \nu_j \ln \left(\frac{1 - \sum_k \xi_{jk}}{1 - \sum_k \xi_{jkb}} \right) \quad (117)$$

la cual es la expresión sugerida por estos autores para calcular la fuerza impulsora para la nucleación multicomponente de hidratos de gas. Las suposiciones involucradas en la derivación de las ecuaciones (116) y (117) coinciden en esencia con aquellas dadas en la derivación de estas ecuaciones comenzando con la ecuación (105).^{46,64} Estos resultados confirman el postulado dado por la ecuación (98) y, por lo tanto, cualquier expresión de la ecuación (98) puede usarse para determinar la fuerza impulsora de la nucleación multicomponente de hidratos de gas natural.

Además de estar expresadas en términos de las propiedades de los hidratos de gas, las ecuaciones (116) y (117) ofrecen la gran ventaja de permitir el cálculo directo de la fuerza impulsora para hidratos de gas multicomponentes. Por el contrario, el cálculo de la fuerza impulsora a través de cualquier expresión de la ecuación (98) requiere de un proceso iterativo, el cual consiste de encontrar las propiedades intensivas de la inclusión crítica usando, por ejemplo, el sistema de ecuaciones (58) y (59). No obstante, las ecuaciones (116) y (117) tienen la desventaja de requerir de las propiedades del hidrato sobre la curva binodal, donde las suposiciones involucradas en los cálculos pueden no coincidir con aquellas involucradas en la derivación de las ecuaciones (116) y (117). Además, el cálculo de los puntos incipientes de formación sobre la curva binodal pueden requerir de un proceso iterativo por si mismo. En este aspecto, las expresiones de la fuerza impulsora de la ecuación (98) ofrecen la ventaja de determinar la fuerza impulsora sin recurrir a tal punto incipiente de formación del hidrato; lo que es más, este equilibrio resulta ser un caso específico de la fuerza impulsora, como muestra la ecuación (61). Finalmente, se debe mencionar que los coeficientes de fugacidad son un atributo destacable de la ecuación (61), dado estos pueden ser utilizados en la predicción de cualquier equilibrio estable donde los hidratos multicomponentes de gas están involucrados.¹⁷ Por consiguiente, las suposiciones involucradas en el cálculo de los coeficientes de fugacidad pueden ser las únicas suposiciones necesarias para describir estados de equilibrio de nucleación o fases macroscópicas desarrolladas.

Para ilustrar los resultados anteriores, se determinará la fuerza impulsora para el hidrato de gas de estructura I (sI) a partir de una fase metaestable formada por metano, dióxido de carbono y agua. Los datos relevantes para los parámetros del hidrato están dados en la Tabla B.2 y para el metano,

dióxido de carbono y agua se presentan en la Tabla B.1. En los siguientes ejemplos, la composición de la inclusión crítica y la presión correspondiente son calculadas variando la presión de la fase metaestable, a temperatura y composición constantes desde la curva binodal hasta la curva espinodal de la fase homogénea original. Esta variación es nuevamente expresada en términos de la relación de saturación SR y los coeficientes de fugacidad de la fase metaestable se estiman utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK).³⁶ Aunque las propiedades intensivas de la inclusión crítica pueden obtenerse en principio, empleando el sistema de ecuaciones (56) y (57), este sistema de ecuaciones puede evitarse en el caso particular de los hidratos de gas, dado que la composición de la inclusión crítica puede obtenerse directamente de las fugacidades de la fase metaestable sin recurrir a un proceso iterativo. La conexión entre la composición de la inclusión crítica y las fugacidades de la fase metaestable está dada por

$$\xi_{kj} = \frac{C_{kj}f_{kl}}{1 + \sum_{i=1}^{FG} C_{ij}f_{il}} \quad (118)$$

donde C_{kj} denota la constante de adsorción de Langmuir para el gas formador de hidratos k en la cavidad j , siendo ξ_{kj} como la fracción de ocupación correspondiente. En la ecuación anterior, la suma es para todos los gases formadores de hidratos FG , excluyendo al agua. La evaluación de las constantes de adsorción de Langmuir se realiza a través de la integral⁷⁰

$$C_{kj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cvt}-a} \exp\left[-\frac{\varpi(r_g)}{kT}\right] r_g^2 dr_g \quad (119)$$

En esta expresión, k es la constante de Boltzmann, R_{cvt} es el radio de celda de la cavidad, a es el radio de núcleo esférico, r_g es la distancia de la molécula huésped desde el centro de la cavidad, $\varpi(r_g)$ es el potencial esférico de la celda, el cual se evalúa de

$$\varpi(r) = 2Z\varepsilon \left[\frac{\tau^{12}}{R_{cvt}^{11}r_g} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R_{cvt}} \delta^{11} \right) - \frac{\tau^6}{R_{cvt}^5 r_g} \left(\delta^4 + \frac{a}{R_{cvt}} \delta^5 \right) \right] \quad (120)$$

y

$$\delta^L = \frac{1}{L} \left[\left(1 - \frac{r_g}{R_{cvt}} - \frac{a}{R_{cvt}} \right)^{-L} - \left(1 + \frac{r_g}{R_{cvt}} - \frac{a}{R_{cvt}} \right)^{-L} \right] \quad (121)$$

donde ε y τ son los parámetros de Kihara correspondientes los cuales son tomados de Sloan.⁷⁰ En la ecuación (118), las fugacidades de la fase metaestable se determinan utilizando la relación $f_{id} = f_{ii} = \phi_{ii} z_{ii} P_I$, la cual es la ecuación (48) pero en términos de fugacidades y coeficientes de fugacidad. Las ocupaciones fraccionales ξ_{kj} de la ecuación (118), permiten el cálculo de la composición de la inclusión crítica vía las ecuaciones

$$n_k = \nu_1 \xi_{k1} + \nu_2 \xi_{k2} = \frac{x_{kd}}{x_{wd}} \quad (122)$$

y

$$x_{wd} = \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^{FG} n_k} \quad (123)$$

Una vez que la composición de la inclusión crítica es determinada, las ecuaciones (47) y (61) pueden combinarse para producir la expresión

$$\frac{P_d}{P_I} = \sum_{i=1}^E \frac{z_{ii} \phi_{ii}}{\phi_{id}} \quad (124)$$

la cual puede resolverse junto con la ecuación (52) para obtener la presión de la inclusión crítica. Finalmente, la fuerza impulsora se calcula utilizando la definición (89) y se expresa como Φ o como ΔP .

El cálculo de la fuerza impulsora a través de las ecuaciones (116) y (117) puede realizarse tomando las propiedades intensivas de la fase dispersa sobre la curva binodal calculadas del procedimiento anterior. En este trabajo, sin embargo, en lugar de las ecuaciones (116) y (117), la fuerza impulsora se determina utilizando la siguiente expresión:

$$\Pi = (P_b - P_I) \left(1 - x_{wb} \frac{\hat{V}_w^0}{\hat{V}_{db}} \right) + \frac{RT}{\hat{V}_{db}} \sum_{i=1}^{E-1} x_{ib} \ln \left(\frac{f_{il}}{f_{ib}} \right) + \frac{RT x_{wb}}{\hat{V}_{db}} \ln \left(\frac{f_{wl} \hat{f}_{wb}^0}{f_{wb} \hat{f}_{wl}^0} \right) \quad (125)$$

En esta expresión, el primer término del lado derecho corresponde a la contribución mecánica debido al cambio de estado del agua, mientras que el tercer término representa su contribución química. El segundo término corresponde a la contribución química a la fuerza impulsora debido al cambio de estado de los gases formadores. Esta ecuación proviene de dividir la ecuación (115) por el volumen de la inclusión crítica y de evitar la suposición de solución ideal de las ecuaciones (116) y (117). La ecuación (125) puede considerarse como una ecuación representativa de las expresiones de la fuerza impulsora que provienen de fijar las propiedades intensivas de la

inclusión crítica igual a los cantidades correspondientes sobre la curva binodal, por lo que es adecuada para una comparación numérica con Φ o con ΔP . En la ecuación (125), el volumen molar de la inclusión crítica se calcula de la expresión ⁶⁰

$$\tilde{V}_{db} = \frac{V_{celda} MW_{db} N_A}{M_w MW_w + \sum_j \sum_i \theta_{jib} \nu_i MW_j} \quad (126)$$

donde, V_{celda} es el volumen de la unidad de celda, N_A es la constante de Avogadro, M_w es el número de moléculas de agua por unidad de celda, MW_j es la masa molar del gas formador j , MW_w es la masa molar del agua y MW_{db} representa la masa molar de la inclusión crítica sobre la curva binodal, la cual se estima usando de la expresión

$$M_{db} = \frac{M_w MW_w + \sum_j \sum_i \theta_{jib} \nu_i M_j}{M_w + \sum_j \sum_i \theta_{jib} \nu_i} \quad (127)$$

mientras que el volumen molar del agua líquida \tilde{V}_w^0 , se estima de la correlación: ⁷¹

$$\ln(\tilde{V}_w^0) = -10.9241 + 2.5E - 4(T - 273.15) - 3.532E - 4[P_b - 0.101325] + 1.559E - 7(P_b - 0.101325)^2 \quad (128)$$

donde las unidades de temperatura y presión son K y MPa respectivamente.

La Fig. 23 muestra la presión de la fase dispersa correspondiente a la inclusión crítica del hidrato sI , la presión de la fase metaestable y la fuerza impulsora calculada de la ecuación (125). En esta figura, la fase metaestable es un vapor homogéneo cuya composición proviene del equilibrio bifásico entre el vapor y la solución acuosa, donde la presión es fijada igual a la presión de formación del hidrato sI a 278.15 K. En este problema de equilibrio entre dos fases, la composición en fracción molar es 0.4, 0.1, 0.5 para el metano, el dióxido de carbono y el agua, respectivamente. Una vez que las propiedades intensivas de la fase vapor son calculadas, la solución acuosa se desecha de los cálculos, de tal forma que la nucleación del hidrato de gas se determina a partir de un vapor homogéneo solitario. Como se observa en esta figura, la fuerza impulsora calculada con la ecuación (125) desaparece sobre la curva binodal; es decir, $SR=1$ y se incrementa en forma monótona hasta la curva espinodal. Similarmente, la presión crítica coincide con la presión de la fase metaestable sobre la curva binodal, lo cual significa que la fuerza impulsora calculada en la forma de ΔP desaparece sobre esta curva, de acuerdo a la ecuación (98). Si la fuerza impulsora ΔP se calcula de la Fig. 23 lejos de la curva binodal, se

encuentra que hay poca diferencia con respecto a la fuerza impulsora calculada con la ecuación (125). Este es un resultado sorprendente porque la ecuación (125) es una expresión que toma las condiciones binodales como estado de referencia para describir las propiedades de volumen de la inclusión crítica; es decir, la fuerza impulsora ΔP debería coincidir con la fuerza impulsora de la ecuación (125) solamente a bajas relaciones de saturación. Sin embargo, se ha mostrado que a menos que las propiedades intensivas de la fase dispersa varíen arbitrariamente para un estado termodinámico dado de la fase metaestable, diferentes métodos clásicos conducen a resultados similares lejos de las condiciones binodales.⁵⁶ Por lo tanto, las propiedades constantes de la unidad de celda del hidrato tomadas en los cálculos (radio de la cavidad, volumen de la unidad de celda del hidrato, etc.) pueden explicar la concordancia en las fuerzas impulsoras en la Fig. 23. Por ejemplo, estos valores fijos conducen a densidades molares casi constantes con una diferencia de 1.3% entre la curva espinodal y la binodal. Se ha sugerido que todas las propiedades del hidrato deben variar dependiendo del gas formador que ocupa las celdas, y por lo tanto deberían ser una función de la presión y temperatura.^{71,72}

La Fig. 24 muestra la contribución química de los gases formadores y las contribuciones mecánica y química del agua correspondiente a la fuerza impulsora de la ecuación (125), siendo esta última la más importante. Esta contribución es usualmente insignificante para la mayor parte de los casos considerados en la literatura, dado que es usualmente se supone que los hidratos se forman preferiblemente en la fase acuosa, donde la fracción molar del agua es cercana a la unidad debido a la baja solubilidad de los componentes del gas natural en el agua líquida. En este trabajo, sin embargo, la nucleación de hidratos de gas es determinada a partir de un vapor formado en su mayor parte por metano y dióxido de carbono, donde la fracción molar del agua es casi cero, por lo que, en este caso la contribución debido a la no idealidad de la solución juega un importante papel.

Las fracciones molares correspondientes a la Fig. 23 se muestran en la Fig. 25. En esta figura se observa que mientras que la concentración del agua permanece casi constante con una relación de saturación creciente, las concentraciones del dióxido de carbono y metano cambian continuamente. Este cambio, sin embargo, es diferente en cada caso porque la cantidad total de dióxido de carbono se reduce en el hidrato mientras la cantidad total de metano aumenta. Este

resultado representa el desplazamiento de dióxido de carbono dentro de las cavidades del hidrato por el metano. El fenómeno opuesto, el desplazamiento de metano por dióxido de carbono, ha sido sugerido como la idea básica para confinar dióxido de carbono en el océano.

En la Fig. 26, la fuerza impulsora es presentada pero en la forma de una relación entre la fuerza impulsora Φ y la presión de la fase metaestable a tres diferentes temperaturas. Como se observa en esta figura, entre menor es la temperatura, mayor es la fuerza impulsora para una relación de saturación, lo cual es un resultado lógico para un proceso de cristalización. Es importante resaltar que una disminución de 10 K conduce a un incremento de casi cuatro veces la fuerza impulsora. Este ejemplo ilustra la razón del por qué la formación de los hidratos de gas es una función que depende en gran medida de la temperatura.

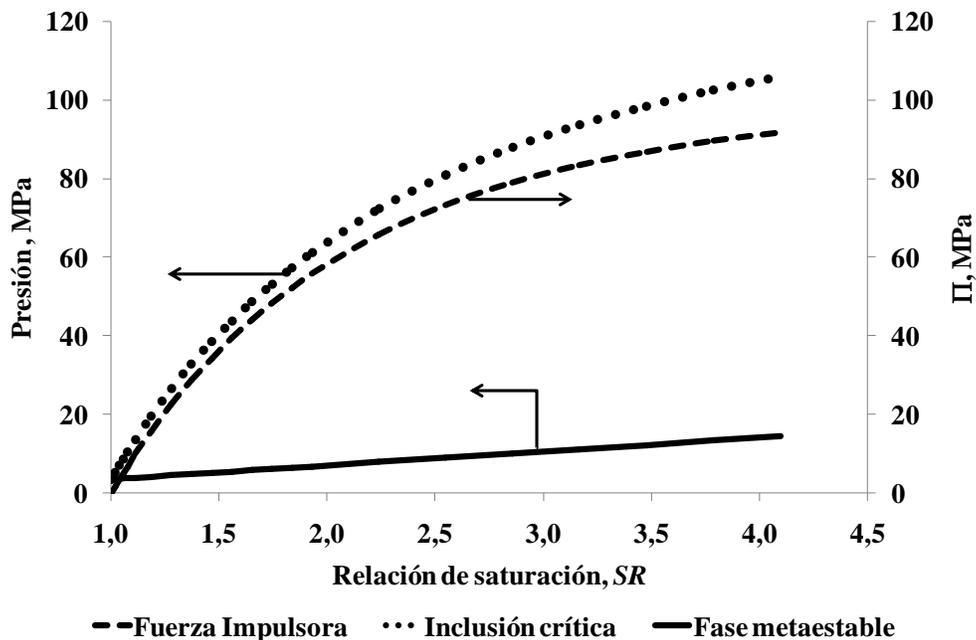


Fig. 23. Fuerza impulsora Π calculada con la ecuación (125) y presiones de la inclusión crítica y de la fase metaestable para la nucleación del hidrato de gas sI a partir de una fase gaseosa homogénea formada por metano, dióxido de carbono y agua a 278.15 K

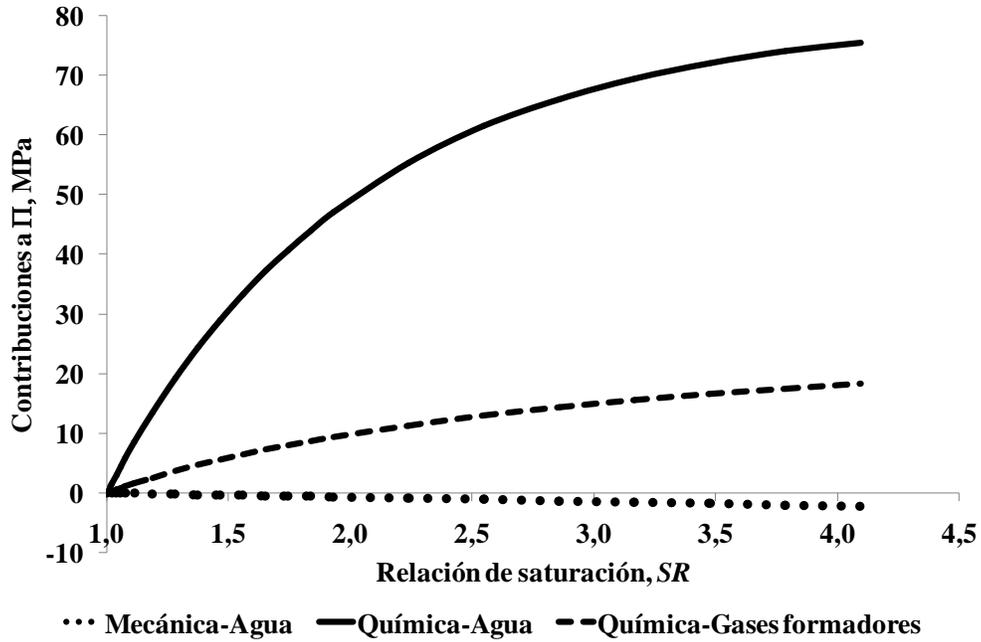


Fig. 24. Contribuciones a la fuerza impulsora Π calculada con la ecuación (125) correspondientes a la Fig. 23

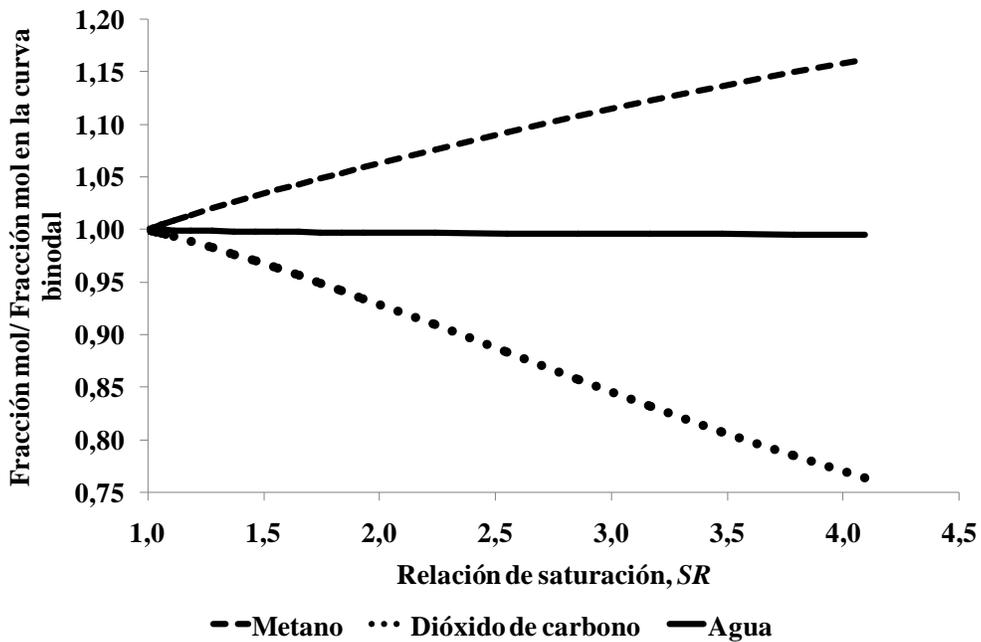


Fig. 25. Razón entre la fracción mol en la inclusión crítica y la fracción mol correspondiente en la curva binodal para la nucleación del hidrato de gas sI a partir de una fase gaseosa homogénea formada por metano, dióxido de carbono y agua a 278.15 K

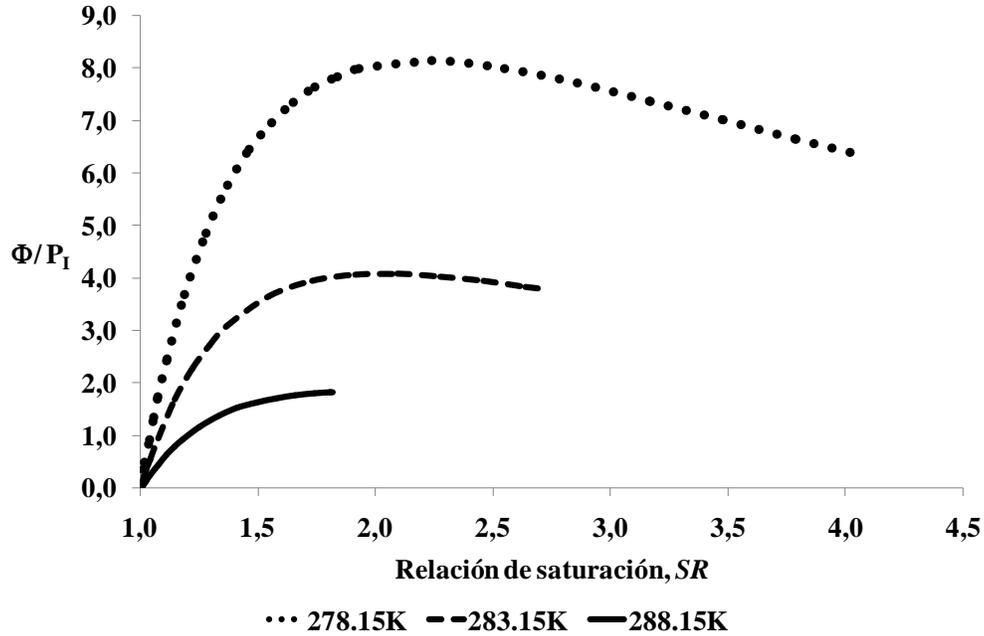


Fig. 26. Razón entre la fuerza impulsora Φ y la presión de la fase metaestable para la nucleación del hidrato de gas sI a partir de una fase gaseosa homogénea formada por metano, dióxido de carbono y agua a 278.15 K

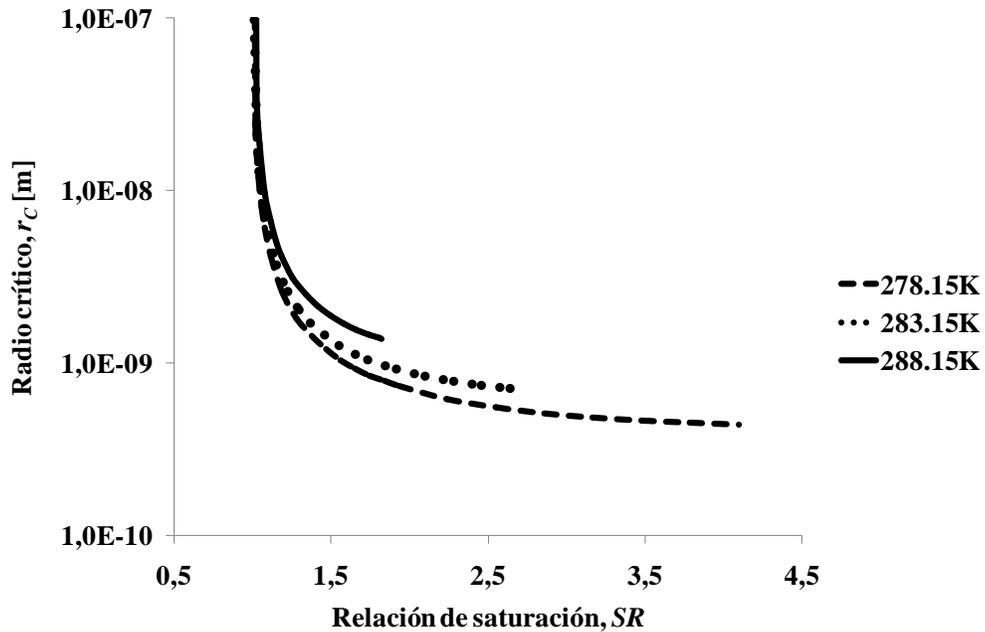


Fig. 27. Efecto de la temperatura sobre el radio crítico para la nucleación del hidrato de gas sI a partir de una fase gaseosa homogénea formada por metano, dióxido de carbono y agua a 278.15K

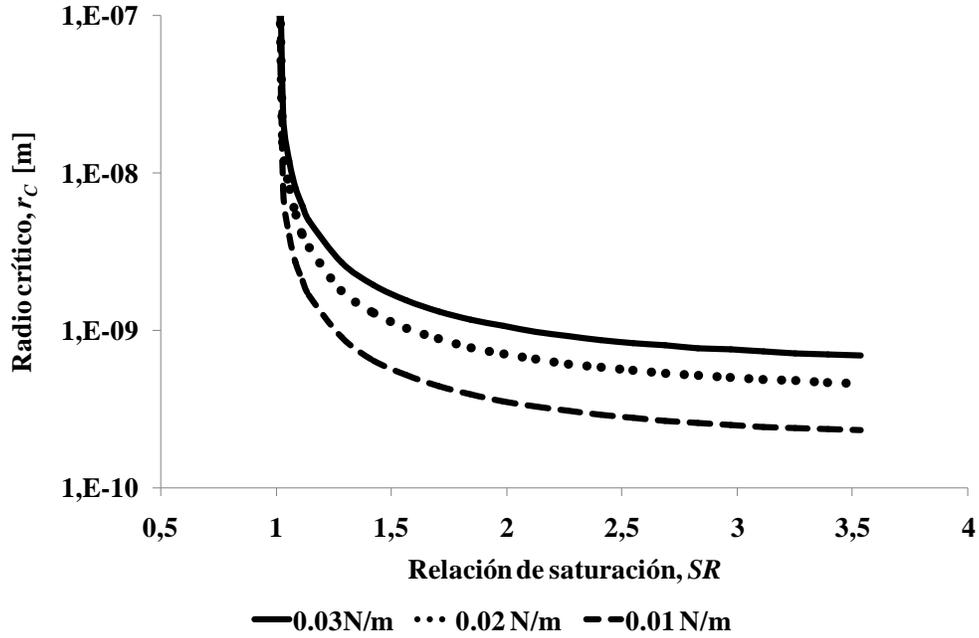


Fig. 28. Efecto de la tensión interfacial sobre el radio crítico para la nucleación del hidrato de gas SI a partir de una fase gaseosa homogénea formada por metano, dióxido de carbono y agua a 278.15K

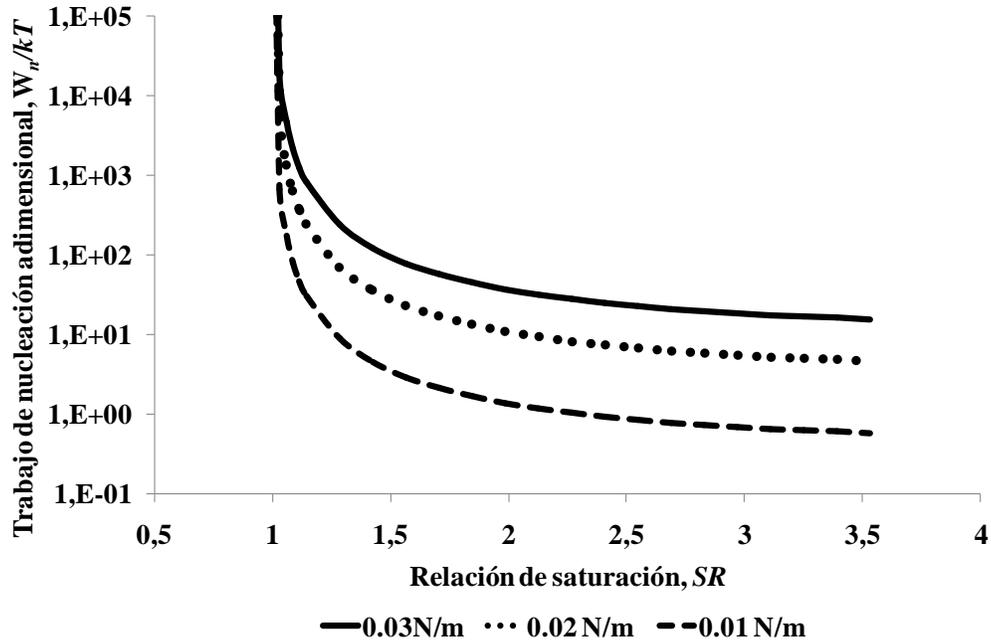


Fig. 29. Efecto de la tensión interfacial sobre el trabajo de nucleación del hidrato de gas SI a partir de una fase gaseosa homogénea formada por metano, dióxido de carbono y agua a 278.15K

La Fig. 27 muestra el trabajo de nucleación expresado en la forma de W_n/kT correspondiente a las isothermas de la Fig. 26. Como se puede observar para esta figura, mientras que W_n/kT es una función débil de la temperatura cerca de la curva binodal, el efecto de la temperatura se hace importante cuando la relación de saturación se aleja de las condiciones binodales. Por otra parte se tiene que el trabajo de nucleación disminuye pronunciadamente a bajas relaciones de saturación, independiente de la temperatura. La combinación de estos dos efectos puede explicar por qué la nucleación de hidratos de gas es tan sensible a bajos grados de metaestabilidad. Anklam y Firoozabadi ⁶⁴ sugieren que las grandes derivadas de W_n/kT con respecto al grado de metaestabilidad cerca de la curva binodal son responsables por la gran dispersión de los datos experimentales a bajas fuerzas impulsoras. Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre el trabajo de nucleación no fue tomado en cuenta en esta afirmación.

El radio crítico y el trabajo de nucleación se muestran en las Figs. 28 y 29 como función de la tensión interfacial. En estas figuras se observa que entre menor es la tensión interfacial, menor son el radio crítico y el trabajo de nucleación. Este resultado ilustra la razón del por qué el trabajo de nucleación está relacionado al trabajo requerido para forma área superficial dentro de la fase metaestable. Finalmente, de estas figuras, se puede confirmar numéricamente que la relación $2\gamma/r_c$ es fija para un estado termodinámico dado de la fase metaestable.

11. Conclusiones

La incorporación de los moles superficiales de exceso y la curvatura de la interface a las ecuaciones convencionales del equilibrio permitieron la determinación de estados de equilibrio para las transiciones de fase de primer orden, desde nucleación hasta la presencia de fases macroscópicas desarrolladas (incluyendo la capilaridad), utilizando el mismo marco teórico clásico. Estas expresiones generalizadas no sólo proveen la misma información que las ecuaciones convencionales del equilibrio, sino también proporcionan información sobre los estados de equilibrio donde los efectos interfaciales son importantes. Se mostró, además que las contribuciones interfaciales son importantes no sólo cuando inclusiones diminutas están presentes en el equilibrio, sino también cuando la relación entre el área interfacial y el tamaño del sistema es grande; es decir, cuando se tiene un gran número de inclusiones de la fase dispersa o en sistema pequeños. En este contexto, el uso de fugacidades permitió la caracterización de los

estados de equilibrio cuando que la presión es una variable independiente de la transición de fase específica; por ejemplo, gotas, burbujas e hidratos de gas.

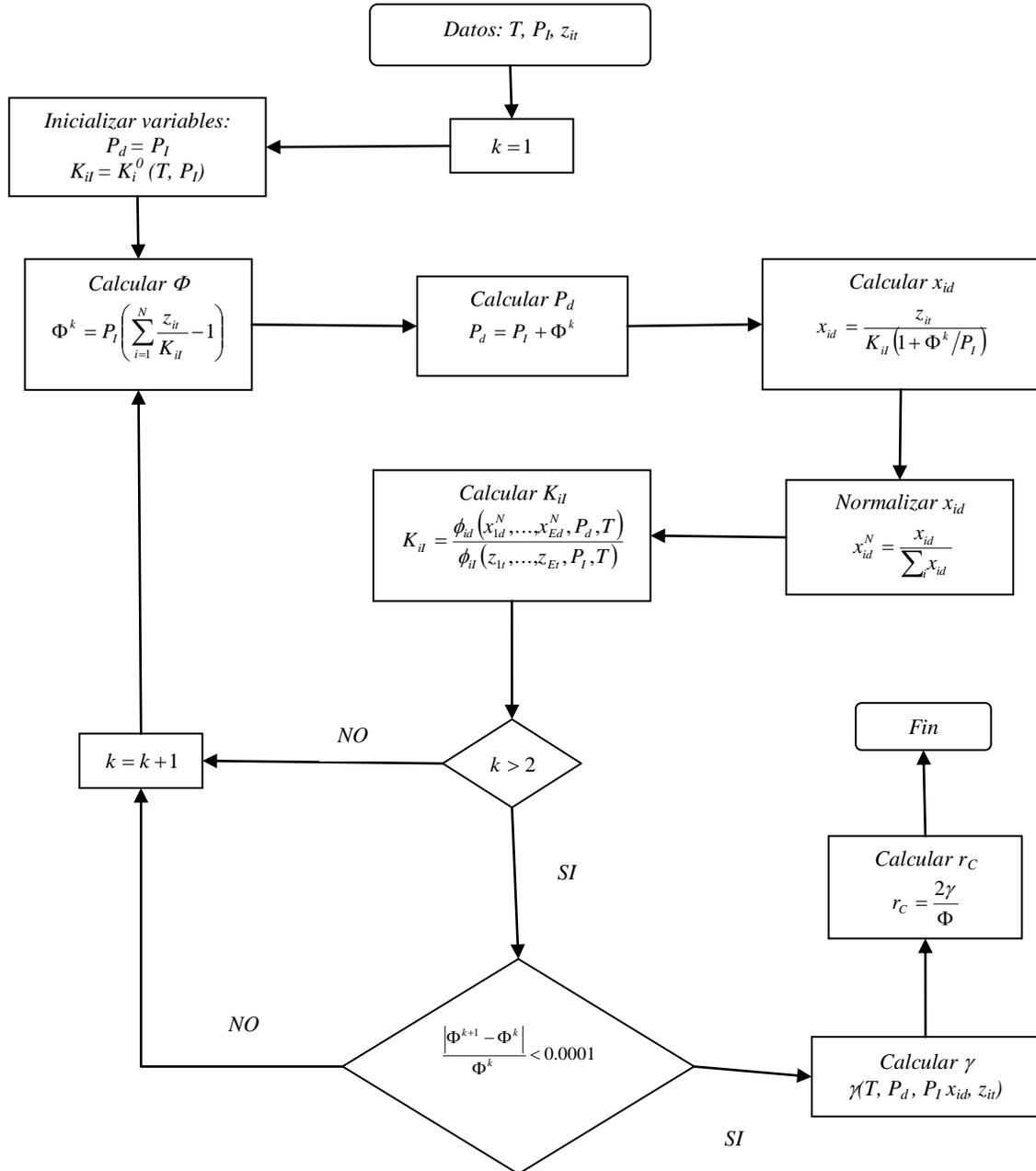
De lo anterior, la inclusión crítica del proceso de nucleación se describió a través de las mismas expresiones utilizadas para determinar los puntos incipientes de formación de una fase nueva sobre la curva binodal. Desde este punto de vista, se demostró que la determinación de la fuerza impulsora de la nucleación es posible sin la incorporación de información adicional o suposiciones diferentes de las utilizadas para la determinación del equilibrio estable sobre la curva binodal. En el caso particular de los hidratos de gas natural, sin embargo, el uso de la suposición de incompresibilidad y otras simplificaciones no dan lugar a grandes diferencias en la fuerza impulsora con respecto al caso general, al menos desde el punto de vista numérico. No así en el caso de la nucleación de burbujas y gotas, donde el uso de fugacidades mostró que las simplificaciones sobre la naturaleza de la fase metaestable son responsables, al menos en parte, de las inconsistencias teóricas del trabajo de nucleación clásico sobre la curva espinodal, atribuidas normalmente a las teorías clásicas como un todo. Además, se demostró que la relación entre la energía superficial específica y el radio crítico tiene un sólo valor para una fase metaestable dada, sin tener en cuenta la relación sugerida entre la energía superficial específica y las fases hipotéticas del sistema. La aplicación de este resultado a la nucleación de hidratos de gas natural, condujo a una conexión entre la expresión básica de la fuerza impulsora utilizada para la nucleación multicomponente de hidratos de gas y las expresiones de la fuerza impulsora de aplicación general. Esta conexión permitió la determinación de la fuerza impulsora para los hidratos de gas utilizando expresiones de diversas teorías clásicas de nucleación. De esta forma se demostró que las expresiones de la fuerza impulsora sugeridas por Anklam y Firoozabadi, y por Christiansen y Sloan para el caso la nucleación multicomponente de los hidratos de gas pueden obtenerse de las expresiones de la fuerza impulsora tanto de la teoría generalizada de la nucleación como de la teoría revisada de la nucleación.

Finalmente se demostró que, en el contexto de la termodinámica de Gibbs, los moles superficiales de exceso sólo pueden ser función de las propiedades intensivas de una fase hipotética de referencia única, entre las cuales destaca la incompresibilidad isotérmica, dado que la suposición de incompresibilidad es comúnmente utilizada en la descripción de un sistema donde una fase es condensada, por ejemplo: gotas y cristales.

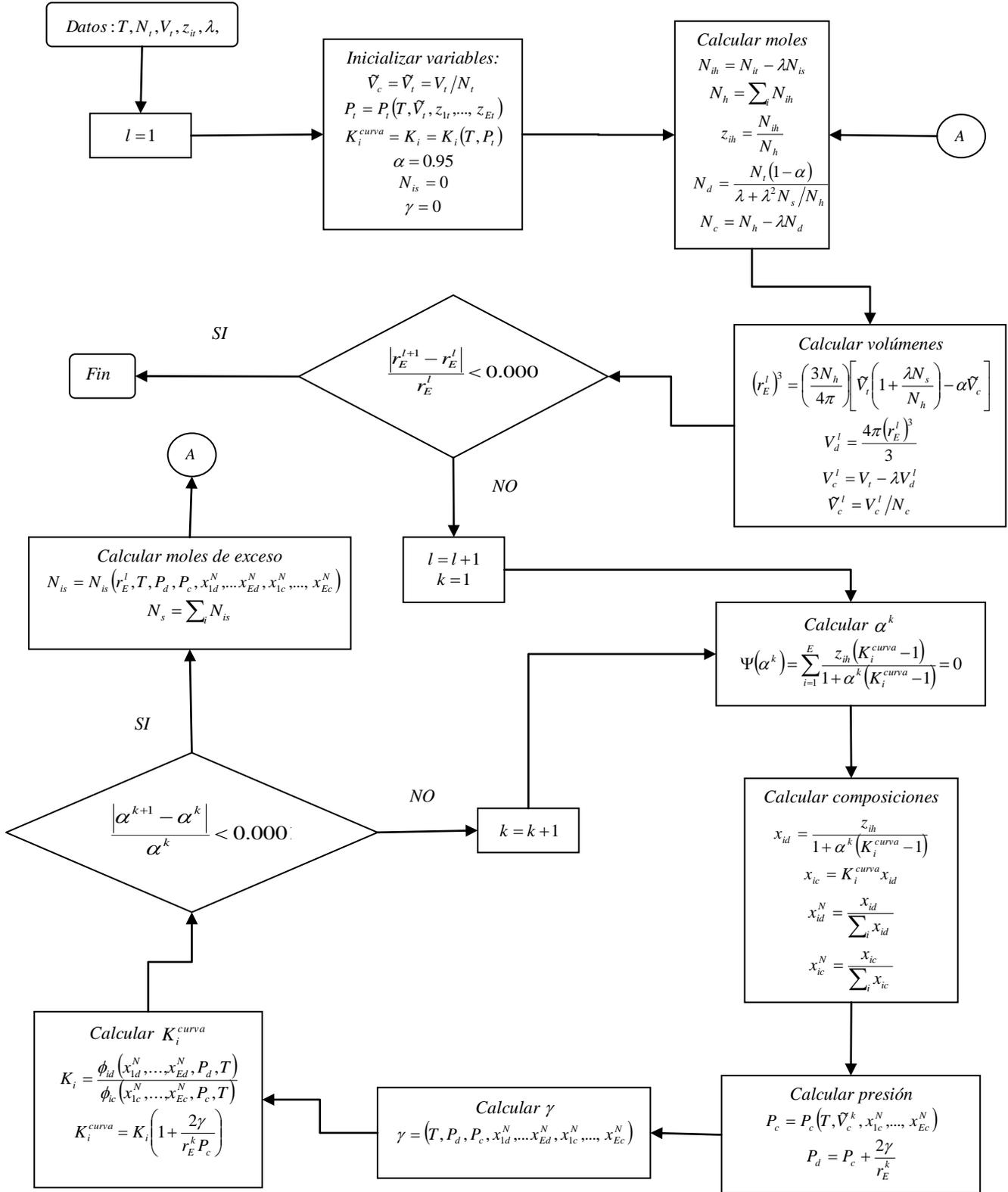
ANEXOS

A) Diagramas de flujo de cálculo

a) Radio crítico de nucleación, r_C



b) Radio de equilibrio, r_E



B) Propiedades

Tabla B.1. Parámetros de componentes puros para hidratos

| | Parámetros de interacción binaria (SRK) ⁶⁸ | | | Parámetros de Kihara ⁷⁰ | | |
|--------------------|---|--------------------|------|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| | Metano | Dióxido de carbono | Agua | ϵ/k , K | τ , m | a , m |
| Metano | 0 | 0.093 | 0.55 | 154.54 | 3.17×10^{-10} | 3.83×10^{-11} |
| Dióxido de carbono | 0.093 | 0 | 0.25 | 168.77 | 2.98×10^{-10} | 6.81×10^{-11} |
| Agua | 0.55 | 0.25 | 0 | n/d | n/d | n/d |

Tabla B.2. Geometría de celdas en la estructura I en cristales de hidrato⁷⁰

| cavidad | pequeña | grande |
|---|------------------------|------------------------|
| no. de cavidades /unidad de celda | 2 | 6 |
| Radio de cavidad promedio, m | 3.95×10^{-10} | 4.33×10^{-10} |
| Número de coordinación ^a | 20 | 24 |
| Volumen de la unidad de celda, m ³ | 1.73×10^{-27} | |
| no. de moléculas de agua/unidad de celda | 46 | |

^a número de oxígenos en la periferia de cada cavidad

Tabla B.3. Propiedades físicas de los componentes ³⁵

| | Temperatura, K | Presión, MPa | Factor acéntrico |
|---------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| Metano | 190.56 | 4.595 | 0.011 |
| Propano | 369.83 | 4.248 | 0.152 |
| n-butano | 425.12 | 3.796 | 0.200 |
| i-butano | 407.85 | 3.640 | 0.186 |
| Dióxido de carbono | 304.21 | 7.382 | 0.225 |
| Agua | 647.29 | 22.089 | 0.344 |

C) Ecuación de Euler

En este anexo se describe un procedimiento para obtener la forma integrada de las ecuaciones diferenciales totales de las relaciones fundamentales de la termodinámica. Por ejemplo, dada la ecuación

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^E \mu_{id} dN_{id} + \sum_{i=1}^E \mu_{ic} dN_{ic} + \sum_{i=1}^E \mu_{is} dN_{is} - P_c dV_c - P_d dV_d + \sigma dA + \chi dr \quad (5)$$

estamos interesados en su integración; es decir, dada la ecuación diferencial de la energía interna, estamos interesados en conocer cuál es la función correspondiente. En estos casos, el teorema matemático de Euler es de gran utilidad, dado que trata sobre las funciones homogéneas de variables extensivas e intensivas, como las encontradas en la termodinámica.

Sí una función f satisface la relación

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_{NV}) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_{NV}) \quad (C.1)$$

se dice que f es una función homogénea de grado n . El teorema de Euler establece que si f es una función homogénea de orden n , entonces

$$nf(x_1, x_2, \dots, x_{NV}) = \sum_{i=1}^{NV} x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i} \quad (C.2)$$

La utilidad del teorema anterior radica en que todas las variables termodinámicas extensivas son de orden 1 ($n=1$),²⁶ con respecto a otras variables extensivas, por lo tanto, la energía interna dada por la ecuación fundamental (5) satisface

$$U(\lambda S, \lambda N_{1d}, \dots, \lambda N_{Ed}, \lambda N_{1c}, \dots, \lambda N_{Ec}, \lambda N_{1s}, \dots, \lambda N_{Es}, \lambda V_d, \lambda V_c, \lambda A, r) = \lambda U(S, N_{1d}, \dots, N_{Ed}, N_{1c}, \dots, N_{Ec}, N_{1s}, \dots, N_{Es}, V_d, V_c, A, r) \quad (C.3)$$

donde físicamente λ puede interpretarse como λ sistemas idénticos con ángulo $d\varphi$ y radio de curvatura constante ($dr=0$). La ecuación anterior, permite escribir el teorema (C.2) en términos de la energía interna del sistema de la forma siguiente

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_d, V_c, A, r} + \sum_{i=1}^E N_{id} \left(\frac{\partial U}{\partial N_{id}} \right)_{S, N_{jd}, j \neq i, N_{ic}, N_{is}, V_d, V_c, A, r} + \sum_{i=1}^E N_{ic} \left(\frac{\partial U}{\partial N_{ic}} \right)_{S, N_{jc}, j \neq i, N_{id}, N_{is}, V_d, V_c, A, r} + \sum_{i=1}^E N_{is} \left(\frac{\partial U}{\partial N_{is}} \right)_{S, N_{js}, j \neq i, N_{id}, N_{ic}, V_d, V_c, A, r} + V_d \left(\frac{\partial U}{\partial V_d} \right)_{S, N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_c, A, r} + V_c \left(\frac{\partial U}{\partial V_c} \right)_{S, N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_d, A, r} + A \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_c, r} \quad (C.4)$$

Por otro lado, de la primera y segunda leyes de la termodinámica se tienen las siguientes relaciones, ecuación (5) ²⁶

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_d, V_c, A, r} = T \quad (C.5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_{id}}\right)_{S, N_{jd}, j \neq i, N_{ic}, N_{is}, V_d, V_c, A, r} \equiv \mu_{id} \quad (C.6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_{ic}}\right)_{S, N_{je}, j \neq i, N_{id}, N_{is}, V_d, V_c, A, r} \equiv \mu_{ic} \quad (C.7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_{is}}\right)_{S, N_{js}, j \neq i, N_{id}, N_{ic}, V_d, V_c, A, r} \equiv \mu_{is} \quad (C.8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_d}\right)_{S, N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_c, A, r} = -P_d \quad (C.9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_c}\right)_{S, N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_d, A, r} = -P_c \quad (C.10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S, N_{id}, N_{ic}, N_{is}, V_c, r} \equiv \sigma \quad (C.11)$$

con las cuales, la ecuación (C.4) se transforma en

$$U = ST + \sum_{i=1}^E N_{id} \mu_{id} + \sum_{i=1}^E N_{ic} \mu_{ic} + \sum_{i=1}^E N_{is} \mu_{is} - V_d P_d - V_c P_c + A \sigma \quad (6)$$

la cual es la Ecuación de Euler para un sistema heterogéneo constituido por una fase dispersa en una fase continua.

Finalmente, es importante recordar que las definiciones del potencial químico del componente i (C.6) a la (C.8) y de la energía superficial específica (C.11) no son únicas, estas propiedades pueden definirse también en términos de otros potenciales termodinámicos de la siguiente forma: ^{26,29,73,74}

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S, P, N_j, j \neq i} \quad (C.12)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,P,N_j, j \neq i} \quad (\text{C.13})$$

donde H es la entalpía. Las definiciones anteriores muestran que el potencial químico del componente i y la energía superficial específica son propiedades intensivas del sistema, cuyo valor no depende del potencial termodinámico utilizado. Por consiguiente, en general, no es necesario especificar el potencial termodinámico a partir del cual dichas propiedades intensivas están definidas; el potencial termodinámico queda especificado una vez que se establecen las condiciones del sistema.

D) Derivadas parciales del potencial químico

Para expresar la isoterma de adsorción de Gibbs en términos de las propiedades intensivas de las fases hipotéticas, es necesario contar con expresiones de las derivadas parciales del potencial químico del componente i con respecto al volumen y el número de moles correspondientes. En el primer caso, es conveniente iniciar con la relación de Maxwell:²⁶

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, N_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j, j \neq i} \quad (\text{D.1})$$

y la regla cíclica de derivación

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j, j \neq i} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N_i} \left(\frac{\partial N_i}{\partial V}\right)_{T, P, N_j, j \neq i} = -1 \quad (\text{D.2})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j, j \neq i} = -v_i / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N_i} \quad (\text{D.3})$$

Donde v_i es el volumen molar parcial del componente i , el cual se define como

$$v_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j, j \neq i} \quad (\text{D.4})$$

Finalmente, la combinación de la ecuación (D.3) en la ecuación (D.1) produce la ecuación (32)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, N_i} = v_i / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N_i} \quad (32)$$

Por otra parte, para obtener la derivada parcial del potencial químico del componente i con respecto al número de moles, en términos de variables experimentalmente controlables, primero es necesario establecer la diferencial total correspondiente; es decir, si a temperatura constante tenemos la siguiente funcionalidad

$$\mu_i = \mu_i(P, N_1, \dots, N_E) \quad (\text{D.5})$$

entonces, la diferencial total es

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{N_j} dP + \sum_{j=1}^E \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{P, N_l, l \neq j} dN_j \quad (\text{D.6})$$

Si la ecuación anterior se divide por la diferencial del número de moles k , y el volumen así como el número de moles restantes se mantiene constantes, entonces la ecuación anterior se transforma en

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{V, N_j, j \neq k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{N_j} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k}\right)_{V, N_j, j \neq k} + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{P, N_j, j \neq k} \quad (\text{D.7})$$

Utilizando la ecuación (D.3) y la relación de Maxwell ²⁶

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, N_j} = v_i \quad (\text{D.8})$$

entonces se tiene que la ecuación (D.7), se simplifica a

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{V, N_j, i \neq k} = -v_i v_k / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N} + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{P, N_j, j \neq k} \quad (33)$$

Ahora bien, si en lugar el número de moles, se utilizan las fracciones molares como fracciones independientes del potencial químico del compuesto i , entonces, a presión y temperatura constantes se tiene la siguiente funcionalidad

$$\mu_i = \mu_i(x_1, \dots, x_{E-1}) \quad (\text{D.9})$$

a partir de la cual, se tiene entonces que

$$d\mu_i = \sum_{l=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l}\right)_{P, x_j, j \neq l} dx_l \quad (\text{D.10})$$

Nuevamente. si la ecuación anterior se divide por la diferencial del número de moles k , y la presión así como el número de moles restantes se mantiene constantes, entonces la ecuación anterior se transforma en

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{P, N_j, j \neq k} = \sum_{l=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l}\right)_{P, x_j, j \neq l} \left(\frac{\partial x_l}{\partial N_k}\right)_{P, N_j, j \neq k} \quad (\text{D.11})$$

la cual se transforma, finalmente en

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{P, N_j, i \neq k} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^{E-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_l}\right)_{P, x_j, j \neq l} (\delta_{kl} - x_l) \quad (34)$$

E) Contribuciones más importantes y trabajo futuro

A pesar de una exhaustiva discusión por mucho tiempo sobre el fenómeno de nucleación y su descripción matemática, aún se encuentran afirmaciones contradictorias en la literatura, en el contexto de las teorías clásicas de nucleación. La existencia de tales discrepancias está relacionada, por una parte, con la falta de oportunidades de estudiar directamente al fenómeno de nucleación en experimentos y, por otra parte, con la ausencia de una teoría molecular satisfactoria en todos los aspectos. De aquí que un gran número de expresiones y procedimientos están disponibles para caracterizar el fenómeno de nucleación desde el punto de vista de la termodinámica clásica, dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas y de las suposiciones sobre las relaciones entre las propiedades superficiales y las propiedades de volumen del sistema. Así, en el caso de los hidratos de gas natural, se tienen expresiones particulares para determinar la denominada fuerza impulsora, las cuales no era claro como se relacionaban con las teorías de nucleación de aplicación general. En este trabajo se demostró que la relación $2\sigma/r_c$ es una cantidad única para una fase metaestable dada e independiente de la forma en la cual se determina la energía superficial específica. En consecuencia, se convirtió en la conexión entre los diferentes planteamientos clásicos sobre la nucleación. Una posible consecuencia de que la relación $2\sigma/r_c$ sea solamente dependiente de las propiedades intensivas de la fase metaestable original, radica en que la energía superficial específica se transforma además en un factor de escala; es decir, sería posible plantear una expresión para determinar la energía superficial específica que satisfaga, no solamente los datos experimentales sobre interfaces planas, sino también, que satisfaga el requerimiento teórico de $W_n/kT = 0$ sobre la curva espinodal.

Los desarrollos teóricos para caracterizar el proceso de nucleación comúnmente han involucrado suposiciones sobre las propiedades intensivas de las fases; por ejemplo, la incompresibilidad de las fases condensadas. Esta y otras suposiciones son, ciertamente, justificables en la presencia de fases como líquidos o hidratos de gas natural. Sin embargo, el hecho de que se recurra a dichas simplificaciones para describir los estados de equilibrio inestables de nucleación, cuando no se requieren para describir los estados de equilibrio estables, da la apariencia de estados y procesos del sistema independientes entre sí, lo cual no corresponde con la física del proceso de formación de una fase nueva. Desde este punto de vista, el hecho de que el estado termodinámico de la

inclusión crítica haya sido caracterizado en este trabajo utilizando las mismas suposiciones y expresiones que aquellas utilizadas para describir los estados de equilibrio sobre la curva binodal, sintoniza la física del problema con su descripción matemática, y además divide el problema en dos problemas independientes: (1) la determinación de métodos apropiados para calcular las propiedades intensivas de las fases involucradas, independiente de la etapa de formación de la nueva fase que se desea describir, y (2) la descripción de la transición de fase como un todo, sin importar la naturaleza de las fases involucradas en la transición. En este punto, es importante recordar que la termodinámica clásica es una disciplina cuyas relaciones fundamentales son independientes de la naturaleza molecular del sistema. Por otra parte, además de las suposiciones concernientes con la naturaleza de las fases, una suposición recurrente relacionada con el tipo de proceso de nucleación es la de proceso isotérmico. Sin embargo, como se mostró en este trabajo, las propiedades de la inclusión crítica son fuertemente dependientes de la temperatura, particularmente lejos de la curva binodal, por lo que sería conveniente extender los resultados obtenidos al caso de procesos de nucleación no isotérmicos

En ciertos trabajos sobre teorías clásicas de nucleación, se ha argumentado que el tratamiento de Gibbs y en particular la isoterma de adsorción de Gibbs, son adecuados para describir sistemas en equilibrio restringiendo la funcionalidad de la energía superficial específica a una sola fase, de aquí que se hayan propuesto modificaciones a la isoterma de adsorción de Gibbs para describir sistemas fuera de equilibrio suponiendo que la energía superficial específica es función de ambas fases.^{14,22-24} En este trabajo, no se argumentó, se demostró que tales condiciones deben satisfacerse en el método de Gibbs, por lo que sería importante establecer si las expresiones para calcular el número de moles superficiales de exceso propuestas en el presente estudio son adecuadas para reproducir resultados experimentales de estados de equilibrio estables de sistemas donde las contribuciones interfaciales a la energía del sistema son importantes; por ejemplo, las emulsiones de agua e hidrocarburos y sistemas con compuestos tensoactivos en general. Ante la dificultad de contar con experimentos suficientes en calidad y cantidad, alternativamente se podrían comparar los modelos propuestos en este trabajo contra modelos no clásicos, tanto para estados estables en equilibrio como inestables de nucleación. Esta comparación ha sido realizada ya para varios métodos clásicos,^{14,22-24,59,75,76} encontrándose resultados no concluyentes en cuanto a la capacidad de los métodos clásicos de reproducir los resultados de métodos rigurosos, ya sea mesoscópicos o microscópicos.

Finalmente, se debe mencionar que la descripción de estados de equilibrio inestables de nucleación y estables de sistemas con y sin compuestos tensoactivos, fue posible utilizando como base los métodos y expresiones utilizadas en simuladores comerciales de yacimientos, de procesos y de transporte, por lo que la incorporación de los métodos y expresiones propuestas en este trabajo a estos simuladores no debe representar un esfuerzo considerable desde el punto de vista computacional.

F) Divulgación de resultados

La divulgación de los resultados expuestos en este trabajo son los siguientes:

1. Artículo: “Driving force in first-order phase transitions and its application to gas hydrate nucleation from a single phase” AICHE Journal, September 55,9 (2009); 2433-2447
2. Artículo: “Modified Rachford-Rice equations including interfacial contributions and their application to the nucleation process” AICHE Journal, publicado en línea el 17 de noviembre de 2009
3. Lectura: “Work of multicomponent gas hydrate nucleation: Comparison of classical approaches”. Presentada en 18th International Congress of Chemical and Process Engineering. ChISA 2008, agosto 24-28, 2008, Praga, República Checa.
4. Cartel: “Trabajo clásico en la nucleación multicomponente de hidratos de gas natural”. Presentado en el XXIII Congreso Nacional de Termodinámica. Septiembre 8-12,2008, Ecatepec Edo. Mex. México

Notación

| | | |
|----------------|---|---|
| A | = | área superficial de las inclusiones, m ² |
| a | = | radio del centro esférico del gas formador en una fase hidrato, m |
| C_{kj} | = | constante de adsorción de Langmuir para el gas formador k en la cavidad j , MPa ⁻¹ |
| E | = | número total de componentes en el sistema |
| F | = | energía libre de Helmholtz, J |
| \tilde{F} | = | energía libre molar de Helmholtz |
| FG | = | número de gases formadores del hidrato |
| f_{ij} | = | fugacidad del componente i en la fase j , MPa |
| \hat{f}_{ij} | = | fugacidad del componente i en una fase de un componente a la presión de la fase j , MPa |
| G | = | energía libre de Gibbs, J |
| K_i | = | coeficiente de equilibrio del componente i sobre interfaces planas |
| K_i^{curva} | = | coeficiente de equilibrio del componente i sobre interfaces curvas |
| k | = | constante de Boltzmann, 1.380658×10^{-23} J/K |
| M | = | número de moléculas en la fase dispersa |
| MW | = | masa molar |
| N | = | número de moles |
| N_A | = | constante de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol |
| P | = | presión, MPa |
| P_c | = | presión crítica, MPa |
| R | = | constante de los gases, 8.314 J/mol K |
| R_{cvt} | = | radio de celda de la cavidad en el hidrato, m |
| R_o | = | radio de una esfera matemática en la ecuación (1), m |
| r | = | ubicación de la superficie divisoria o radio de la inclusión, m |
| r_c | = | radio crítico de la fase dispersa, m |

| | | |
|-------------|---|--|
| r_E | = | radio de equilibrio de la fase dispersa, m |
| r_g | = | distancia de la molécula huésped desde el centro de la cavidad en el hidrato, m |
| S | = | entropía, J/K |
| SR | = | relación de saturación |
| T | = | temperatura, K |
| T_c | = | temperatura crítica, K |
| U | = | energía interna, J |
| V | = | volumen, m ³ |
| \tilde{V} | = | volumen molar, m ³ /mol |
| V_{celda} | = | volumen de una unidad de celda del hidrato, m ³ |
| W | = | trabajo requerido para formar una inclusión de la fase dispersa en equilibrio, J |
| W_n | = | trabajo de nucleación, J |
| x_{ij} | = | fracción molar del componente i en la fase j |
| Z | = | número de coordinación de la cavidad en una unidad de celda del hidrato |
| z_{ih} | = | fracción molar del componente i en el sistema hipotético |
| z_{it} | = | fracción molar del componente i en el sistema/fase metaestable |

Letras griegas

| | | |
|---------------|---|--|
| α | = | fracción de fase hipotética molar de la fase continua |
| β | = | fracción de fase hipotética molar de la fase dispersa |
| χ | = | energía de deformación de la interfase específica, N |
| Δ | = | cambio de una función de estado entre dos estados termodinámicos |
| Δg | = | fuerza impulsora de RNT, J |
| $\Delta\mu_i$ | = | fuerza impulsora de RNT, J/mol |
| ΔP | = | sobrepresión de la fuerza impulsora, MPa |

| | | |
|---------------------|---|--|
| δ | = | presión adimensional |
| δ_{kl} | = | función delta de Kronecker |
| ε, τ | = | parámetros de Kihara |
| Φ | = | fuerza impulsora generalizada, MPa |
| ϕ_{ij} | = | coeficiente de fugacidad del componente i en la fase j |
| γ | = | energía superficial específica sobre superficies planas, N/m |
| η | = | contribuciones interfaciales a la energía libre definidas en la ecuación (1), N |
| φ | = | ángulo de la región cónica de la esfera matemática con radio R_{sph} , rad |
| λ | = | número de inclusiones en el sistema |
| μ_{ij} | = | potencial químico del componente i en la fase j , J/mol |
| v_{ij} | = | volumen molar parcial del componente i en la fase j , m ³ /mol |
| Π | = | fuerza impulsora de GNT, MPa |
| π | = | 3.14159265... |
| Θ | = | parachor |
| θ_i | = | parachor del componente i |
| ξ_{jk} | = | fracción de ocupación del componente k en la cavidad j en las celdas del hidrato |
| ρ | = | densidad molar, mol/m ³ |
| σ | = | energía superficial específica par interfaces curvas, N/m |
| ν_j | = | número de cavidades j en una unidad de celda del hidrato |
| Ω | = | Gran energía libre, J |
| ω | = | factor acéntrico |
| $\varpi(r_g)$ | = | potencial esférico de la celda, J |
| Ψ | = | ecuación (69) |
| ζ_{ik} | = | coeficiente de interacción binaria simétrico ecuación (101) |

Superíndices

| | | |
|---------|---|---|
| bv | = | vapor a condiciones binodales (vapor saturado) |
| bl | = | líquido a condiciones binodales (líquido saturado) |
| β | = | hipotética red cristalina vacía en la unidad de celda del hidrato |
| 0 | = | agua líquida |
| $\#$ | = | estado de referencia |
| $*$ | = | propiedades del sistema real lejos de la región interfacial |

Subíndices

| | | |
|--------|---|---|
| b | = | propiedades de las fases dispersa y continua sobre la curva binodal |
| c | = | fase continua |
| d | = | fase dispersa |
| h | = | propiedades del sistema hipotético |
| I | = | fase metaestable |
| i, k | = | componentes i y k |
| s | = | cantidades superficiales en exceso |
| t | = | propiedad total del sistema/fase metaestable |
| w | = | agua |

Referencias

- ¹ Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- ² Gibbs JW. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*; The Scientific Papers of J. Williard Gibbs. Woodbridge U.S.A.: OX BOW PRESS, 1993:55-353
- ³ Ward CA, Tikuisis P, Venter RD. *Stability of bubbles in a closed volume of liquid-gas solution*. J. Appl. Phys. 1982; **53**: 6076-6084
- ⁴ Ward CA, Levart E. *Conditions for stability of bubble nuclei in solid surfaces contacting a liquid-gas solution*. J. Appl. Phys. 1984; **56**: 491-500
- ⁵ Marcelo Lago M, Martin R, Araujo M. *Liquid-vapor isotherm in a closed single-component system with curved interfaces*. J. Colloid Interface Sci. 2003; **267**: 429-444
- ⁶ Wilemski G. *Revised classical binary nucleation theory for aqueous alcohol and acetone vapor*. J.Chem.Phys. 1987; **91**: 2492-2498
- ⁷ Reguera D, Reiss HJ. *Nucleation in confined ideal binary mixtures: The Renninger-Wilemski problem revisited*. J. Chem. Phys. 2003; **119**: 1533-1546
- ⁸ Renninger RG, Hiller FC, and Bone RC. *Comment on "Self-nucleation in the sulfuric acid-water system"*. J. Chem. Phys. 1981; **75**: 1584-1585
- ⁹ Wilemski G. *Composition of the critical nucleus in multicomponent vapor nucleation*. J. Chem. Phys. 1984; **80**: 1370-1372
- ¹⁰ Wilemski G. *Some issues of thermodynamic consistency in binary nucleation theory*. J.Chem.Phys. 1988; **88**: 5134-5136
- ¹¹ Doyle GJ. *Self-nucleation in the sulfuric acid-water system*. J. Chem. Phys. 1961; **35**: 795-799
- ¹² Laaksonen A, McGraw R, Vehkamäki H. *Liquid-drop formalism and free energy surfaces in binary homogeneous nucleation theory*. J. Chem. Phys. 1999; **111**: 2019-2027
- ¹³ Schmelzer JWP, Baidakov VG. *On the different possibilities of a thermodynamically consistent determination of the work of critical cluster formation in nucleation theory*. J. Chem. Phys. 2003; **119**: 10759-10763
- ¹⁴ Schmelzer JWP, Boltachev GSh, Baidakov VG. *Classical and generalized Gibbs' approach and the work of critical cluster formation in nucleation theory*. J. Chem. Phys. 2006; **124**: 194503(1)-(18)

-
- ¹⁵ Bausa J, Marquardt W. *Quick and reliable phase stability test in VLLE flash calculations by homotopy continuation*. Computers. Chem. Engng. 2000; **24**: 2447-2456
- ¹⁶ Nichita DV, Gomez S, Luna E. *Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method*. Computer Chem. Engng. 2002; **26**: 1703-1724
- ¹⁷ Ballard AL, Sloan Jr. ED. *The next generation of hydrate prediction. Part III. Gibbs energy minimization formalism*. Fluid Phase Equilibria. 2004; **218**: 15-31
- ¹⁸ Mitrovic J. *On the equilibrium conditions of curved interfaces*. Int. J. Heat Mass Transfer. 2004; **47**: 809-818
- ¹⁹ Fahmi A. Abu Al-Rub and Ravindra Datta, *Theoretical study of vapor-liquid equilibrium inside capillary porous plates*. Fluid Phase Equilibria. 1999; **162**: 83-96
- ²⁰ Rachford HH, Rice JD. *Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium*. Petroleum Trans. AIME 1952; **195**: 327-328
- ²¹ Zdeněk Kožišek Z, Demo P. *Influence of initial conditions on homogeneous nucleation kinetics in a closed system*. J. Chem. Phys. 2005; **123**:114502(1)-(7)
- ²² Abyzov AS, Schmelzer JWP. *Nucleation versus spinodal decomposition in confined binary solutions*. J. Chem. Phys. 2007; **127**: 114504(1)-(17)
- ²³ Schmelzer JWP, Baidakov VG, Boltachev GSh. *Kinetics of boiling in binary liquid-gas solutions: Comparison of different approaches*. J.Chem.Phys. 2003; **119**: 6166-6183
- ²⁴ Schmelzer JWP, Boltachev GSh, Baidakov VG. *Is Gibb's thermodynamic theory of heterogeneous systems really perfect?; Nucleation theory and applications*. Berlin: WILEY-VCH, 2005: 418-446
- ²⁵ Debenedetti PG, Reiss H. *Reversible work of formation of an embryo of a new phase within a uniform macroscopic mother phase*. J.Chem.Phys. 1998; **108**: 5498-5505
- ²⁶ Vehkamäki H, *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006
- ²⁷ Nishioka K, Kusaka I. *Thermodynamic formulas of liquid phase nucleation from vapor in multicomponent systems*. J.Chem.Phys. 1992; **96**: 5370-5376
- ²⁸ Nishioka K. *Thermodynamic formalism for a liquid microcluster in vapor*. Phys.Rev. 1987; **A36**: 4845-4851
- ²⁹ Firoozabadi A. *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. New York: McGraw Hill, 1999

-
- ³⁰ Rowlinson JS, Widom B. *Thermodynamics; Molecular theory of capillarity*. New York: Dover Publications, 1982:25-49.
- ³¹ Noppel MH, Vehkamäki, Kulmala M. *An improved model for hydrate formation in sulfuric acid-water nucleation*. J.Chem.Phys. 2002; **116**: 218-228
- ³² Boltachev GSh, BaidakovVG, Schmelzer JWP. *First-order curvature corrections to the surface tension of multicomponent systems*. J.Colloid Interface Sci. 2003; **264**: 228-236
- ³³ König FO. *On the Thermodynamic relation between Surface Tension and Curvature*. J.Chem.Phys. 1950; **18**: 449-459
- ³⁴ Laaksonen A, Kulmala M. *On the cluster composition in the classical binary nucleation theory*. J. Chem. Phys. 1992; **99**: 6832-6835
- ³⁵ Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. *Fluid phase equilibria in multicomponent system; The Properties of Gases and Liquids (5th edition)*. Singapore, McGraw Hill 2001: 8.1-8.204
- ³⁶ Soave G. *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci. 1972; **27**:1197-1203
- ³⁷ Shapiro AA, Stenby EH. *Thermodynamics of the multicomponent vapor-liquid equilibrium under capillary pressure difference*. Fluid Phase Equilibria. 2001; **178**:17-32
- ³⁸ Walas SM. *Vapor-liquid equilibrium; Phase equilibria in chemical engineering*. Stoneham: Butterworth Publishers. 1985: 301-309
- ³⁹ Smith JM, Van Ness HC, Abbott MM. *Vapor-liquid equilibrium: Introduction; Introduction to chemical engineering thermodynamics (6th edition)*. Singapore: McGraw Hill, 2001: 329-367
- ⁴⁰ Ramírez-Verduzco LF, Romero-Martínez A, Trejo A. *Prediction of the surface tension, surface concentration, and the relative Gibbs adsorption isotherm of binary liquid systems*. Fluid Phase Equilibria. 2006; **246**: 119-130
- ⁴¹ Michelsen ML. *The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation*. Fluid Phase Equilibria. 1982; **9**: 21-40
- ⁴² Parekh VS, Mathias MP. *Efficient flash calculations for chemical process design-extension of the Boston-Britt "Inside-out" flash algorithm to extreme conditions and new flash types*. Computers Chem. Engng. 1998; **22**: 1371-1380
- ⁴³ Lucia A, Padmanabhan L, Venkataraman S. *Multiphase equilibrium flash calculation*. Computers Chem. Engng. 2000; **24**: 2557-2569

-
- ⁴⁴ Juanes R. *A robust negative flash based on a parameterization of the tie-line field*. Fluid Phase Equilibria. 2008; **267**: 6-17
- ⁴⁵ Myerson AS, *Handbook of Industrial Crystallization* USA: Butterworth-Heinemann, 2002
- ⁴⁶ Ribeiro CP, Lage PLC. *Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions*. Chem. Eng. Sci. 2008; **63**: 2007-2034
- ⁴⁷ Michelsen ML. *The isothermal Flash Problem. Part I. Stability*. Fluid Phase Equilibria. 1982; **9**: 1-19
- ⁴⁸ Hua JZ, Brennecke JF, Stadtherr MA. *Reliable computation of phase stability using interval analysis Cubic equation of state models*. Computers Chem. Engng. 1998; **22**:1207-1214
- ⁴⁹ McDonlad CM, Floudas CA. *Global Optimization for the phase stability problem*. AIChEJ 1995; **41**: 1798-1814
- ⁵⁰ Sun AC, Seider WD. *Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy*. Fluid Phase Equilibria 1995; **103**: 213-249
- ⁵¹ Boltachev GSh, BaidakovVG, Schmelzer JWP. *First-order curvature corrections to the surface tension of multicomponent systems*. J.Colloid Interface Sci. 2003; **264**: 228-236
- ⁵² Kashchiev D. *Multicomponent nucleation: Thermodynamically consistent description of the nucleation work*. J.Chem.Phys. 2004; **120**: 3749-3758
- ⁵³ Zuo YX, Stenby EH. *Corresponding-states and Parachor models for the calculation of interfacial tensions*. Can.J.Chem.Eng. 1997; 75: 1130-1137
- ⁵⁴ Adolphs J, Setzer MJ. *A Model to Describe Adsorption Isotherms*. J. Colloid Interface Sci. 1996; **180**: 70-76
- ⁵⁵ Adolphs J, Setzer MJ. *Description of Gas Adsorption Isotherms on Porous and Dispersed Systems with the Excess Surface Work Model*. J. Colloid Interface Sci. 1998; **207**: 349-354
- ⁵⁶ Schmelzer JWP, Schmelzer Jr J. *Kinetics of condensation of gases; A new approach*. J.Chem.Phys. 2001; **114**: 5180-5193
- ⁵⁷ Mathias PM, Boston JF, Watanasiri S. *Effective utilization of equations of state for thermodynamic properties in process simulation*. AIChE J. 1984; **30**: 182-185
- ⁵⁸ Lucia A, Taylor R. *Complex iterative solutions to process model equations*. Comput.Chem.Engng. 1992; **16**: S387-S394

-
- ⁵⁹ Baidakov VG, Boltashev GSh., Schmelzer JWP. *Comparison of different approaches to the determination of the work of critical cluster formation*. J. Colloid Interface Sci. 2000; **231**: 312-321
- ⁶⁰ Carroll J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2003
- ⁶¹ Taylor CE, Link DD, Elsen HA, Ladner EP. *Enhancement in the Storage of Methane in Hydrates*; Advances in the Study of Gas Hydrates. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004: 199-211
- ⁶² Kim DY, Park Y, Lee H, *Tuning clathrate hydrates: Application to hydrogen storage*. Catalysis Today. 2007; **120**: 257-261
- ⁶³ Kvenvolden KA. *Gas Hydrates and Humans*; Gas Hydrates: Challenges for the Future. New York: The New York of Academic of Sciences, 2000:17-22
- ⁶⁴ Anklam MR, Firoozabadi A. *Driving force and composition for multicomponent gas hydrate nucleation from supersaturated aqueous solutions*. J.Chem.Phys. 2004; **121**:11867-11875
- ⁶⁵ Van der Waals JH, Platteeuw JC. *Clathrate solutions*. Adv.Chem.Phys. 1959; **2**:1-57
- ⁶⁶ Parrish WR, Prausnitz JM. *Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel. 1972; **11**: 26-35
- ⁶⁷ Anderson F. E., Prausnitz J. M. *Inhibition of Gas Hydrates by Methanol*. AIChE J. 1986; **32**: 1321-1333
- ⁶⁸ Munk J, Skjold-Jørgensen S. *Computations of the formation of Gas Hydrates*. Chem.Eng.Sci. 1988; **43**: 2661-2672
- ⁶⁹ Christiansen RL, Sloan ED. *A compact model for hydrate formation*. San Antonio TX: Proceedings of the 74th Gas Processors Association Annual Convention, 1995:15-21
- ⁷⁰ Sloan, E. D. Jr., *A Statistical Thermodynamic Approach to Hydrate Phase Equilibria*; Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd edition). New York: Mercel Dekker, 1998: 227-291
- ⁷¹ Klauda J. B., Sandler S. I., *A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria*. Ind. Eng. Cham. Res. 2000; **39**: 3377-3386
- ⁷² Klauda J. B., Sandler S. I., *Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates*. Chem. Eng. Sci. 2003; **58**: 27-41

⁷³ Butt HJ, Graf K, Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003

⁷⁴ Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Gomes de Azevedo E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. (3rd edition). New Jersey USA: Prentice-Hall, 1999

⁷⁵ Bai XM, Li M. *Test of classical nucleation theory via molecular-dynamics simulation simulations. I. Lennard-Jones molecules*. J.Chem.Phys. 2005; **122**: 184514(1)-(10)

⁷⁶ Kawamura K, Tanaka H, Nakazawa K. *Tests of the homogeneous nucleation theory with molecular-dynamics*. J.Chem.Phys. 2005; **122**: 22510(1)-(3)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00024

Matricula: 205181293

EQUILIBRIO DE FASES Y
NUCLEACION: METODOS CLASICOS

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 4 del mes de diciembre del año 2009 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA
- DR. FERNANDO GARCIA SANCHEZ
- DR. JUAN FRANCISCO JAVIER ALVARADO
- DR. ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA
- DR. ALBERTO SORIA LOPEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: BERNARDO CARREON CALDERON

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



BERNARDO CARREON CALDERON
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

VOCAL

DR. FERNANDO GARCIA SANCHEZ

VOCAL

DR. JUAN FRANCISCO JAVIER ALVARADO

VOCAL

DR. ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA

SECRETARIO

DR. ALBERTO SORIA LOPEZ