

CAPÍTULO VIII

ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICA

Por
Jorge A. Rodríguez

VIII.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo trataremos los métodos de estimación de propiedades termodinámicas relacionadas principalmente con el cálculo de la entalpía de una mezcla, de una manera muy resumida. Para ello se deberá, además de estudiar los métodos de estimación de calores latentes de vaporización, profundizar en la estimación de la capacidad calorífica, tanto de gases como de líquidos, ya sean puros o mezclas multicomponentes. Además, para mezclas no-ideales, deberán estimarse los efectos de mezclado, esto es las desviaciones (desde el punto de vista energético) de la mezcla con respecto al comportamiento ideal.

VIII.1.1. Entalpías de Exceso

Como vimos en el Capítulo V, para calcular la entalpía de una mezcla podemos recurrir a la ley de aditividad, lo cual nos da la entalpía de la mezcla en función de las entalpías de los componentes puros. Para el cálculo de estas últimas, debemos utilizar las propiedades discutidas en las secciones siguientes y las ecuaciones generales vistas en el Capítulo V. No obstante, para mezclas no ideales sabemos que existen grandes desviaciones con respecto a la idealidad (aditividad) representadas por la entalpía de exceso.

Luego, resulta imprescindible la estimación de dicha cantidad para evaluar la entalpía de la mezcla. Para ello, como vimos, debemos utilizar las expresiones que vinculan la entalpía de exceso con los coeficientes de fugacidad o actividad. Estas relaciones las discutimos someramente en el Capítulo V y provienen de las relaciones generales que nos brinda la termodinámica.

Por otra parte, en el Capítulo anterior discutimos cómo estimar los coeficientes de fugacidad o los de actividad. Vimos que para ello podemos utilizar relaciones PVT o bien métodos para la estimación directa de los coeficientes de actividad.

A modo de ejemplo, si pretendemos evaluar la entalpía de exceso (H^E) por medio de la ecuación

$$H^E = \sum_{i=1}^{NC} x_i \bar{H}_i^E = RT \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln \gamma_i \quad (1)$$

vemos que todos los métodos discutidos en el capítulo anterior son válidos, siempre y cuando sean aplicables a la mezcla a tratar.

En los siguientes puntos discutiremos en primer lugar los métodos o procedimientos para estimar entalpías de compuestos puros, comenzando con los métodos complementarios para tal cálculo, como ser el calor latente de vaporización y las capacidades caloríficas.

Por último, muy someramente se mencionarán algunos métodos para la estimación de propiedades de transporte, por ejemplo viscosidad, tensión superficial, difusividad, conductividad térmica, etc.

De los muchos métodos publicados, trataremos aquellos que siendo más exactos requieran menor cantidad de información y sean más simples. No siempre se encuentra el método ideal que cumpla estos tres requisitos por lo que daremos atención prioritaria a los que cumplen el primero, y en algunos casos puede que el segundo y el tercero inviertan su orden de importancia.

VIII.2. MÉTODOS PARA LA ESTIMACIÓN DEL CALOR LATENTE DE VAPORIZACIÓN

El calor latente de vaporización, también llamado entalpía de vaporización, se puede estimar mediante dos clases de técnicas:

- a) las basadas en una evaluación del calor latente en base a la curva de presión de vapor-temperatura y la ecuación de Clausius-Clapeyron.
- b) las correlaciones basadas en la ley de estados correspondientes o en ecuaciones empíricas.

Existe una considerable incertidumbre con respecto al origen de los datos publicados de calor latente de vaporización, debido a que muchos valores supuestamente "experimentales" en realidad fueron obtenidos indirectamente a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Por ejemplo los valores de las tablas de propiedades de hidrocarburos publicadas por API se obtuvieron por medio de mediciones de la pendiente de la curva presión de vapor-temperatura que a su vez no es experimental sino que se obtuvo mediante la ecuación de Antoine y la evaluación de ΔZ por medio de una ecuación de estado virial.

Siempre existe incertidumbre cuando se evalúa la pendiente de la curva presión de vapor-temperatura porque es esencialmente un proceso de derivación. La derivación numérica o gráfica aumenta considerablemente los errores experimentales. Por ejemplo, si se diferencian datos obtenidos a partir de la ecuación de Antoine al

derivar desaparece la constante A porque su derivada es nula. Eso deja solamente las constantes B y C, poniendo mayor peso en la constante C. Por lo tanto, las inexactitudes de C pesan mucho en el valor calculado del calor latente de vaporización.

No se puede establecer una diferencia que permita definir una clara preferencia entre una u otra clase, pero posiblemente los métodos basados en la ecuación de Clausius-Clapeyron sean ligeramente superiores cuando se cuenta con muchos datos de la curva y se usa un buen algoritmo de derivación numérica.

VIII.2.1 Correlaciones para calor latente de vaporización basadas en la ecuación de Clausius-Clapeyron

Nuestro problema es determinar ΔH_v en las condiciones T+ y P+. Suponemos tener una curva densa (con muchos puntos muy cercanos entre sí) y con datos precisos. Intuitivamente nos damos cuenta que la derivada se puede aproximar por diferencias finitas, es decir (con gran error):

$$\frac{dP}{dT} \cong \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (2)$$

A su vez la diferencia $v_v - v_L$ se puede aproximar mediante el factor de compresibilidad:

$$v_v = \frac{Z_v RT}{P} \quad ; \quad v_L = \frac{Z_L RT}{P}$$

Como las condiciones del vapor y del líquido son de equilibrio, P y T son iguales

$$v_v - v_L = \frac{Z_v RT}{P} - \frac{Z_L RT}{P} = (Z_v - Z_L) \frac{RT}{P} = \Delta Z \frac{RT}{P} \quad (3)$$

El valor ΔZ suele estar alrededor de 0.95 ($\pm 1\%$) para la mayoría de las sustancias y se puede estimar. Un modo práctico para hacerlo es mediante la siguiente ecuación (Haggenmacher).

$$\Delta Z = \sqrt{1 - \frac{1}{P_c T b r^3}}$$

Otra correlación propone (Thomson):

$$\log_{10} \Delta Z = 2.106x^2 - 1.0268x \quad \text{para } 0 < \frac{Pr}{Tr} < 0.2 \quad (4)$$

$$\log_{10} \Delta Z = 0.136x^2 - 0.645x - 0.0185 \quad \text{para } 0.2 < \frac{Pr}{Tr} < 1$$

$$\Delta Z = 1 - 0.97 \frac{Pr}{Tr} \quad \text{para } \frac{Pr}{Tr} < .1$$

donde $x = -\log_{10} \left(1 - \frac{Pr}{Tr} \right)$.

Cualquiera de las correlaciones anteriores se puede aplicar en un esquema de evaluación partiendo de datos experimentales o bien obtenidos de alguna correlación aplicando ecuaciones de estado (relaciones PVT) ya vistas. A partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron y contando con una curva Presión de vapor-Temperatura experimental o calculada por un buen método de estimación se puede aplicar el esquema de derivación numérica de Douglas-Avakian; este esquema toma siete puntos, distribuidos tres a la derecha y tres a la izquierda del punto central, en el cual se quiere obtener ΔH_v . Así los puntos quedan identificados como sigue: (P_{v-3}, T_{-3}) , (P_{v-2}, T_{-2}) , (P_{v-1}, T_{-1}) , (P_{v_0}, T_0) , (P_{v_1}, T_1) , (P_{v_2}, T_2) , (P_{v_3}, T_3) . La aproximación numérica a la derivada queda expresada como sigue:

$$\frac{dP_v}{dT} \cong \frac{1}{\Delta T} \left[\frac{397 \sum_{i=-3}^3 i P_{v_i}}{1515} - \frac{7 \sum_{i=-3}^3 i^3 P_{v_i}}{216} \right] \quad (5)$$

Nota: evidentemente P_{v_0} queda excluido ya que $i = 0$. Aquí ΔT es el intervalo de separación de los datos de temperatura. Este esquema sólo se puede aplicar en casos en que los valores de temperatura estén igualmente espaciados. Entonces la ecuación de Clausius-Clapeyron queda así:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(v_v - v_L)} = \frac{\Delta H_v P_v}{RT^2 \Delta z} \rightarrow \Delta H_v = \frac{R T^2 \Delta z}{P_v} \frac{dP_v}{dT} \quad (6)$$

También se puede aplicar otro esquema derivado de la correlación de Lee-Kesler:

$$\frac{-d \ln P_{vr}}{d \left(\frac{1}{Tr} \right)} = \frac{\Delta H_v Tr}{\Delta v P} \rightarrow \Delta H_v = \frac{-d \ln P_{vr}}{d \left(\frac{1}{Tr} \right)} \Delta z R T_c \quad (7)$$

$$\frac{-d \ln P_{vr}}{d \left(\frac{1}{Tr} \right)} = 6.09648 - 1.28862Tr + 1.016Tr^3 + \omega(15.6875 - 13.4721Tr + 2.615Tr^7)$$

Por último tenemos la posibilidad de estimar la pendiente de la curva de presión de vapor - temperatura a través de la ecuación de Antoine, si las presiones de vapor son menores de 1500 mm Hg.

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{2.303 B P_v}{(t + c)^2} = \frac{\Delta H_v}{T(v_v - v_L)} \quad (8)$$

Como para presiones de este orden el vapor se comporta como gas ideal, la ecuación se simplifica a:

$$\frac{\Delta H_v}{T(v_v - v_L)} \cong \frac{\Delta H_v}{T v_v} = \frac{\Delta H_v P_v}{R T^2} \Rightarrow \Delta H_v = \frac{2.303 B R T^2}{(t + c)^2} \quad (9)$$

Existe otra forma de atacar el problema de la estimación de Δv . En vez de evaluar Δv en forma indirecta, estimando Δz por medio de las correlaciones de Haggmacher o Thomson, se puede evaluar Δv directamente si se calculan v_v y v_L en forma individual mediante ecuaciones de estado. La ecuación de Clapeyron se puede expresar:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(v_v - v_L)} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta v} \Rightarrow \Delta H_v = T \Delta v \frac{dP_v}{dT} \quad (10)$$

donde $\Delta v = v_v - v_L$.

VIII.2.2 Correlaciones para calor latente de vaporización basadas en la ley de estados correspondientes

Existen muchas correlaciones de este tipo porque a menudo no se dispone de los datos experimentales necesarios para aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron. Esta se puede expresar en forma reducida de la siguiente forma:

$$d \ln P_{vr} = \frac{-\Delta H_v}{R T_c \Delta Z} d \frac{1}{Tr} \quad (11)$$

donde ΔH_v es el calor latente de vaporización, Z es el factor de compresibilidad y ΔZ es la diferencia de factores de compresibilidad del líquido y el vapor.

Llamamos "entalpía de vaporización reducida" al término:

$$\frac{-\Delta H_v}{R T_c \Delta Z} \quad (12)$$

Vemos de inmediato que la entalpía de vaporización reducida es una función de ΔZ y de la derivada D

$$D = \frac{d \ln P_{vr}}{d(1/Tr)} \quad (13)$$

En los métodos basados en la ley de estados correspondientes la entalpía de vaporización reducida es una función de ΔZ , D y un tercer parámetro.

VIII.2.3 Correlación de Pitzer modificada

La correlación generalizada de estados correspondientes original de Pitzer ha sido modificada y mejorada por diversos autores. La siguiente versión parece ser la más exacta.

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - Tr)^{0.354} + 10.95\omega(1 - Tr)^{0.456} \quad (14)$$

ΔH_v está dado en J/gmol. Esta correlación da muy buenos resultados a altas presiones hasta cerca del punto crítico, y es preferible en la zona de altas presiones y temperaturas a cualquier otra; su desempeño en la zona baja no es tan bueno pero resulta satisfactorio. Como ocurre con todas las correlaciones de estados correspondientes, su uso en sustancias polares o asociadas conduce a errores considerables.

VIII.2.4. Correlación de Riedel

Riedel propuso la ecuación que presentamos a continuación. Esta ecuación proporciona el calor latente de ebullición en el punto normal de ebullición de modo que si se desea a otra temperatura habrá que recalcularlo a esa temperatura.

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = \frac{2.17 (\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{br}} \quad (15)$$

ΔH_{vb} está dado en cal/gr. T_{br} es la temperatura reducida de ebullición normal. La exactitud es bastante buena (generalmente errores menores del 5%).

Ejemplo

Calcular el calor latente de vaporización del metano en las siguientes temperaturas ($^{\circ}\text{C}$): $t_1 = -161.49$; $t_2 = -159.49$; $t_3 = -156.71$; $t_4 = -153.94$; $t_5 = -140.05$; $t_6 = -123.38$; $t_7 = -106.72$; $t_8 = -90.05$; $t_9 = -82.12$.

Valores experimentales: la tabla siguiente resume los resultados publicados.

t ($^{\circ}\text{C}$)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
$\Delta H_v \frac{\text{lt atm}}{\text{gmol}}$	80.69	79.85	79.00	78.11	73.11	64.97	54.11	36.08	0.00

Datos

$$T_b = -161.49^{\circ}\text{C} = 111.67^{\circ}\text{K} \quad T_c = -82.12^{\circ}\text{C} = 191.04^{\circ}\text{K} \quad P_c = 46.06 \text{ ata}$$

$$\omega = 0.008 \quad Z_{Ra} = 0.2876$$

Solución

1) A partir de la ecuación de Clapeyron usando la ecuación de Antoine:

$$\Delta H_v = \frac{2.303BRT^2}{(t + c)^2} = \frac{2.393(389.93)(0.082)T^2}{(t + 266)^2}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔHv	84.14	83.94	83.67	83.42	*82.34	*81.31	*80.49	*79.84	*73.68
Error (%)	4.28	5.12	5.91	6.80	12.63	25.15	48.76	121.27	∞

Como se puede observar estudiando los errores, los puntos marcados con un asterisco son aquellos en los que falla esta técnica. La causa es que para esos puntos la presión de vapor supera los 1500 mm Hg, límite superior de validez de la ecuación de Antoine.

2) A partir de la ecuación de Clapeyron calculando los volúmenes de vapor y de líquido mediante ecuaciones de estado:

Elegimos la ecuación de Peng-Robinson para evaluar el volumen de vapor y la ecuación de Spencer y Danner para evaluar el volumen de líquido.

$$P = \frac{RT}{v_v - b} - \frac{a(T)}{v_v(v_v + b) + b(v_v - b)} \quad \text{Peng-Robinson}$$

$$\text{donde: } a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r, \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\varphi_r = (1 + \varphi(1 - \sqrt{Tr}))^2, \quad \varphi = 0.37646 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

$$v_L = \frac{RT_c}{P_c} Z_{Ra}^{(1+(1-Tr)^{2.7})} \quad \text{Spencer y Danner}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔHv	82.05	81.46	80.58	79.66	74.08	65.22	53.25	33.83	---
Error (%)	1.69	2.01	2.00	1.98	1.33	0.38	-1.59	-6.24	---

El calor latente no se calculó en el último punto porque es el crítico.

3) Correlación de Pitzer modificada:

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - Tr)^{0.354} + 10.95\omega(1 - Tr)^{0.456}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔHv	82.26	81.52	80.47	79.39	73.56	65.21	54.27	36.31	0.00
Error (%)	1.95	2.09	1.86	1.64	0.62	0.37	0.30	0.64	0.00

Dentro de este contexto, los distintos métodos que hemos revisado tienen mas o menos la misma exactitud cuando se analiza su comportamiento con muchas clases distintas de compuestos y en condiciones variables. Alguno de ellos resulta más eficaz cuando se lo aplica a casos específicos, pero por razones de espacio resulta imposible hacer un estudio detallado de cada uno.

VIII.2.5 Influencia de la temperatura en el calor latente de vaporización

Existen varios métodos para estimar la variación del calor latente de vaporización con la temperatura. Watson propuso un método que cuenta con la adhesión general por su comparativa exactitud y simplicidad. Permite obtener ΔHv a T, conocidos ΔHvo a To. Estrictamente, como sabemos, ΔHv es una diferencia de entalpías y por lo tanto será función de P y T. Al despreciar la influencia de P se comete un error que es tanto más grave cuanto más alejadas estén las condiciones de ΔHv y ΔHvo. Por lo tanto, conviene usar la regla de Watson con precaución para obtener resultados razonables.

$$\Delta H_{v_{T1}} = \Delta H_{v_{T0}} \left(\frac{1 - Tr1}{1 - Tr0} \right)^n \quad (16)$$

Se ha discutido mucho sobre el valor más correcto para *n*. Uno de los criterios que se usan es considerar *n* un parámetro de ajuste y obtener el valor que mejor ajusta una serie de valores experimentales. Esto hace que *n* dependa de cada sustancia pura; se han compilado listas de valores de *n* para diversas sustancias. La

referencia (Thakore, Miller y Yaws, 1996) lista 61 sustancias comunes.

Otro criterio apunta a considerar n como un parámetro general, válido para cualquier sustancia, y correlacionarlo contra los parámetros propios de cada una. El valor generalizado más comúnmente aceptado para n es 0.38 dado originalmente por Watson, pero se puede calcular para una sustancia no listada en la literatura por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 a) \quad n &= 0.74 \, Tbr - 0.116 && \text{para } 0.57 < Tbr < 0.71 \\
 c) \quad n &= 0.41 && \text{para } Tbr > 0.71 \\
 b) \quad n &= 0.30 && \text{para } Tbr < 0.57
 \end{aligned} \tag{17}$$

Otros autores recomiendan estimar n a partir del calor latente de vaporización en el punto normal de ebullición y de la temperatura normal de ebullición. Esta correlación se considera más exacta que las anteriores.

$$n = \left(0.00264 \frac{\Delta H_{vb}}{R \, T_b} + 0.8794 \right)^{10} \tag{18}$$

Para $0.3 < Tr < 0.95$ el error promedio es de 1.5%. Nótese de paso que el cociente $\Delta H_{vb}/T_b$ no es otra cosa que la entropía de vaporización normal, y que el cociente $\Delta H_{vb}/R/T_b$ resulta adimensional. También se ha sugerido correlacionar ΔH_v con la temperatura y la clase de fluido. Esta correlación es totalmente diferente del antiguo enfoque de Watson y se presenta en función del calor latente de vaporización en el punto normal de ebullición. La ecuación es la siguiente.

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \frac{Tr}{Tbr} \frac{X + X^q}{1 + X^p} \tag{19}$$

donde:

$$X = \frac{Tr}{Tbr} \frac{1 - Tr}{1 - Tbr}$$

Los parámetros p y q se obtienen de la tabla siguiente:

Especie química	q	p
Metales líquidos	0.20957	-0.17467
Líquidos ideales (*)	0.14543	0.52740
Líquidos orgánicos e inorgánicos	0.35298	0.13856

(*) Se considera líquidos ideales al He, H₂, D₂ y Ne.

Comparando los valores estimados mediante la ecuación (19) con los que estima la ecuación (16) con n = 0.38 se observa que los valores de ΔH_v de la (19) son un poco menores a los de la (16) y en general los errores son algo mayores en la mayoría de los casos, pero de orden de magnitud comparable.

Ejemplo

Calcular el calor latente de vaporización del metano por medio de la correlación de Riedel y la regla de Watson en las siguientes temperaturas (°C):

t₁ = -161.49; t₂ = -159.49; t₃ = -156.71; t₄ = -153.94; t₅ = -140.05;
t₆ = -123.38; t₇ = -106.72; t₈ = -90.05; t₉ = -82.12.

Valores experimentales. La tabla siguiente resume los resultados publicados:

t (°C)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
$\frac{\Delta H_v}{\text{gmol}}$	80.69	79.85	79.00	78.11	73.11	64.97	54.11	36.08	0.00

Datos

T_b = -161.49°C = 111.67°K T_c = -82.12°C = 191.04°K P_c = 46.06 ata

Solución

1) Correlación de Riedel: $\frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{2.17 (\ln P_c - 1)}{0.93 - T_{br}}$

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$$Tbr = \frac{111.67}{191.04} = 0.5845372 \rightarrow \frac{\Delta H_v}{Tb} =$$

$$= 17.776101 \rightarrow \Delta H_v = 1985.0572 \text{ cal/gmol} =$$

$$= 82.02 \text{ 1 atm/gmol} \quad \text{error: 1.65\%}$$

2) Aplicando la regla de Watson:

$$\Delta H_{v_{T1}} = \Delta H_{v_{T0}} \left(\frac{1 - Tr1}{1 - Tr0} \right)^n = 82.02 \left(\frac{1 - Tr1}{1 - Tr0} \right)^n$$

con $n = 0.38$ tenemos:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔH_v	82.02	81.23	80.11	78.96	72.77	63.97	52.55	34.18	0.00
Error (%)	1.65	1.73	1.40	1.09	-0.46	-1.54	-2.87	-5.26	0.00

Calculando n mediante la ecuación (17), resulta $n = 0.3165576$, y tenemos:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔH_v	82.02	81.36	80.42	79.47	74.24	66.68	56.61	39.56	0.00
Error (%)	1.65	1.89	1.80	1.74	1.54	2.63	4.62	9.64	0.00

Calculando n mediante la ecuación (18), resulta $n = 0.3606078$, y tenemos:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔH_v	82.02	81.27	80.20	79.12	73.22	64.78	53.76	35.74	0.00
Error (%)	1.65	1.78	1.52	1.29	0.15	-0.29	-0.64	-0.94	0.00

Por último, calculando ΔH_v mediante la ecuación (19) obtenemos:

t(C°)	-161.49	-159.49	-156.71	-153.94	-140.05	-123.38	-106.72	-90.05	-82.12
ΔH_v	82.02	81.33	80.34	79.31	73.46	64.71	53.01	34.72	0.00
Error (%)	1.65	1.86	1.70	1.53	0.48	-0.4	-2.04	-3.76	0.00

La suma de los errores absolutos para cada una de las series de resultados son: para la primera serie (calculada con $n = 0.38$) $S = 16$; para la segunda serie (calculada con n de la ecuación (17)) $S = 25.5$; para la tercera serie (calculada con n de la ecuación (18)) $S = 8$; por último, para la cuarta serie, obtenida mediante la ecuación (19) es $S = 13$.

A modo de conclusión, las técnicas que se han reseñado dan resultados con errores dentro del mismo orden de magnitud, por lo que no se puede recomendar ninguna. Si es posible resulta preferible emplear valores de exponente n de una fuente confiable en la ecuación (16) y sólo se recurrirá a estimarlo mediante las ecuaciones (18) o (17) si no queda otra salida. En tal caso se aconseja usar preferentemente la ecuación (18). Sólo si no queda otra alternativa se usará la ecuación (19).

VIII.2.6 Calor latente de vaporización de mezclas de líquidos

Se puede definir el calor latente de vaporización de una mezcla de varias formas distintas. Si la composición y la presión de equilibrio se consideran constantes en el equilibrio se dice que se trata del calor latente isobárico integral, y lo simbolizaremos $\Delta H_{v,p,x}$. En cambio si se consideran constantes la presión y temperatura en el equilibrio se lo denomina calor latente diferencial o de equilibrio y lo simbolizaremos $\Delta H_{v,p,T}$.

Como en otros casos anteriores se puede estimar el calor latente de vaporización de una mezcla asumiendo que esta es ideal, lo que implica despreciar el calor de disolución de la fase líquida y vapor, y las diferencias de entalpía debidas a cambios isotérmicos en el volumen de la fase vapor. Esto puede dar resultados aproximados (con un error del orden de $\pm 5\%$) para mezclas de compuestos orgánicos pero si el soluto es una sal inorgánica o un gas soluble incondensable estas suposiciones simplificadoras no son aplicables y el error es mucho mayor.

Las ecuaciones que permiten estimar el calor latente de vaporización de acuerdo a las definiciones anteriores son las siguientes.

$$\Delta H_{v,p,x} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \Delta H_{v_i} \quad (20)$$

$$\Delta H_{v,p,T} = \sum_{i=1}^{NC} y_i \Delta H_{v_i} \quad (21)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida e y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor.

VIII.3. MÉTODOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA

Ya hemos mencionado que para la estimación de la entalpía es necesario, además de la estimación del calor de vaporización (generalmente en el camino de cálculo está involucrado un cambio de fase, ya sea real o bien porque el estado de referencia implica cambios de fase en su camino hasta el estado en el cual debe realizarse el cálculo), la estimación de las capacidades caloríficas.

En este punto nos ocuparemos de la estimación de capacidad calorífica (calor específico) de gases ideales, de líquidos y de mezclas de líquidos. La capacidad calorífica de gases en condiciones no ideales se calcula a partir de la discrepancia de capacidad calorífica mediante ecuaciones de estado. Trataremos fundamentalmente los modelos aplicables a las sustancias puras.

VIII.3.1. Capacidad calorífica de gases ideales

Hay dos formas de estimar la capacidad calorífica de gas ideal. Una forma es por medio de un polinomio cúbico. En esta forma el cálculo resulta muy rápido y simple. El polinomio tiene esta estructura.

$$C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (22)$$

Se pueden encontrar listas de coeficientes en las referencias (Perry, 6ta. ed.) y (Reid, Prausnitz y Poling). La referencia (Yaws, Ni y Chiang, 1988) da una lista algo más extensa. La ventaja de la forma cúbica es que resulta integrable, lo que facilita los cálculos de balances de entalpía. En ciertos casos es imposible obtener la capacidad calorífica de gas ideal de un compuesto por carecer de la información necesaria, por ejemplo sus parámetros críticos o el factor acéntrico, y no parece razonable estimarlos para luego usar los valores estimados en una nueva estimación, porque se agregan peldaños innecesarios en la escalera de estimaciones lo que aumenta el error. Resulta mucho más razonable estimar las propiedades en forma directa.

Todas las técnicas de estimación de propiedades de gas ideal son métodos de contribuciones de grupo. Dado que en el estado ideal (a presión atmosférica o hasta unas 4-6 ata o bajo vacío moderado) las fuerzas intermoleculares tienen una influencia muy pequeña, los métodos de contribuciones de grupo resultan los únicos aplicables,

y generalmente dan muy buenos resultados. La referencia (Reid, Prausnitz y Poling) presenta cuatro métodos de esta clase, de los cuales no podemos dar detalles por motivos de espacio. El más simple y general es el de Joback que no sólo permite estimar la capacidad calorífica de gas ideal sino también la entalpía de formación ΔH° y la energía libre de formación ΔG° . Otros métodos tratados en la misma referencia permiten calcular también la entropía standard S° .

Muy brevemente el método de Joback propone las siguientes ecuaciones para las distintas propiedades a 298 °K y a baja presión.

$$\Delta H_f^\circ = 68.29 + \sum_{i=1}^g n_i \Delta_{H_i} \quad \Delta G_f^\circ = 53.88 + \sum_{i=1}^g n_i \Delta_{G_i}$$

$$Cp^\circ = \sum_{i=1}^g n_i \Delta_{C_i} - 37.93 + T \left(\sum_{i=1}^g n_i \Delta_{b_i} + 0.21 \right) + T^2 \left(\sum_{i=1}^g n_i \Delta_{c_i} - 3.91 \cdot 10^{-4} \right) + T^3 \left(\sum_{i=1}^g n_i \Delta_{d_i} + 2.06 \cdot 10^{-7} \right)$$

En todos los casos i es el índice de grupo y g es la cantidad total de grupos en que se puede descomponer la molécula. Para más detalles ver la referencia (Reid, Prausnitz y Poling).

Contribuciones de grupo Δ de Joback

[Kjoule/gmol.] [Joule/(gmol. °K)]

Grupo	ΔH	ΔG	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^4$	$\Delta d \times 10^8$
<i>Incrementos no aromáticos</i>						
-CH ₃	-76.45	-43.96	19.5	-8.08	1.54	-9.67
-CH ₂ -	-20.64	8.42	-0.909	95.0	-0.554	1.19
>CH-	29.89	58.36	-23.0	204.0	-2.65	12.0
>C<	82.23	116.02	-66.2	427.0	-6.41	30.1
=CH ₂	-9.63	3.77	23.6	-38.1	1.72	-10.3

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Grupo	ΔH	ΔG	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^4$	$\Delta d \times 10^8$
=CH-	37.97	48.53	-8.00	105.0	-0.963	3.56
=C<	83.99	92.36	-28.1	208.0	-3.06	14.6
=C=	142.14	136.70	27.4	-55.7	1.01	-5.02
\equiv CH	79.30	77.71	24.5	-27.1	1.11	-6.78
\equiv C-	115.51	109.82	7.87	20.1	-0.0833	0.139
<i>Incrementos aromáticos</i>						
-CH ₂ -	-26.80	-3.68	-6.03	85.4	-0.08	-1.80
>CH-	8.67	40.99	-20.5	162.0	-1.60	6.24
>C<	79.72	87.88	-90.9	557.0	-9.00	46.9
=CH-	2.09	11.30	-2.14	57.4	-0.0164	-1.59
=C<	46.43	54.05	-8.25	101.0	-1.42	6.78
<i>Incrementos por halógenos</i>						
-F	-251.92	-247.19	26.5	-91.3	1.91	-10.3
-Cl	-71.55	-64.31	33.3	-96.3	1.87	-9.96
-Br	-29.48	-38.06	28.6	-64.9	1.36	-7.45
-I	21.05	5.74	32.1	-64.1	1.26	-6.87
<i>Incrementos por oxígeno</i>						
-OH (alcohol)	-208.04	-189.20	25.70	-69.10	1.77	-9.88
-OH (fenol)	-221.65	-197.37	-2.81	111.00	-1.16	4.94
-O- (no arom)	-132.22	-105.00	255.00	-63.20	1.11	-5.48

Grupo	ΔH	ΔG	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^4$	$\Delta d \times 10^8$
-O-(aromático)	-138.16	-98.22	122.00	-12.60	0.603	-3.86
>C=O (no aromático)	-133.22	-120.50	6.45	67.00	-0.357	0.286
>C=O (aromático)	-164.50	-126.27	304.00	-82.90	2.36	-13.10
O=CH- (aldehído)	-162.03	-143.48	309.00	-33.60	1.60	-9.88
-COOH (ácido)	-426.72	-387.87	241.00	42.70	0.804	-6.87
-COO- (éster)	-337.92	-301.95	245.00	40.20	0.402	-4.52
=O (otros)	-247.61	-250.83	6.82	19.60	0.127	-1.78
<i>Incrementos por nitrógeno</i>						
-NH ₂	-22.02	14.07	26.90	-41.20	1.64	-9.76
>NH (no aromático)	53.47	89.39	-1.21	7.62	-0.486	1.05
>NH (aromático)	31.65	75.61	11.80	-23.00	1.07	-6.28
>N- (no aromático)	123.34	163.16	-31.10	227.00	-3.20	14.60
-N= (no aromático)	23.61	----	----	----	----	----
-N= (aromático)	55.52	79.93	8.83	-3.84	0.435	-2.60
=NH	93.70	119.66	5.69	-4.12	1.28	-8.88
-CN	88.43	89.22	36.50	-73.30	1.84	-10.30
-NO ₂	-66.57	-16.83	25.90	-3.74	1.29	-8.88

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Grupo	ΔH	ΔG	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^4$	$\Delta d \times 10^8$
<i>Incrementos por azufre</i>						
-SH	-17.33	-22.99	35.30	-75.80	1.85	-10.30
-S- (no aromático)	41.87	33.12	19.60	-5.61	0.402	-2.76
-S-(aromático)	39.10	27.76	16.70	4.81	0.277	-2.11

Ejemplo (Tomado de Reid y col.)

Estimar la capacidad calorífica del cloroformo a baja presión y a 298.15 °K.

Datos

Constantes obtenidas de la referencia (Yaws, Ni y Chiang, 1988):

$a = 23.975$; $b = 0.18918$; $c = 1.8398 \times 10^{-4}$; $d = 6.6542 \times 10^{-8}$

El valor experimental es: $C_p^\circ = 65.73 \text{ J/(gmol } ^\circ\text{K)}$

Solución

1) Método de la lista de coeficientes

$$\begin{aligned}
 C_p^\circ &= a + bT + cT^2 + dT^3 = \\
 &= 23.975 + (0.18918)298.15 + 1.8398 \times 10^{-4} (298.15)^2 + \\
 &\quad + 6.6542 \times 10^{-8} (298.15)^3 = 65.79 \text{ J/(gmol } ^\circ\text{K)} \\
 \text{Error} &= 0.09\%
 \end{aligned}$$

2) Método de Joback

En el listado tenemos:

Grupo	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^4$	$\Delta d \times 10^8$
=CH-	-23.00	204.00	-2.65	12.0
-Cl	33.3	-96.3	1.87	-9.96

$$C_p^\circ = -23.00 + 3(33.3) - 37.93 + 298.15(0.204 - 3 \cdot 0.0963 + 0.21) + \\ + 298.15^2(-0.000265 + 3(0.000187) - 3.91 \cdot 10^{-4}) + \\ + 298.15^3(1.2 \cdot 10^{-7} - 3(9.96 \cdot 10^{-8}) + 2.06 \cdot 10^{-7}) = 68.45 \text{ J/(gmol } ^\circ\text{K)}$$

Error = 4.3%

Concluyendo, es recomendable usar los coeficientes de la ecuación cúbica siempre que ello sea posible, y sólo en último caso recurrir a los métodos de contribuciones de grupo.

VIII.3.2 Capacidad calorífica de mezclas de gases ideales

La capacidad calorífica de mezclas de gases ideales responde al modelo ideal en forma rigurosa. Así tenemos:

$$C_{p_m}^\circ = \sum_{i=1}^{NC} x_i C_{p_i}^\circ \quad (24)$$

Si las condiciones de la mezcla son ideales (es decir los compuestos no interaccionan entre sí y la entalpía de mezcla es nula) esta relación es exacta.

VIII.3.3 Capacidad calorífica de líquidos puros

Existen tres capacidades caloríficas de líquidos que tienen interés práctico: C_p , C_σ y C_{sat} . La primera representa la variación de entalpía con la temperatura a presión constante, la segunda la variación de entalpía con la temperatura de un líquido saturado y la tercera la energía requerida para producir un cambio de temperatura en la sustancia cuando está en estado saturado. Los valores de las tres son muy parecidos entre sí en prácticamente cualquier estado, excepto en el punto crítico y nosotros no distinguiremos entre las distintas formas utilizando los términos genéricos capacidad calorífica o calor específico para referirnos a cualquiera de ellas.

La capacidad calorífica de los líquidos no depende fuertemente de la temperatura, aunque importa conocer su variación con la misma. Es prácticamente independiente de la presión.

VIII.3.3.1. Método de Rowlinson

Se trata de una técnica de estados correspondientes. La forma de la ecuación que permite calcular el calor específico de un líquido puro es:

$$\frac{C_p - C_p^*}{R} = 2.56 + \frac{0.436}{1 - Tr} + \omega \left(2.91 + 4.28 \frac{(1 - Tr)^{1/3}}{Tr} + \frac{0.296}{1 - Tr} \right) \quad (25)$$

donde, como es sabido: C_p° es el calor específico del gas ideal a la misma temperatura, R la constante universal de los gases, ω el factor acéntrico y Tr la temperatura reducida.

Para el caso de que la temperatura reducida sea mayor de 0.8, valor a partir del cual comienzan a aparecer diferencias entre los tres tipos de calor específico, se deben emplear relaciones específicas para calcular cada uno.

Para valores de Tr por debajo de 0.8 C_p , C_σ y C_{sat} valen prácticamente igual. El comportamiento de la ecuación anterior es muy bueno con sustancias no polares, pero empeora marcadamente con sustancias muy polares o asociadas. Por ejemplo el error medio de esta técnica para 14 sustancias distintas apolares o de baja polaridad es 2.72% en un total de 39 puntos. En este tipo de moléculas rara vez supera el 5% de error. En cambio para el etanol se obtienen errores de 84% a 208 °K, 44% a 294 °K y 4% a 383 °K.

VIII.3.3.2 Método de Missenard

Se trata de un método de contribución de grupos. En la referencia bibliográfica se tabulan los grupos y sus contribuciones a temperaturas distintas.

El método de Missenard no se debe usar para $Tr > 0.75$. No se recomienda el método de Missenard para compuestos con dobles enlaces.

Ejemplo 5 (Tomado de Reid y col.)

Estimar el calor específico del cis-2-buteno a 349.8 °K.

Datos

$$T_c = 435.6 \text{ °K} \quad w = 0.202 \quad C_p^\circ = 91 \text{ Joule/(gmol. °K)}$$

Valor experimental: $C_p = 139.2 \text{ Joule/(gmol. °K)}$

Solución

a) Aplicando la ecuación (25).

$$Tr = \frac{349.8}{435.6} = 0.803$$

$$\begin{aligned} \frac{C_p - C_p^\circ}{R} &= 2.56 + \frac{0.436}{1 - 0.803} + \\ &+ 0.202 \left(2.91 + 4.28 \frac{(1 - 0.803)^{1/3}}{0.803} + \frac{0.296}{1 - 0.803} \right) = \\ &= 6.291 \rightarrow C_p = 6.291xR + C_p^\circ = 6.291x8.314 + 91 = 143.3 \end{aligned}$$

$$\text{Error} = (143.3/152.7 - 1) \times 100 = -6.15\%$$

Si bien el método se aplica fuera del rango recomendado de temperaturas, el error no es tan grande como cabría esperar.

A modo de comentario, se aconseja usar el método de Rowlinson para estimar el calor específico de un líquido puro no polar o ligeramente polar. Para compuestos para los que no se conoce la temperatura crítica, para compuestos polares o para alcoholes a baja temperatura ($T_r < 0.75$) usar el método de contribuciones de grupo de Missenard.

VIII.3.3.3 Capacidad calorífica de mezclas de líquidos

La estimación de calores específicos de mezclas de líquidos se puede hacer en forma aproximada asumiendo mezcla ideal. Esto por supuesto no es cierto, particularmente para los electrolitos, pero en general se obtienen estimaciones razonables por medio de la ecuación (24):

$$C_{p_m} = \sum_{i=1}^{NC} x_i C_{p_i} \quad (26)$$

La ecuación (26) también ha sido empleada para soluciones de sólidos iónicos y no iónicos en líquidos orgánicos y en agua con buenos resultados.

Comparando valores experimentales con los calculados por la ecuación (26) para varias mezclas de todo tipo se verifican los mayores errores para soluciones acuosas de electrolitos fuertemente disociados a elevada concentración del soluto mientras las mezclas de líquidos orgánicos presentan errores menores.

El error medio de soluciones acuosas de electrolitos fuertes es del orden del 6% mientras para soluciones acuosas de sustancias orgánicas es del orden del 5%. Por último el error medio de soluciones de sustancias orgánicas es del orden del 2%.

VIII.4 DENSIDADES DE LÍQUIDOS

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Nos ocuparemos aquí de mencionar algunos de los principales métodos de estimación de densidades de líquidos. No estudiaremos los métodos de estimación de densidades de gases, que suponemos perfectamente conocidos dando por sabido que se calculan a partir de ecuaciones de estado, brevemente discutidas en el Capítulo anterior.

Nos ocuparemos fundamentalmente de los métodos más exactos y que requieren menor cantidad de información. Existen dos condiciones distinguibles del estado líquido. Cuando el líquido se encuentra en presencia de su vapor (lo que significa sobre la curva de burbuja) se dice que es líquido saturado. Cuando el líquido está a mayor presión de la que le corresponde para la temperatura de ebullición o cuando está a menor temperatura de la que haría que hierva a esa presión se dice que está sobreenfriado o comprimido.

Muy a menudo se calcula para el estado saturado porque es necesario para el cálculo de propiedades de equilibrio líquido-vapor; de las propiedades del estado saturado nos interesa la densidad.

VIII.4.1 Densidades de líquidos puros

VIII.4.1.1 Densidad en el punto normal de ebullición

La densidad en el punto normal de ebullición es una variable usada por algunos métodos de estimación de otras propiedades, lo que hace que tenga interés práctico determinar o estimar su valor. Si bien es cierto que en la mayoría de los casos la determinación experimental de la densidad de líquidos en el punto normal de ebullición no plantea dificultades técnicas insuperables, a veces esta resulta incómoda por diversos motivos: peligrosidad, toxicidad o posible descomposición del producto, lo que hace atractiva la estimación de su valor.

El método de Tyn y Calus ha demostrado ser suficientemente exacto y se puede utilizar con confianza.

$$1/\rho_b = V_b = 0.285V_c^{1.048} \quad (27)$$

donde: ρ_b es la densidad molar en el punto normal de ebullición [gmol/cm^3];
 V_b es el volumen molar en el punto normal de ebullición [cm^3/gmol];
 V_c es el volumen crítico [cm^3/gmol].

El error promedio encontrado por esta técnica sobre 32 compuestos entre los que se encuentran sustancias no polares, polares y asociativas, es sólo del 2%, con mayor error en las sustancias fuertemente disociadas, iónicas y con puente de hidrógeno. Por ejemplo, el ácido clorhídrico tiene un error de -6.8% mientras el benceno tiene un error de -0.1%.

Ejemplo (Tomado de Reid y col.)

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Estimar el volumen molar del clorobenceno en su punto normal de ebullición.

Datos

$$V_c = 308 \text{ cm}^3 / \text{gmol}$$

Solución

$$V_b = 0.285V_c^{1.048} = 0.285 \times 308^{1.048} = 115.6 \text{ cm}^3 / \text{gmol}$$

Puesto que el valor experimental es 115 cm³ /gmol, el error es de 0.5%.

VIII.4.1.2 Correlación de Hankinson y Thomson

Esta correlación permite calcular la densidad del líquido saturado y del líquido sobreenfriado. Es un trabajo basado en más de 4500 datos recopilados de la literatura y sometidos a un proceso de análisis para detectar los posibles errores experimentales, recalculando en algunos casos los valores publicados de factor acéntrico y de Z_{Ra} , que se pueden encontrar en la referencia (Reid, Prausnitz y Poling) en un listado correspondiente a 190 compuestos comunes. La ecuación es la siguiente.

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^* (1 - \omega_{srk} V_R^\delta) \quad (28)$$

donde: V_s es el volumen de líquido saturado [cm³/gmol]; V^* es un "volumen característico" cuyo valor es parecido al volumen crítico, generalmente mayor, listado en la referencia (Reid, Prausnitz y Poling). Si no aparece en la lista se puede estimar por medio de la ecuación (29) [cm³ /gmol]; ω_{srk} es el factor acéntrico de la ecuación S-R-K, también listado en la referencia (Reid, Prausnitz y Poling); V_R° y V_R^δ son dos variables que calculan las ecuaciones (30) y (31).

$$V^* = \frac{R T_c}{P_c} (a' + b' \omega_{srk} + c' \omega_{srk}^2) \quad (29)$$

$$a' = 0.2851686 \quad b' = -0.0637911 \quad c' = 0.01379173$$

Estos valores de a' , b' y c' son valores medios válidos para todos los hidrocarburos. Para mayor exactitud se recomienda usar valores listados en la referencia (Reid, Prausnitz y Poling) donde se discriminan valores por clase de hidrocarburo.

$$V_R^* = 1 + a(1 - Tr)^{1/3} + b(1 - Tr)^{2/3} + c(1 - Tr) + d(1 - Tr)^{4/3} \quad (30)$$

(Validez: $0.25 < Tr < 0.95$)

$$V_R^\delta = \frac{e + f Tr + g Tr^2 + h Tr^3}{Tr - 1.00001} \quad (31)$$

donde: $a = -1.52816$ $b = 1.43907$ $c = -0.81466$ $d = 0.190454$
 $e = -0.296123$ $f = 0.386914$ $g = -0.0427258$ $h = -0.480645$

Para líquidos sobreenfriados o comprimidos tenemos la siguiente ecuación, que es una forma modificada de la ecuación de Tait (1888).

$$V = V_s \left(1 - C \ln \frac{B + P}{B + P_s} \right) \quad (32)$$

donde V_s es el volumen de líquido saturado (ecuación (28)) y B se obtiene de:

$$B = Pc \left[a(1 - Tr)^{1/3} + b(1 - Tr)^{2/3} + d(1 - Tr) + e_1(1 - Tr)^{4/3} - 1 \right] \quad (33)$$

$$C = j + k \omega_{srk} \quad (34)$$

donde:

$$e_1 = \exp(f + g \omega_{srk} + h \omega_{srk}^2)$$

$a = -9.070217$ $b = 62.45326$ $d = -135.1102$ $f = 4.79594$
 $g = 0.250047$ $h = 1.14188$ $j = 0.0861488$ $k = 0.0344483$

La presión de saturación P_s se puede obtener de la siguiente ecuación:

$$\log_{10} Pr = Pr^0 + \omega_{srk} Pr^1 \quad (35)$$

$$Pr^0 = 5.8031817 \log_{10}(Tr) + 0.07608141 \left[35 - \frac{36}{Tr} - 96.736 \log_{10}(Tr) + Tr^6 \right]$$

$$Pr^1 = 4.86601 \left(\log_{10}(Tr) + 0.03721754 \left[35 - \frac{36}{Tr} - 96.736 \log_{10}(Tr) + Tr^6 \right] \right)$$

VIII.4.1.3 Método de Rackett modificado

El método de Rackett modificado por Spencer y Danner da el volumen para líquido saturado. Dado que las diferencias con el estado comprimido generalmente son importantes, no se recomienda usarla para el estado comprimido.

$$V_s = \frac{1}{\rho_s} = \frac{R T_c}{P_c} Z_{Ra}^{(1+(1-Tr)^{2.7})} \quad (36)$$

donde Z_{Ra} es el coeficiente de compresibilidad cuyos valores podemos encontrar en la referencia (Reid, Prausnitz y Poling), y son parecidos al Z_c . Si no se cuenta con valores confiables de Z_{Ra} se puede usar Z_c en su lugar, pero la exactitud es menor, pues los valores de Z_{Ra} oscilan entre un 5% en exceso a 1% en defecto respecto a los valores de Z_c . También se puede estimar a partir del factor acéntrico.

$$Z_{Ra} = 0.29056 - 0.0877\omega \quad (37)$$

Interpolación por un punto

La ecuación de Rackett o su versión modificada se puede usar conociendo un valor experimental confiable a una temperatura para predecir las densidades a otras temperaturas distintas. Supongamos conocer V_1 a T_1 ; por la ecuación (36):

$$V_{s1} = \frac{R T_c}{P_c} Z_{Ra}^{(1+(1-Tr1)^{2.7})} \quad (38)$$

$$V_s = \frac{R T_c}{P_c} Z_{Ra}^{(1+(1-Tr1)^{2.7})} \quad (39)$$

de donde:

En forma similar se puede describir la densidad de forma análoga a la (37).

$$\frac{V_s}{V_{sl}} = Z_{Ra}^{1+(1-Tr)^{2.7} - [1+(1-TrI)^{2.7}]} = Z_{Ra}^{((1-Tr)^{2.7} - (1-TrI)^{2.7})} \quad (40)$$

$$V_s = V_{sl} Z_{Ra}^{((1-Tr)^{2.7} - (1-TrI)^{2.7})} \quad (41)$$

La forma siguiente se ha correlacionado para 700 compuestos orgánicos (Yaws y col, 1991):

$$\rho = \frac{A}{B^{(1-Tr)^{2.7}}} \quad (42)$$

donde: ρ es la densidad a la temperatura reducida Tr [g/cm^3]. Esta es otra forma modificada de la ecuación de Rackett, en la que $B = Zc$ y:

$$A = \rho B^{(1-Tr)^{2.7}} \quad (43)$$

Esta ecuación sirve sobre todo para evaluar la densidad en el estado comprimido, pero también proporciona valores de densidad de líquido saturado si se emplea la temperatura reducida de saturación.

Para estimar la densidad del líquido saturado se usa la correlación de Rackett modificada o la correlación de Hankinson y Thomson. Para estimar la densidad de líquido sobre enfriado es conveniente usar la interpolación de un punto.

VIII.4.2. Densidades de mezclas de líquidos

El estado líquido aún no es tan conocido como el gaseoso. No existe un tratamiento simple y uniforme para la multiplicidad de fenómenos asociativos y coligativos que ocurren en mezclas líquidas. Se han hecho algunos intentos más o menos exitosos para describir las propiedades de las mezclas de líquidos mediante las reglas de mezclado que damos a continuación.

A) Reglas de Chueh y Prausnitz: (Prausnitz y Chueh)

$$Tc_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \phi_i \phi_j Tc_{ij} \quad , \quad Tc_{ij} = k_{ij} (Tc_i Tc_j)^{1/2} \quad (44)$$

$$\phi_i = \frac{x_i Vc_i}{\sum_{i=1}^{NC} x_i Vc_i} \quad \phi_j = \frac{x_j Vc_j}{\sum_{j=1}^{NC} x_j Vc_j} \quad (45)$$

$$k_{ij} = 1 - \frac{8 (Vc_i Vc_j)^{1/2}}{(Vc_i^{1/3} Vc_j^{1/3})^3} \quad (46)$$

Estas reglas se han recomendado como especialmente adecuadas para la ecuación de Rackett modificada. Esta queda expresada de la siguiente forma.

$$V_{ms} = \frac{1}{\rho_{ms}} = R Z_{Ram}^{[1+(1-Tr)^{2/7}]} \sum_{i=1}^{NC} \left(y_i \frac{Tc_i}{Pc_i} \right) \quad (47)$$

donde:

$$Tr = \frac{T}{Tc_m} \quad Z_{Ram} = \sum_{i=1}^{NC} x_i Z_{Rai} \quad (48)$$

VIII.5 ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICA DE TRANSPORTE

A continuación, habiendo tratado someramente los métodos para la estimación de entalpías y propiedades relacionadas, se analizarán brevemente, según se comentó en la introducción, algunos de los métodos propuestos para la estimación de propiedades de transporte. Esta sección es sólo para dar una idea al respecto, ya que la cantidad de métodos propuestos para cada propiedad, y el número de las mismas, hace prohibitivo cualquier análisis en profundidad.

La diferencia fundamental entre estas y las propiedades de equilibrio o las

P-V-T que tratamos anteriormente consiste en que las propiedades de transporte están relacionadas con el transporte de masa, energía y cantidad de movimiento y no son propiedades de equilibrio macroscópico.

Existe otra diferencia importante: las propiedades de transporte, como alguna de las de equilibrio, son más difíciles de medir exactamente que las P-V-T. Por ejemplo, parece haber consenso en las distintas fuentes que las variaciones en los datos experimentales de conductividad térmica publicados hasta ahora están en el orden del 5-10%. Por lo tanto, cuando se afirma que el "error" de un cierto método de estimación de conductividad térmica es de un cierto orden, se hace esta afirmación en base a la comparación de valores calculados por ese método con valores experimentales. De modo que si el "error" está en el mismo orden que las variaciones de los datos experimentales podemos afirmar que sus resultados son tan buenos como un valor experimental. Ahora, ¿qué pasa en el caso de que el error sea menor?. ¿Podemos afirmar que el resultado es "mejor que un dato experimental"? ¡Por supuesto que no!. A lo sumo podemos decir que es tan bueno como un dato experimental, o más exactamente que tiene una exactitud del mismo orden que la dispersión de los datos experimentales. Puesto que en la práctica los fenómenos de transporte casi nunca se presentan aislados, la estimación de propiedades de transporte en forma conjunta con las propiedades de equilibrio y las propiedades P-V-T en general se plantea como una necesidad ineludible en la simulación estática o dinámica de procesos industriales.

VIII.5.1. Viscosidad

En este punto nos ocuparemos de la estimación de viscosidad de gases y líquidos así como de sus mezclas. Trataremos fundamentalmente los modelos aplicables a las sustancias puras y algunas sustancias de composición constante como los cortes de petróleo.

VIII.5.1.1 Viscosidad de gases

No nos detendremos en la enunciación y mucho menos en el estudio de la teoría de la transferencia de cantidad de movimiento, dando por conocidas las bases de la teoría cinética de las propiedades de transporte. Primero trataremos la viscosidad de gases puros a baja presión, luego la de gases densos y por último la viscosidad de mezclas de gases.

Viscosidad de gases puros a baja presión

La viscosidad de gases puros a presiones bajas o moderadas se puede estimar por medio de varios métodos. Se destacan dos de ellos: el método de Chung y el método de estados correspondientes de Reichenberg.

Se puede usar cualquiera de los dos métodos para estimar la viscosidad de gases puros a baja presión, con errores del orden de 0.5 a 1.5% para gases no polares y de 2 a 4% para gases polares. El método de Chung requiere un poco más

información que el de Reichenberg (ver bibliografía recomendada al final del Capítulo).

Viscosidad de mezclas de gases a baja presión

A baja presión sigue siendo válida la teoría cinética de Chapman-Enskog. Los métodos para estimar la viscosidad de mezclas de gases a baja presión son básicamente interpolativos, esto es, requieren conocer las viscosidades de sus componentes. El método de Reichenberg es el más complicado pero también bastante más exacto. Incorpora elementos de la teoría cinética de Hirschfelder Curtiss y Bird. El método de Wilke es más simple pero menos exacto y requiere menos información. Las reglas de mezclado de Chung en cambio exigen conocer las viscosidades de los componentes puros pero da resultados más pobres que los métodos anteriores.

En síntesis, para evaluar la viscosidad de una mezcla de gases a baja presión disponemos principalmente de dos métodos. El método de Reichenberg es más complejo que el de Wilke, pero proporciona resultados algo más exactos en forma consistente.

Viscosidad de gases puros a alta presión

La viscosidad depende fuertemente de la presión cerca del punto crítico y a una temperatura reducida de alrededor de 1 a 2 a presiones altas. A temperaturas reducidas muy altas la viscosidad en cambio es casi independiente de la presión.

Esto es posible explicarlo mediante la teoría de Enskog de los gases densos. Esta se basa en la suposición de que el gas consiste en esferas densas y rígidas que se comportan como un sistema de baja densidad de esferas rígidas.

La teoría de gas denso de Enskog no es capaz de predecir satisfactoriamente la viscosidad, pero suministra una base teórica sobre la que se han construido varias correlaciones que permiten estimarla razonablemente bien.

Se han publicado muchos métodos de los cuales el de Chung debe mencionarse por su relativa simplicidad y por su exactitud. Esta es una extensión del método usado para la estimación de viscosidad a bajas presiones. Tiene la ventaja de que tiene embebido el cálculo de viscosidad a baja presión por lo que no requiere ningún valor de viscosidad.

Viscosidad de mezclas de gases a alta presión

La viscosidad de mezclas de gases a alta presión se puede calcular por medio de la técnica de Chung ya mencionada para el caso de gases puros a alta presión combinada con la técnica de Wilke para mezclas de gases a baja presión.

VIII.5.1.2 Viscosidad de líquidos

La estimación de viscosidades en el estado líquido no tiene absolutamente nada que ver, ni teórica ni prácticamente, con los métodos usados para gases. La

viscosidad de líquido es varias veces superior a la de gas. Esta diferencia se debe a las fuertes interacciones entre partículas que se pueden presentar con mayor facilidad en el estado líquido, de modo que la no idealidad del líquido debida a la polaridad o puente de hidrógeno influye fuertemente en la viscosidad.

En la práctica de la ingeniería a menudo estamos más interesados en la viscosidad cinemática que en la dinámica. Si se grafica el $\log(\nu)$ en función de la temperatura se obtiene una línea prácticamente recta tanto para el estado líquido como para el vapor. Esto ha llevado a muchos investigadores a correlacionar la viscosidad cinemática con la temperatura en varias formas, de las que existen tablas muy completas.

Efecto de la temperatura en la viscosidad de líquido

Para la mayoría de los líquidos la viscosidad decrece con la temperatura. Son excepciones unas pocas sustancias, notablemente los aceites lubricantes sintéticos en los que conviene que la viscosidad sea pequeña a baja temperatura para que el motor (que arranca siempre frío) no tenga tanta resistencia pero a medida que se calienta es necesario que la viscosidad aumente para producir una mejor lubricación.

La función que mejor describe la variación de la viscosidad de los líquidos con la temperatura es la siguiente.

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (49)$$

Esta forma, comúnmente llamada ecuación de Andrade, representa muy bien el comportamiento de la mayoría de los líquidos. Otra ecuación que a veces se emplea para este fin es la siguiente.

$$\mu = A T_B \quad (50)$$

Una variante de la ecuación de Andrade se conoce como ecuación de Vogel.

$$\ln \mu = A + \frac{B}{C + T} \quad (51)$$

Por último también es muy usada la siguiente ecuación.

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + C T + D T^2 \quad (52)$$

En la referencia (Reid, Prausnitz y Poling) hay una extensa tabla de constantes A, B, C y D para las ecuaciones (49), (50), (51) y (52).

Viscosidad de líquidos a baja temperatura

Cuando no se conocen las constantes de las ecuaciones anteriores no queda otra salida que hacer una estimación por medio de alguno de los métodos disponibles. Los errores que se pueden esperar son grandes y variables. Ninguna de las técnicas publicadas hasta ahora es totalmente satisfactoria por uno u otro motivo, y de ellas se pueden mencionar las de Orrick y Erbar y la de Thomas. No porque resulten claramente superiores a las otras, sino porque son más sencillas y requieren menos información. El método de Orrick y Erbar es un método de contribuciones de grupo, con un error promedio del 15%, mientras que el método de Thomas es un método de contribuciones de grupo similar al anterior. Proporciona la viscosidad de líquido saturado de sustancias no polares y no asociadas. El método de Thomas no se puede usar en líquidos fuertemente polares o que tengan puente de H, por ejemplo alcoholes.

Siempre que sea posible se deben preferir los valores estimados mediante las ecuaciones (49) a (52) antes que cualquier valor estimado por otros métodos, porque las constantes de las mismas han sido obtenidas a partir de una gran cantidad de valores experimentales. Si esto no es posible puede usarse el método de Orrick y Erbar para alcoholes y ácidos, o el método de Thomas para otras sustancias.

Viscosidad de líquidos a alta temperatura

Las correlaciones para baja temperatura asumen que la viscosidad es una función lineal de la inversa de la temperatura absoluta. Esto es más o menos cierto hasta $T_r = 0.7$ pero por encima de este límite deja de serlo. Desde este valor hasta el punto crítico (zona de alta temperatura) los modelos que mejor describen la viscosidad de líquido son del tipo de estados correspondientes, por ejemplo la técnica de Letsou y Stiel, válida solo para líquidos saturados.

Efecto de la presión en la viscosidad de líquido

La viscosidad de los líquidos por debajo del punto de ebullición normal no resulta particularmente sensible a la presión, pero a presiones muy altas se han observado aumentos muy grandes. Parece una regla general el hecho de que cuanto más compleja sea la estructura molecular tanto mayor resultará el efecto de la presión.

El aumento de presión aumenta bastante la viscosidad de un líquido. Este aumento se puede estimar a partir de la siguiente ecuación en la que la viscosidad a alta presión se refiere a la del líquido saturado a la misma temperatura.

$$\frac{\mu}{\mu_s} = \frac{1 + D(\Delta P_{sr}/2.118)^A}{1 + \omega C \Delta P_{sr}} \quad (53)$$

donde: μ es la viscosidad del líquido a la presión P y temperatura T [Centi Poises];
 μ_s es la viscosidad del líquido saturado a la presión Pv y temperatura T;
A es un parámetro dado por la ecuación (54);
 Δp_{sr} es la diferencia reducida de presiones dada por la ecuación (55);
C es un parámetro dado por la ecuación (56);
D es un parámetro dado por la ecuación (57);
 ω es el factor acéntrico;

$$A = 0.9991 - \frac{4.674 \cdot 10^{-4}}{1.0523/Tr^{0.03877} - 1.0513} \quad (54)$$

$$\Delta p_{sr} = \frac{P - P_v}{P_c} \quad (55)$$

$$C = -0.07921 + 2.1616 Tr - 13.404 Tr^2 + 44.1706 Tr^3 - 84.8291 Tr^4 + \\ + 96.1209 Tr^5 - 59.8127 Tr^6 + 15.6719 Tr^7 \quad (56)$$

$$D = \frac{0.3257}{(1.0039 - Tr^{2.573})^{0.2906}} - 0.2086 \quad (57)$$

Lucas comprobó la exactitud de este modelo para 55 líquidos polares y no polares, encontrando un error menor del 10%. No resulta fácil evaluar el grado de exactitud de esta y otras correlaciones por la falta de datos experimentales de viscosidad de líquidos a presiones elevadas, debido a las dificultades que presenta su medición.

Viscosidad de mezclas de líquidos

Existen dos tipos de situación posible cuando se debe estimar la viscosidad de mezclas de líquidos. O bien no se conocen o no es posible estimar las viscosidades de los componentes de la mezcla en esas condiciones, o bien se conocen o se pueden estimar con exactitud. El primer caso es el más difícil de resolver y por suerte se presenta en la práctica con menor frecuencia. En el segundo caso existen muchos modelos simples, confiables y relativamente exactos que permiten simular el problema.

No se conocen las viscosidades de los componentes

En este caso sólo existen modelos para temperaturas que se encuentran por debajo o ligeramente por encima del punto normal de ebullición de sus componentes. Es decir, están restringidos a temperaturas reducidas de sus componentes menores que 0.7 aproximadamente. La razón es que, como ya se ha sugerido, para temperaturas menores de $Tr = 0.7$ la viscosidad es muy sensible a la estructura química de los componentes; la polaridad y los efectos asociativos pueden afectar significativamente a la viscosidad. Esta es la causa de que la viscosidad cinemática sea menos sensible a la composición que la viscosidad dinámica porque al dividir por la densidad en cierto modo se compensan los efectos polares y asociativos, que actúan de forma parecida en ambas.

El método de Teja y Rice, se trata de una técnica basada en el teorema de los estados correspondientes, y es un procedimiento parcialmente interpolativo, en el que se necesitan las viscosidades de los integrantes de la mezcla a una temperatura diferente de la de la mezcla. Tiene una estructura similar a la de las correlaciones de dos fluidos de referencia, como la de la ecuación de Lee-Kesler.

Se conocen las viscosidades de los componentes

Se pueden distinguir dos situaciones diferentes. En el primer caso se mezclan especies que no interactúan entre sí, como es el caso de los hidrocarburos.

Como la mezcla es ideal, podemos asumir que la viscosidad es aditiva. Entonces se podrá calcular la viscosidad de la mezcla mediante cualquier regla ideal de aditividad de propiedades.

En el segundo caso las especies presentes interactúan mutuamente de alguna manera. Si la intensidad de la interacción es pequeña o moderada, todavía es posible aplicar reglas ideales con cierto grado de éxito. Si la interacción es fuerte se hace necesario emplear parámetros de interacción obtenidos a partir de datos experimentales que corrijan las reglas ideales para tomar en cuenta la no idealidad, o tomar alguna otra medida correctiva.

Si no se cuenta con datos experimentales y no se corrige para tomar en cuenta la no idealidad de la mezcla, la exactitud de las reglas ideales es muy cuestionable, y probablemente sus resultados estarán muy alejados de la realidad. Por ejemplo se puede usar el método de Grunberg-Nissan (Reid, Prausnitz y Poling).

En muchos casos de interés práctico como el de las mezclas de hidrocarburos se pueden aplicar reglas ideales con resultados razonablemente satisfactorios. Se han sugerido muchas ecuaciones para estimar la viscosidad de mezclas ideales de líquidos entre las que podemos mencionar la de Wilke. Un enfoque alternativo más exacto se debe a Lobe.

El método de Lobe da resultados consistentemente mejores y si bien ninguno de los dos es demasiado exacto es probable que proporcione resultados satisfactorios en la mayoría de los casos. Se aconseja usar el método de Lobe si se dispone de valores experimentales de las densidades individuales y de la mezcla.

VIII.5.2 Conductividad térmica de gases a baja presión

La teoría de la conductividad térmica está bastante desarrollada a partir del trabajo de Eucken. Sin entrar en detalles, haremos un esbozo a grandes rasgos de las líneas generales de esta teoría porque si bien no tiene mucho valor práctico debido a las dificultades que surgen para evaluar algunas de sus variables, proporciona una base sobre la que se fundamentan muchos métodos prácticos.

Esencialmente Eucken expresa el llamado factor de Eucken en función de la energía molecular, distinguiendo entre las dos contribuciones fundamentales a dicha energía: interna y traslacional. La energía interna está relacionada con la temperatura del gas mientras la energía traslacional depende de la velocidad de las moléculas y por lo tanto está relacionada con la temperatura y la presión.

Método de Eucken

Para gases monoatómicos la teoría de Eucken proporciona la siguiente ecuación.

$$\frac{k M}{\mu C_v} = 1 + \frac{9/4}{C_p/R - 1} \quad (58)$$

Esta ecuación asume moléculas que no interactúan entre sí y por lo tanto sólo resulta aplicable a gases no polares.

Como el objetivo de la estimación de k es muy a menudo aplicarla al cálculo del número de Prandtl, resulta interesante acotar que se puede deducir en forma directa una expresión para calcularlo de la ecuación de Eucken. El número de Prandtl es importante para estimar coeficientes de transmisión de calor por conducción y convección. Para los gases el número de Prandtl es prácticamente independiente de la temperatura porque tanto C_p como μ y k aumentan con la temperatura del mismo modo, o casi. También es casi independiente de la presión, para presiones bajas y moderadas. Esto permite hacer estimaciones muy rápidas de conductividad térmica.

$$N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k} \quad (59)$$

Observe que para obtener k a partir del número de Eucken es preciso estimar μ y C_v , que es función de C_p . Es la misma información que se necesita para estimar k a partir del número de Prandtl.

En la teoría de Eucken para gases a baja densidad es posible obtener la siguiente fórmula que permite calcular el número de Prandtl para cualquier temperatura y a baja presión, partiendo de datos experimentales o estimados de C_p° a la misma temperatura.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

$$N_{Pr} = \frac{Cp^\circ}{Cp^\circ + 2.48} \quad (60)$$

También se puede emplear la siguiente fórmula:

$$N_{Pr} = \frac{4}{9 - \frac{5}{\gamma}} \quad (61)$$

Cualquiera de las dos fórmulas da resultados coincidentes con los experimentales para gases "ideales" como aire, N_2 u O_2 pero sus resultados difieren algo para gases polares o asociados (NH_3 , vapor de H_2O , etc).

Se puede esperar que este valor no varíe mucho con un aumento moderado de presión. Para gases polares es preferible adoptar un valor de $N_{Pr} = 0.86$ ya que no responden a la teoría de Eucken, que idealiza moléculas al considerarlas no polares. Para gases puros a alta presión esta fórmula es poco confiable, y es preferible estimar por separado cada componente del N_{Pr} y calcularlo a partir de los valores individuales, dado que en particular para moléculas complejas es difícil la estimación porque el Cp varía mucho más que los otros con la presión. Igual procedimiento se debe adoptar para mezclas de gases, estimando cada propiedad para la mezcla y luego a partir de ellas el N_{Pr} .

En la práctica el cálculo de la conductividad térmica de gases puros o mezclas a baja presión no se hace por medio de la teoría de Eucken, a menos que se quiera una estimación solo aproximada. Los métodos de predicción de Roy-Thodos, Chung y Ely-Hanley son un poco más exactos aunque mucho más complejos. No obstante a veces tienen un error mayor que la ecuación de Eucken (Reid, Prausnitz y Poling).

Con la excepción del de Roy-Thodos, los métodos de predicción de conductividad térmica de gases puros a presión ambiente se basan en ecuaciones que ponen el factor de Eucken en función de alguna variable como Cv , ω o Tr . Por lo tanto se necesitan conocer valores independientes de μ y Cv . El método de Eucken tiende a proporcionar valores demasiado bajos, mientras el método de Chung produce valores algo mayores que los experimentales pero con poco error para gases no polares, aunque tiende a errores mayores para gases polares. Se aconseja usar el método de Chung o el de Eucken para gases no polares y el de Roy-Thodos de contribuciones de grupo para gases orgánicos polares (Reid, Prausnitz y Poling).

Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de gases a baja presión

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

El ajuste de datos experimentales de conductividad térmica de gases a presiones normales muestra que un polinomio de tercer grado resulta satisfactorio.

$$k = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (62)$$

En la referencia (Reid, Prausnitz y Poling) se listan valores de los coeficientes para muchos gases.

Efecto de la presión en la conductividad térmica de los gases

A baja presión el coeficiente de conductividad térmica de los gases mono y poliatómicos se puede considerar constante, ya que varía muy poco con la presión. En rigor varía en forma casi lineal, pero con una pendiente muy pequeña. Esto no es así para presiones mayores de 50 bar, incluso a temperaturas elevadas. En las cercanías del punto crítico las variaciones son particularmente bruscas.

Los procedimientos de estimación más usuales emplean el principio de los estados correspondientes. La forma general de los mismos es la siguiente.

$$k - k^\circ = f(\rho) \quad (63)$$

donde: k es la conductividad térmica a presión elevada, k° es la conductividad térmica a baja presión y ρ es la densidad.

También puede utilizarse el método de Stiel y Thodos o el de Chung. No se puede aconsejar el uso de una u otra técnica basándose en la exactitud, ya que es similar. El método de S-T exige conocer la conductividad a baja presión mientras el método de Chung no la necesita porque la calcula. Ninguno de los métodos es aplicable a sustancias polares, y aun para sustancias no polares el error puede ser grande.

VIII.5.3 Conductividad térmica de mezclas de gases a baja presión

La conductividad térmica normalmente no es una función lineal de la fracción molar. Esto elimina de plano las técnicas basadas en las reglas de mezclado ideal.

Cuanto mayor diferencia hay en tamaño y/o peso de los componentes tanto mayor es la discrepancia respecto de la idealidad. Por eso todas las técnicas disponibles son de naturaleza empírica, por ejemplo, el método de Wassiljewa, Mason y Saxena. El método de Wassiljewa tiene una gran similitud con el método de Wilke para estimar viscosidad de mezclas de gases.

Conductividad térmica de mezclas de gases a alta presión

No hay muchos datos disponibles de conductividades térmicas de mezclas

de gases a alta presión. Para estimarla se puede usar el método de Stiel-Thodos para mezclas de gases no polares.

VIII.5.4 Conductividad térmica de líquidos

Como ya se dijo antes, la teoría cinética de los líquidos está muy lejos de tener el éxito que ha tenido en su aplicación a los gases. Es un hecho que todos los métodos de predicción de propiedades que conocemos hasta ahora son de naturaleza empírica, lo que demuestra que todavía no se comprende totalmente el estado líquido. Es evidente que existe una diferencia cualitativa fundamental en el comportamiento de las moléculas en ambos estados. En el estado gaseoso las moléculas tienen relativa libertad de movimiento y los campos de fuerzas intermoleculares tienen una influencia menor en su comportamiento que en el estado líquido. Como consecuencia, la viscosidad y la conductividad térmica son mucho mayores en los líquidos que en los gases.

Es posible estimar en forma aproximada la conductividad térmica de líquidos mediante el número de Prandtl. Una ecuación que permite estimarlo de un modo solo aproximado (con errores medios de 19% y máximos de hasta 100%) es la siguiente.

$$\log_{10} (N_{Pr}) = 0.113 \frac{\Delta H_v}{T} - 1.8 \quad (64)$$

donde: ΔH_v es el calor latente de vaporización [cal/gmol];

T es la temperatura [°K].

La (64) es válida para el intervalo de temperaturas $-50 < T < 100$ °C y sólo para líquidos con peso molecular < 150 .

Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de líquidos

La conductividad térmica de los líquidos disminuye con la temperatura, con la excepción del agua, las soluciones acuosas y algunas moléculas que tienen varios grupos hidroxilo y/o amina. Los datos experimentales se pueden describir bien mediante un polinomio cúbico. En la referencia (Reid, Prausnitz y Poling) se tabulan estas constantes para varios líquidos comunes.

Conductividad térmica de líquidos a baja presión

La conductividad térmica de los líquidos puros por debajo del punto de ebullición está en su mayoría en el entorno desde 0.1 a 0.17 W/(m °K). Por ser un intervalo muy estrecho resulta más fácil encontrar relaciones empíricas que permitan calcularla. Dos métodos conocidos para ello son el de Latini y el de Sato-Riedel. El error del método de Latini varía pero normalmente es menor del 10%, y no es aplicable en compuestos polares. El método de Sato y Riedel (también llamado del punto de ebullición) calcula la conductividad térmica a la temperatura normal de

ebullición y luego corrige ese valor a otra temperatura. La ecuación para calcularla en el punto normal de ebullición es la de Sato.

$$k_b = \frac{1.11}{\sqrt{M}} \quad (65)$$

Luego, para calcular el valor de k a otra temperatura usamos la ecuación de Riedel. Combinando ambas resulta la siguiente ecuación.

$$k = \frac{1.11}{\sqrt{M}} \frac{3 + 20(1 - Tr)^{2/3}}{3 + 20(1 - Tbr)^{2/3}} \quad (66)$$

Los errores varían ampliamente, siendo mayores para hidrocarburos de bajo peso molecular y de cadena ramificada. Generalmente el valor estimado resulta menor que el experimental. No funciona en compuestos polares.

Los métodos de Latini y de Sato-Riedel tienen más o menos la misma exactitud. Se aconseja usar cualquiera de ambos para líquidos orgánicos por debajo de la temperatura de ebullición. Cabe esperar en este caso errores máximos por debajo del 15%. Si el líquido no es polar y la temperatura reducida es mayor de 0.9 aproximadamente se aconseja usar alguno de los métodos para líquidos a presiones elevadas que se discuten a continuación. Se aconseja usar la correlación de Sastri y Rao para líquidos polares siempre que $Tr \leq 0.9$. No se conoce ninguna correlación confiable para líquidos polares a $Tr > 0.95$.

Efecto de la presión en la conductividad térmica de los líquidos

Normalmente el efecto es despreciable, hasta presiones del orden de 50 a 60 bar, excepto en las cercanías del punto crítico, donde el líquido se comporta de modo anómalo. Se han propuesto varias correlaciones entre las que podemos citar los métodos de Missenard y Latini. Ambas son válidas para líquidos polares y no polares.

Ambos métodos dan errores similares y comparativamente bajos. Se puede emplear cualquiera de ellos con confianza. El método de Missenard es más general, mientras el de Latini está limitado a hidrocarburos.

Conductividad térmica de mezclas de líquidos

Para mezclas de hidrocarburos la regla de mezcla ideal da excelentes resultados

$$k_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i k_i \quad (67)$$

Además, se pueden estimar las conductividades térmicas de mezclas líquidas a las temperaturas y presiones habituales en la industria mediante dos de los muchos métodos publicados hasta ahora. Las estimaciones son un poco menores a los valores experimentales pero el error no es muy grande. Estos métodos son los de Filippov y de Li. Ambos métodos son comparables en exactitud. El método de Li tiene la ventaja de permitir la estimación de la conductividad térmica de mezclas multicomponentes, pero exige conocer los volúmenes de líquido puro y las fracciones molares de todos los componentes. El método de Filippov es el recomendado para mezclas binarias (ver Reid, Prausnitz y Poling).

VIII.5.5. Coeficiente de difusión

El término coeficiente de difusión o difusividad se suele emplear en la literatura como una medida de la tasa de transferencia de masa en ausencia de mezcla, ya sea mecánica o convectiva. En realidad, el fenómeno se produce inducido por varias causas. Se puede producir por el efecto de gradientes de presión (lo que llamaremos difusión por presión). También puede resultar de la existencia en la fase de gradientes de temperatura (difusión térmica), de la existencia de gradientes de concentración y por último se puede producir por la acción de otras fuerzas externas (difusión forzada).

Estimación mediante correlaciones empíricas

Para sistemas gaseosos, si bien las predicciones obtenidas a partir de la teoría de Chapman-Enskog son bastante exactas para muchos sistemas, en algunos casos proporciona valores mucho más erróneos que lo que permite suponer el promedio de error encontrado.

Esto ha impulsado la creación de varias técnicas empíricas. Entre otras técnicas podemos mencionar las de Arnold, Gilliland, Wilke-Lee, Slatery-Bird, Bailey, Chen-Othmer, Othmer-Chen y Fuller-Schettler-Giddings. Prácticamente todas producen resultados de exactitud comparable, aunque en algunos sistemas se verifican desviaciones muy superiores al promedio (Reid, Prausnitz y Poling).

Coeficiente de difusión en sistemas líquidos binarios

El coeficiente de difusión en mezclas líquidas es muy inferior al que presentan las mezclas gaseosas debido a la menor movilidad molecular, pero por otro lado los gradientes de concentración que se pueden encontrar son grandes, de modo que la difusividad tiene una influencia gravitante en los fenómenos difusionales del estado líquido. La teoría de la difusión en el estado líquido está todavía en sus comienzos, es muy ideal y no podemos esperar mucho de ella. Sin embargo, como en otros casos, la termodinámica permite deducir las formas de las relaciones que rigen el fenómeno, y luego los investigadores se encargan de encontrar fórmulas empíricas utilizables para fines prácticos. Además, en la actualidad se están dando grandes pasos en el campo de la estimación.

La teoría indica que la difusividad es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la viscosidad del solvente y al tamaño de las moléculas del soluto. Intuitivamente comprendemos que es así ya que resulta lógico que a mayor agitación térmica molecular haya mayor movilidad, y por lo tanto mayor difusividad del soluto en el solvente. Por otra parte cuanto más viscoso sea el solvente y cuanto mayores sean las moléculas del soluto tanto más dificultad tendrá el soluto para difundirse en el solvente. La ecuación de Stokes-Einstein refleja este enfoque teórico.

$$D_{AB} = \frac{R T}{6 \pi \mu_B r_A} \quad (68)$$

donde: μ_B es la viscosidad del solvente y r_A es el radio del soluto, admitiendo que se trata de moléculas esféricas.

También se ha intentado atacar el problema desde otros ángulos. Se ha intentado explicarlo desde la teoría cinética y la mecánica estadística pero con pobres resultados.

Efecto de la temperatura y la concentración en la difusión en los líquidos

No basta estimar la difusividad de una especie química a dilución infinita para simular el comportamiento de los sistemas líquidos, porque en la práctica se encuentran muchas mezclas y soluciones en las que los gradientes de concentración son mucho menores. Será preciso entonces apreciar la influencia de la concentración en la difusividad. Por otra parte, puesto que los métodos que hemos examinado la estiman a temperatura ambiente, será necesario determinar la magnitud de la influencia de la temperatura. Para revisar los métodos apropiados para tales tareas se recomienda un análisis de la bibliografía recomendada.

BIBLIOGRAFÍA

- ▶ Manual del Ingeniero Químico, 6 ed. - Perry R. H., ed.
- ▶ The Properties of Gases and Liquids - Reid, Prausnitz y Poling (4a ed).
- ▶ An Improved Viscosity Temperature Chart for Hydrocarbons - Wright, W.A. - Journal of Materials, vol. 4, n° 1, 1969, pág. 19-27.
- ▶ Correlation Constants for Liquids - Yaws y Miller - Chemical Engineering October 23, 1976, pág. 127.
- ▶ Jasper J.J - J. Phys. Chem. Ref. Data, vol 1, 1972, pág. 841.
- ▶ Propiedades de los Gases y Líquidos - Reid y Sherwood (trad. en castellano de la segunda edición del original en inglés).
- ▶ Prediction of the Viscosity and Thermal Conductivity in Hydrocarbon Mixtures by Computer Program TRAPP - Ely y Hanley - Gas Processors Association, Proceedings of the 6th Annual Convention, vol 60, 1981, pág.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- 20-29.
- ▶ Save Time in Computing Density - Hydrocarbon Processing, vol 55, n° 5, 1976, pág. 199-201.
 - ▶ Equation for Liquid Density - Yaws, Yang, Hopper y Cawley - Hydrocarbon Processing, January 1991, pág. 103.
 - ▶ Computer calculations for high-pressure vapor-liquid equilibria - Prausnitz y Chueh.
 - ▶ Heat Capacities for 700 Compounds - Yaws, Ni y Chiang - Hydrocarbon Processing, May 9 1988, pág. 91.
 - ▶ Technical Data Book - American Petroleum Institute.
 - ▶ Correlation Constants for Chemical Compounds - Heats of Vaporization - Thakore, Miller y Yaws - Chemical Engineering, August 16 1976, pág. 85.