

Unidad

4

Estimación de Propiedades

Introducción

Uno de los problemas más frecuentes con los que se suele encontrar un ingeniero químico en el ejercicio de su profesión es el de conocer las propiedades de las diferentes sustancias que intervienen en los procesos químicos con los que está involucrado. A través de los años se ha logrado recolectar una gran cantidad de datos experimentales, sin embargo el creciente y acelerado desarrollo tecnológico hace que estos esfuerzos sean insuficientes y que el ingeniero se vea obligado a utilizar una cantidad de métodos para estimar propiedades. El objetivo de esta unidad es hacer una breve recapitulación de los diferentes métodos de estimación de propiedades de mayor uso en ingeniería.

Contenido

Esta unidad consta de los siguientes temas:

Tema	Página
1. Estimación de propiedades	80
2. Presión de vapor	81
3. Volumen específico	84
4. Capacidad calorífica	87
5. Viscosidad dinámica	88
6. Conductividad térmica	91
7. Coeficiente de difusión	93
8. Tensión superficial	96

Tema 1

Estimación de propiedades

Las propiedades físicas de cada sustancia dependen directamente de la naturaleza de sus moléculas. Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades físicas de las sustancias implica un conocimiento del comportamiento molecular de las mismas que muchas veces no se tiene. Esto obliga a predecir el comportamiento que tendría dicha sustancia para así poder dar un valor estimado de la propiedad bajo estudio.

La estimación de propiedades puede estar basada en teoría, en correlaciones de datos experimentales, o en una combinación de ambos. Un aspecto sumamente importante a la hora de decidir cuál método de estimación se va a utilizar, es determinar el uso que se le va a dar a la propiedad en particular. Muchas aplicaciones ingenieriles requieren únicamente estimaciones aproximadas, por lo que pueden utilizarse métodos de estimación de relativa sencillez.

Todas las propiedades macroscópicas están relacionadas con la estructura molecular, la cual determina la magnitud y naturaleza de las fuerzas intermoleculares. Este concepto de estructura ha dado lugar al **método de contribución de grupos**; como indica su nombre, la idea en que se basa este método es que puede considerarse que los compuestos están constituidos por combinaciones de grupos funcionales, que la contribución de cada grupo a una propiedad se puede tabular y que las contribuciones de los grupos se pueden correlacionar y/o sumar para dar la propiedad deseada del compuesto. La suposición es que un grupo como $-\text{CH}_3$ ó $-\text{OH}$ se comporta de manera idéntica sin importar en qué molécula aparezca. Tal suposición no es estrictamente cierta, por lo que los métodos de contribución de grupos sólo producen propiedades aproximadas. El método de contribución de grupos más utilizado tal vez sea UNIFAC, que forma parte de muchas bases de datos computarizadas.

Tema 2

Presión de vapor

Por lo general se llama vapor a un gas que existe por debajo de su temperatura crítica porque puede condensarse. Si se comprime continuamente un gas puro a temperatura constante, siempre que la temperatura sea menor que la temperatura crítica, tarde o temprano se alcanzará una presión en la que el gas comenzará a condensarse y convertirse en líquido (o sólido). De aquí en adelante, se reservará la palabra vapor para describir un gas por debajo de su punto crítico, y se usará la palabra gas o gas no condensable para describir un gas que está por encima del punto crítico o un gas en un proceso en el que no se puede condensar.

Si el vapor y el líquido de un componente puro están en equilibrio, la presión de equilibrio se denomina presión de vapor. A una temperatura dada sólo hay una presión en que las fases líquida y de vapor de una sustancia pura pueden existir en equilibrio.

Se han propuesto muchas formas funcionales para predecir la presión de vapor (P^*) a partir de T y viceversa, la más sencilla de todas las expresiones es la propuesta por Antoine.

Ecuación de Antoine:

La ecuación de Antoine es una relación con tres constantes A , B y C que son específicas para cada sustancia en particular.

$$\ln P^* = A - \frac{B}{C + T} \quad (4.1)$$

donde:

P^*	presión de vapor, mmHg
T	temperatura, K
A, B y C	constantes de Antoine (Tabla 4.1)

Sigue.....

Tabla 4.1: Constantes de Antoine para diferentes sustancias

Nombre	Fórmula	Rango (K)	A	B	C
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	290-430	16,8080	3405,57	-56,34
Acetona	C_3H_6O	241-350	16,6513	2940,46	-35,93
Amoníaco	NH_3	179-261	16,9481	2132,50	-32,98
Benceno	C_6H_6	280-377	15,9008	2788,51	-52,36
Disulfuro de Carbono	CS_2	288-342	15,9844	2690,85	-31,62
Tetracloruro de carbono	CCl_4	253-374	15,8742	2808,19	-45,99
Cloroformo	$CHCl_3$	260-370	15,9732	2696,79	-46,16
Ciclohexano	C_6H_{12}	280-380	15,7527	2766,63	-50,50
Acetato de etilo	$C_4H_8O_2$	260-385	16,1516	2790,50	-57,15
Alcohol etílico	C_2H_6O	270-369	18,5242	3578,91	-50,50
n-Heptano	C_7H_{16}	270-400	15,8737	2911,32	-56,51
n-Hexano	C_6H_{14}	245-370	15,8366	2697,55	-48,78
n-Pentano	C_5H_{12}	229-330	15,8333	2477,07	-39,94
Dióxido de azufre	SO_2	195-280	16,7680	2302,35	-35,97
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	280-410	16,0137	3096,52	-53,67
Agua	H_2O	284-441	18,3036	3816,44	-46,13

El rango de temperaturas para el cual la ecuación de Antoine es aplicable es limitado y, en la mayoría de los casos, el rango de presiones oscila entre 0,01 y 2 bar. Nunca debe utilizarse este método fuera del rango recomendado en la Tabla 4.1 para cada sustancia en particular.

Sigue.....

Continuación de presión de vapor.....

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

Esta ecuación es más compleja que la de Antoine, ya que se requiere de mayor información.

$$\ln P_r^* = B \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + C \ln T_r + \frac{27}{64} \left(\frac{P_r^*}{T_r^2} - 1 \right) \quad (4.2)$$

donde,

P_r^* presión de vapor reducida (P^*/P_c)

P_c presión crítica

T_r temperatura reducida (T/T_c)

T_c temperatura crítica

B constante que se calcula a partir de la Ec.(4.3)

C constante que se calcula a partir de la Ec.(4.4)

Para calcular B se evalúa la ecuación (4.2) en el punto de ebullición normal; es decir, $P=1$ atm y $T=T_b$.

$$B = \frac{\ln P_c + 2,67 \ln T_{br} + \frac{27}{64} \left[\left(\frac{1}{P_c T_{br}^2} \right) - 1 \right]}{1 - 1/T_{br} - 0,7816 \ln T_{br}} \quad (4.3)$$

donde,

T_{br} temperatura de ebullición normal reducida (T_b/T_c)

Una vez calculada la constante B , la constante C puede evaluarse usando la siguiente expresión:

$$C = 0,7816B + 2,67 \quad (4.4)$$

Tema 3**Volumen específico**

Las ecuaciones de estado permiten calcular el volumen específico de una sustancia pura a determinadas condiciones de presión y temperatura. Algunas de las ecuaciones de estado más utilizadas son:

Gas ideal:

$$P * v = R * T$$

- P presión absoluta.
- v volumen específico.
- R constante de los gases.
- T temperatura absoluta.

Gas real:

$$P.v = Z.R.T$$

- P presión absoluta.
- v volumen específico.
- R constante de los gases.
- T temperatura absoluta.
- Z factor de compresibilidad.

Sigue.....

Continuación de volumen específico.....

ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Modelo de Van der Waals:

$$P = \frac{R.T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Parámetros:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{(64P_c)} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

P presión absoluta.

v volumen específico.

R constante de los gases.

T temperatura absoluta.

T_c temperatura crítica.

P_c presión crítica.

Modelo de Redlich-Kwong-Soave (R-K-S):

$$P = \frac{R.T}{v-b} - \frac{a.\alpha}{v.(v+b)}$$

Parámetros:

$$a = 0,42747.R^2T_c^2/P_c \quad b = 0,08664.R.T_c/P_c$$

$$T_r = T/T_c$$

$$\alpha = \left[1 + (0,48508 + 1,55171.\omega - 0,15613.\omega^2) \times (1 - T_r^{0,5}) \right]^2$$

P presión absoluta.

v volumen específico.

R constante de los gases.

Sigue.....

Continuación de volumen específico.....

T	temperatura absoluta.
T _c	temperatura crítica.
P _c	presión crítica.
ω	factor acéntrico.
T _r	temperatura reducida.

Modelo de Peng-Robinson (P-R):

$$P = \frac{R.T}{v-b} - \frac{a.\alpha}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Parámetros:

$$a = 0,45724.R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad b = 0,07780.R \frac{T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + (0,37464 + 1,54226.\omega - 0,26992.\omega^2) \times (1 - T_r^{0,5}) \right]^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

P	presión absoluta.
v	volumen específico.
R	constante de los gases.
T	temperatura absoluta.
T _c	temperatura crítica.
P _c	presión crítica.
ω	factor acéntrico.
T _r	temperatura reducida.

Tema 4

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica de una sustancia representa la cantidad de energía requerida para incrementar su temperatura en un grado. Esta energía puede proporcionarse por transferencia de calor en cierto proceso especializado.

Las dimensiones de la capacidad calorífica son:

$$[\text{Energía}]/[\text{Temperatura}][\text{Masa o moles}]$$

La capacidad calorífica varía con la temperatura para los sólidos, los líquidos y los gases reales. Casi todas las correlaciones propuestas para estimar capacidades caloríficas tienen la forma de ecuaciones polinómicas hasta de orden tres; aunque es posible conseguir otro tipo de ecuaciones de ajuste.

En la Tabla 4.2 se muestran algunas correlaciones para estimar la capacidad calorífica de algunas sustancias de uso común.

Tabla 4.2 Capacidad calorífica para algunas sustancias de uso común

Forma: (1) $C_p = a + b(T) + c(T)^2 + d(T)^3$

(2) $C_p = a + b(T) + c(T)^2$

Unidades: $J/mol\ K$ ó $J/mol\ ^\circ C$

Compuesto	Fórmula	Estado	Forma	T	a	b.10 ²	c.10 ⁵	d.10 ⁹	Rango T
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Gas	1	°C	71,96	20,10	-12,78	34,76	0-1200
Aire	---	Gas	1	°C	28,94	0,4147	0,3191	-1,965	0-1500
Benceno	C ₆ H ₆	Líquido	1	K	-7,27329	77,054	-164,82	1897,9	279-350
Carbonato de calcio	CaCO ₃	Cristal	2	K	82,34	4,975	-12,87x10 ¹⁰	---	273-1033
Carbono	C	Cristal	2	K	11,18	1,095	-4,891x10 ¹⁰	---	273-1373
Cobre	Cu	Cristal	1	K	22,76	0,06117	---	---	273-1357

Tema 5

Viscosidad dinámica

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a deformarse. Si se aplica una fuerza cortante a un fluido confinado, el fluido se moverá y se establecerá un gradiente de velocidad dentro de él, con un valor máximo de la velocidad en el punto en el cual se aplica la fuerza. Si la fuerza cortante (F) por unidad de área (A) en cualquier punto se divide por el gradiente de velocidad ($V_x=dV/dx$), la relación que se obtiene se define como la viscosidad dinámica del medio:

$$\mu = \frac{F}{A.V_x} \quad (4.5)$$

Puede deducirse de la Ec. (4.5) que la dimensión de la viscosidad dinámica es $[M][L]^{-1}[T]^{-1}$. Una unidad muy común para expresar la viscosidad dinámica es el poise, centipoise o micropoise. Un poise (P) se define como 1g/cm s y equivale a 100 cP (centipoise), que equivalen a 0,1 Pa.s, que a su vez equivalen a 0,0672 lb/ft.s.

La viscosidad cinemática es la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad. Con la densidad en poise y la densidad en gramos por centímetro cúbico, la unidad de la viscosidad cinemática es el *stoke*, con unidades de centímetro cuadrado por segundo.

Estimación de viscosidades de líquidos:

La ecuación de Gambill con un error promedio del 17%, propone calcular la viscosidad de líquidos en su punto de ebullición de la siguiente forma:

$$\mu_b = 0,324\rho_{lb}^{1/2} \quad (4.6)$$

donde,

μ_b viscosidad del líquido en el punto de ebullición, cP

Sigue.....

Continuación de viscosidad dinámica.....

ρ_{lb} densidad del líquido en el punto de ebullición, g/cm³

La ecuación de Thomas permite calcular la viscosidad de líquidos con un error promedio del 20%.

$$\mu = 0,1167 \rho_l^{1/2} 10^\gamma \quad (4.7)$$

donde,

μ viscosidad, cP

γ constante que se calcula como $\gamma = B \left(\frac{1 - T_r}{T_r} \right)$

ρ_l densidad del líquido, g/cm³

B constante calculada mediante la Tabla 4.3

Tabla 4.3: Contribuciones estructurales para calcular B

<i>Compuesto</i>	<i>Valor de B</i>
Carbono	-0,462
Hidrógeno	0,249
Oxígeno	0,054
Cloro	0,340
Bromo	0,326
Yodo	0,335
Azufre	0,043
C ₆ H ₅ -	0,385
Enlace doble	0,478
CO- (cetonas, ésteres)	0,105
CN- (cianuros)	0,381

La ecuación de Thomas puede utilizarse para calcular la viscosidad de líquidos que se encuentre por debajo de su temperatura de ebullición y cuando el valor de la viscosidad no exceda de los 15 cP.

Sigue.....

Continuación de viscosidad dinámica.....

Para calcular la viscosidad de una mezcla de dos líquidos se puede utilizar la siguiente regla de mezclado:

$$\mu_m^{1/3} = x_1 \mu_1^{1/3} + x_2 \mu_2^{1/3} \quad (4.8)$$

donde:

x_1 y x_2 fracciones molares

Estimación de viscosidades de gases:

Todas las técnicas de estimación de viscosidades de gases están basadas en la teoría de Chapman-Enskog. Esta teoría tiene cuatro suposiciones básicas: En el gas ocurren únicamente colisiones binarias, el movimiento de las moléculas durante una colisión puede ser descrito por medio de la mecánica clásica, las colisiones son elásticas y las fuerzas intermoleculares actúan sobre los centros fijos de las moléculas.

La correlación de Chapman-Enskog tiene la siguiente forma:

$$\mu = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_u} \quad (4.9)$$

donde:

μ viscosidad del gas puro, cP

T temperatura, K

σ y Ω_u diámetro molecular e integral de colisión

Tema 6**Conductividad térmica**

La conductividad térmica, k , es una propiedad que se utiliza en la mayoría de los problemas de transferencia de calor. Es sumamente importante en el transporte de energía. Suele expresarse en dimensiones de $[E]/[T].[L].[\Theta]$.

Estimación de conductividad térmica para gases:

Al igual que el caso de la viscosidad, para gases *monoatómicos* se puede aplicar la teoría rigurosa de Chapman-Enskog; su fórmula para la conductividad calorífica de los gases monoatómicos a baja densidad y a la temperatura T (K) es:

$$k = 1,9891 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \cdot \Omega_k}$$

k conductividad térmica ($\text{cal.cm}^{-1}.\text{seg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T temperatura (K).

M peso molecular.

σ diámetro molecular (\AA).

Ω_k integral de colisión.

Sigue.....

Continuación de conductividad térmica para gases.....

Para los gases poliatómicos a bajas presiones se puede usar la ecuación de Eucken:

$$k = \left(C_p + \frac{5}{4} \frac{R}{M} \right) \mu$$

C_p capacidad calorífica.

R constante de los gases.

M peso molecular.

μ viscosidad.

Tema 7**Coeficientes de difusión**

El uso extensivo del término “difusión” en la literatura de ingeniería química está basado en un sentimiento intuitivo para el concepto. Por ejemplo, difusión se refiere al transporte neto de materia dentro de una fase sin que halla mezclado (por medios mecánicos o por convección). Tanto la teoría como la experimentación han demostrado que puede haber difusión debido a gradientes de presión (difusión mecánica), gradientes de temperatura (difusión térmica) y gradientes de concentración. La constante de proporcionalidad entre el flujo molar y el potencial es el coeficiente de difusión o difusividad.

Estimación de coeficientes de difusión para gases:

Varias ecuaciones semiempíricas se han deducido usando la teoría cinética como base. Gilliland (1934) propuso que la difusividad se calculase a partir de la ecuación:

$$D_{AB} = 4,3 \times 10^{-9} \frac{T^{3/2}}{P \left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right)^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

D_{AB} difusividad (m^2/s).

T temperatura (K).

M peso molecular.

V volumen molar en el punto de ebullición normal ($m^3/kmol$).

P presión total (atm).

Sigue.....

Continuación de difusión para gases.....

Los volúmenes atómico y molecular se presentan en la tabla.

Sustancia	Volumen atómico x 10 ³ (m ³ /Kátomo)	Sustancia	Volumen molecular x 10 ³ (m ³ /Kmol)
Bromo	27.0	Aire	29.9
Carbón	14.8	Br ₂	53.2
Cloro	24.6	Cl ₂	48.4
Hidrógeno	3.7	CO	30.7
Yodo	37.0	CO ₂	34.0
Nitrógeno	15.6	COS	51.5
Nitrógeno en aminas primarias	10.5	H ₂	14.3
Nitrógeno en aminas secundarias	12.0	H ₂ O	18.9
Oxígeno	7.4	H ₂ S	32.9
Oxígeno en ésteres metílicos	9.1	I ₂	71.5
Oxígeno en ésteres superiores	11.0	N ₂	31.2
Oxígeno en ácidos	12.0	NH ₃	25.8
Oxígeno en éteres metílicos	9.9	NO	23.6
Oxígeno en éteres superiores	11.0	N ₂ O	36.4
Azufre	25.6	O ₂	25.6
Anillo de benceno	-15.0	SO ₂	44.8
Anillo de naftaleno	-30.0		

Para pares de gases no polares, se puede usar la ecuación de Chapman-Enskog:

$$D_{AB} = \frac{1,858 \times 10^{-27} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

D_{AB} difusividad (m²/s).

T temperatura (K).

M peso molecular.

P presión total (atm).

σ_{AB} diámetro de colisión (m).

Ω_D integral de colisión.

Sigue.....

Continuación de difusión para gases.....

Para un sistema binario, las constantes necesarias para determinar la integral de colisión, se determinan como sigue:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \qquad \frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \times \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{1/2}$$

Estimación de coeficientes de difusividad para líquidos:

Wilke y Chang (1955) obtuvieron una ecuación para predecir difusividades en soluciones diluidas de no electrolitos.

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{1.17 \times 10^{-3} (\xi_B M_B)^{1/2} T}{V_A^{0.6} \mu}$$

D_{AB}° coeficiente de interdifusión en soluciones diluidas (m^2/s).

T temperatura (K).

M_B peso molecular del solvente.

V_A volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal (m^3/kmol).

μ viscosidad de la solución (cP).

ξ_B factor de asociación del solvente B.

Los valores recomendados para el factor de asociación son: 1,0 para solventes no polares como el benceno, éter e hidrocarburos alifáticos; 1,5 para el etanol; 1,9 para el metanol y 2,6 para el agua.

Tema 8

Tensión superficial

Se dice que la tensión superficial es la fuerza por unidad de longitud que se ejerce tangencialmente sobre la superficie de separación entre un líquido y un gas, o entre un líquido y un sólido; a esta fuerza se debe el hecho de que la superficie de un líquido presente un comportamiento semejante al de una membrana tensa. Esta capa que separa a la fase líquida de la gaseosa podría ser considerada como una tercera fase, la cual posee un espesor apenas de unas cuantas moléculas y cuyas propiedades varían entre las de ambas fases. Entre estas variaciones se observan gradientes tanto de densidad como de energía molecular.

Las aplicaciones de los efectos superficiales tienen un gran alcance a nivel industrial y biológico, ya que muchas reacciones se producen con mayor facilidad sobre la superficie de catalizadores, haciendo de suma importancia su estudio para el desarrollo de productos químicos industriales.

Definición

Se define la tensión superficial como la fuerza por unidad de longitud que se ejerce tangencialmente sobre la superficie de separación entre un líquido y un gas, o entre un líquido y un sólido; a esta fuerza se debe el hecho que la superficie de un líquido presente un comportamiento semejante al de una membrana tensa. Esta capa que separa la fase líquida de la gaseosa podría ser considerada como una tercera fase, la cual posee un espesor de apenas unas cuantas moléculas y cuyas propiedades varían entre las de ambas fases. Entre estas variaciones se observan gradientes muy grandes de densidad (Reid *et al.*, 1968).

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

Por otro lado, se conoce como tensión interfacial a la energía libre de superficie que se presenta en un sistema de dos o más fases líquidas no miscibles o parcialmente miscibles que se hallan en equilibrio termodinámico. Esta tensión interfacial es análoga a la tensión superficial entre un líquido y un gas, aunque los valores numéricamente sean menores que las mayores tensiones superficiales de un líquido puro, y se expresa en unidades de energía por unidad de área (Reid *et al.*, 1968).

Métodos de medición

En la literatura se puede encontrar una amplia cantidad de métodos experimentales desarrollados para la medición de la tensión superficial (Adamson, 1967). Todos éstos se basan en la existencia de una serie de fenómenos naturales los cuales se ven afectados por la tensión superficial.

El método de ascenso capilar

Este es uno de los métodos más antiguos (desde los tiempos de Leonardo da Vinci) para la medición de la tensión superficial. Cuando un capilar vertical (Fig. 3) se sumerge parcialmente en un líquido que lo moja perfectamente, este líquido asciende hasta un nivel h .

Figura 3. El Método de Ascenso Capilar.

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

Esta altura como una primera aproximación, se puede expresar como:

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}$$

donde r es el radio del capilar (se supone igual al radio de curvatura), g es la aceleración de gravedad y ρ es la densidad del líquido (menos la densidad del aire que lo rodea, la cual puede ser apreciable) (Bikerman, 1958).

Este método ha sido ampliamente estudiado y se ha tomado en cuenta muchos aspectos que influyen en los resultados. Entre éstos se encuentran: la desviación de la forma esférica del menisco, el ángulo de contacto, la forma de la sección transversal del capilar, etc.

Comúnmente son utilizados capilares de cristal por ser transparentes y pueden ser mojados por la mayoría de los líquidos. Éstos deben estar perfectamente limpios, colocados completamente en dirección vertical, se debe conocer con exactitud su radio y ser de sección transversal uniforme y sin desviaciones muy grandes de la geometría circular (Adamson, 1967)

El método del peso de la gota

Como se ilustra en la Fig. 4, el procedimiento a seguir en este método es formar gotas al final de un tubo capilar y posteriormente permitirles que caigan dentro de un recipiente. Se continúa con este procedimiento hasta recolectar una cantidad grande para que el peso de una gota pueda ser determinado con exactitud.

Figura 4: Método del Peso de la Gota

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

Se ha encontrado que el peso de una gota que cae de un tubo capilar es proporcional a la tensión superficial del líquido y del radio del capilar (Tate, 1864). Si el sólido es mojado pobremente por el líquido el radio que se utiliza es el interno del orificio del capilar. De lo contrario, el líquido se esparce sobre las paredes exteriores del tubo y el radio externo del mismo se convierte en un parámetro significativo.

Una ecuación general para el peso de la gota w en función de la tensión superficial es:

$$w = 2\pi r \sigma$$

en el cual r es el radio del capilar.

En la práctica se obtiene un peso w' el cual es menor que el valor "ideal" w . La situación ha sido tratada matemáticamente por medio de un factor de corrección f . De tal manera que se tiene:

$$w = 2\pi r \sigma f (g \rho r^2 / 2 \sigma)$$

donde $g \rho r^2 / 2 \sigma$ es un parámetro adimensional y f es el factor de corrección.

Una condición importante que se debe satisfacer en la medición del peso de la gota es que las mismas sean formadas muy lentamente, en intervalos aproximados de un minuto.

El método de la máxima presión de burbuja

El procedimiento consiste en formar una burbuja de un gas inerte en el líquido al cual se le desea medir la tensión superficial (Fig. 5). Para tubos pequeños, la secuencia de formas que sigue la burbuja durante su formación es tal que, mientras sea ésta una sección esférica, su radio pasará a través de un mínimo justo en el momento cuando la forma sea hemisférica. En este punto el radio de la gota es igual al del tubo y es cuando el sistema sufre el mayor ΔP , siendo éste igual a:

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

$$\Delta P = 2\sigma/r$$

donde r es el radio del tubo. Si el líquido moja el material sólido, la burbuja se forma en la pared interna y r será entonces el radio interno del tubo.

Figura 5: Método de la Máxima Presión de Burbuja

Debido a que el tubo está a una distancia arbitraria t por debajo de la superficie del líquido, el ΔP está dado por $(P_{\max} - P_t)$ donde P_{\max} es la máxima presión medida y P_t es la presión correspondiente a la altura hidrostática h (Adamson, 1967).

El método de la máxima presión de burbuja es bueno con aproximadamente un 10% de exactitud, no depende del ángulo de contacto, requiere solamente conocimiento de la densidad del líquido y la medición puede ser realizada rápidamente.

Método del anillo

El método consiste en la determinación de la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie de un líquido. Se supone como primera aproximación que la fuerza de separación es consecuencia de la tensión superficial multiplicada por el perímetro de la superficie separada. Por lo cual, para un anillo (Fig. 6):

$$W_{\text{total}} = W_{\text{anillo}} + 4\pi r \sigma$$

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

El método posee una buena precisión. El anillo usualmente es puesto bajo llamas antes de ser usado para remover contaminantes en la superficie (tales como grasas), y se recomienda usar un recipiente para el líquido que se pueda rebosar de tal manera de asegurar la presencia de una superficie líquida limpia. Se necesita un ángulo de contacto cero o muy cercano para asegurar buenos resultados (Adamson, 1967).

Métodos basados en la forma de una gota o burbuja estática

En principio, es posible determinar la tensión superficial a partir de la medición de la forma de una gota, siempre que los efectos de tensión superficial y fuerza de gravedad sean comparables. El procedimiento general consiste en la formación de una gota bajo condiciones ajenas a perturbaciones y luego realizar una serie de mediciones de las dimensiones de la gota.

Gota Colocada (Sessile Drop)

En el caso de una gota colocada el método consiste en medir la distancia h desde la cima de la gota hasta el plano ecuatorial y su respectivo radio ecuatorial r (Fig. 7).

Posteriormente se utiliza una correlación del estilo:

$$f = f(h/r)$$

para así obtener un factor de corrección para la aproximación:

$$\sigma = f \Delta\rho g h^2 / 2$$

Figura 7: Forma de una Gota Colocada

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

Estos resultados tan sencillos son independientes del valor del ángulo de contacto debido a que la configuración involucrada en los cálculos sólo se encuentran entre la cima y el plano ecuatorial. Para este método es conveniente el uso de gotas grandes y que no posean irregularidades en su contorno, debido a que se pierde la figura de sólido de revolución y esto afecta notablemente los resultados (Adamson, 1967).

Gota Colgante (Pendant Drop)

El método de la gota colgante es uno de los más utilizados para la medición de la tensión superficial. Este requiere solamente una pequeña cantidad de líquido y es de fácil aplicabilidad para situaciones de medición a temperaturas elevadas o materiales reactivos (Adamson, 1967). Si se dispone de un excelente equipo óptico es posible obtener una buena precisión en la estimación de la tensión superficial.

Worthington (1881, 1885) fue el primero en mostrar como la tensión superficial de un líquido puede ser evaluada de la forma de una gota. Con la técnica con que se disponía en ese tiempo, él sugirió trazar sobre un papel y a mano la imagen magnificada de la gota colgante. Ferguson (1912) propuso utilizar una fotografía de la gota de manera de minimizar los errores en el trazado manual. El método de la gota colgante estuvo en controversia por varios años hasta que Andreas *et al.* (1938) diseñó una técnica experimental mejor, usando tanto una cámara como una iluminación especial. En este tiempo, las mediciones de las gotas colgantes eran efectuadas fotografiando una gota. Luego, mediante ampliaciones, eran medidos el diámetro máximo (D_E) y el diámetro D_S a la distancia D_E de la base de la gota (Hansen y Rodsrud, 1990) (Fig. 8). Este

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

procedimiento era muy laborioso y por ese motivo el método de la gota colgante no era utilizado frecuentemente a pesar de conocerse muy bien sus ventajas con respecto a las otras técnicas. Sin embargo, los avances tecnológicos en materia de digitalización de imágenes de video y la utilización de computadoras han abierto la posibilidad de hacer más rápido y preciso el registro de las coordenadas del perfil de la gota y su posterior análisis numérico (López de Ramos, 1993).

Figura 8: Forma de una Gota Colgante.

Los métodos mencionados anteriormente necesitan la solución de la ecuación de Laplace-Young. Ésta es una ecuación diferencial para la forma de un menisco en equilibrio que se encuentra entre dos fluidos de densidad uniforme. En el caso de la gota colgante esta ecuación puede ser escrita como:

$$2H = -\frac{\Delta\rho g}{\sigma} y + \frac{2}{R_o}$$

donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre la gota y los alrededores, g es la aceleración de la gravedad, R_o es el radio de curvatura en la base de la gota y $2H$ es la curvatura media de la superficie de revolución tridimensional.

La superficie de una gota colgante se puede generar rotando una curva rígida alrededor de un eje fijo. Suponiendo que el perfil de la gota es representado por $y = y(x)$, la curvatura se puede escribir como:

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

$$2H = \frac{dy/dx}{x \left[1 + (dy/dx)^2\right]^{1/2}} + \frac{d^2y/dx^2}{\left[1 + (dy/dx)^2\right]^{1/2}}$$

con lo cual la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden no lineal.

La integración numérica de la ecuación de Laplace-Young fue hecha por primera vez por Bashforth y Adam (1883). Años después fue recalculada por Fordham (1948), Niederhauser y Bartell (1948) y Stauffer (1965). Posteriormente, se hizo uso de las ventajas de las computadoras y se diseñaron mejores y más sofisticados métodos como los utilizados por Padday y Pitt (1971), Girault *et al.* (1982), Rotember *et al.* (1983), Huth y Reed (1983), Jennings y Pallas (1988), Pallas y Harrison (1990), Hansen y Rodsrud (1990) y López de Ramos *et al.* (1993).

Hansen y Rodsrud (1990) resolvieron numéricamente la ecuación de Laplace-Young usando el algoritmo de integración numérica Kutta-Merson con ajuste automático de la longitud del paso de integración. Cada uno de los perfiles generados para las gotas colgantes eran medidos matemáticamente y se determinaba D_E por un polinomio de tercer orden ajustado a los cuatro puntos más próximos al máximo y D_S de los cuatro puntos más cercanos a la distancia D_E de la base de la gota. De esta manera ellos correlacionaron la tensión superficial con el factor de forma $\beta = D_S/D_E$. Hansen y Rodsrud (1990) exponen que su correlación es más exacta que una propuesta por Girault *et al.* (1982). La correlación por ellos propuesta fue:

$$\frac{\Delta\rho g R_o^2}{\sigma} = 0.12836 - 0.7577\beta + 1.771\beta^2 - 0.5426\beta^3, \quad 0.1 < \beta < 0.5 \quad (10)$$

Si D_S , D_E , R_o y $\Delta\rho$ se conocen, entonces la tensión superficial puede ser calculada fácilmente de la Ec (10).

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

Otón y Greaves (1994), desarrollaron dos correlaciones para el cálculo de la tensión superficial en función de β , aplicable para el intervalo de β entre 0.1 y 0.5, las cuales son :

$$\frac{\Delta\rho g R_o^2}{\sigma} = 0.1472575 - 0.8541\beta + 1.92162\beta^2 - 0.616797\beta^3 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\rho g R_o^2}{\sigma} = & -0.00095413 + 0.0513047\beta - 0.11528\beta^2 \\ & + 1.38485\beta^3 - 0.725725\beta^4 \end{aligned} \quad (12)$$

El hecho que estos métodos no necesiten resolver la ecuación de Laplace-Young hacen que esta técnica sea una alternativa fácil y rápida para el cálculo de la tensión superficial de gotas colgantes, y solamente una parte del perfil experimental es utilizado.

El procedimiento propuesto por Jennings y Pallas (1988) está basado en el trabajo de Rotemberg *et al.* (1983). En este procedimiento, se define una función objetivo y un método llamado de discriminación rotacional es utilizado de manera de minimizar la función objetivo. Este método es muy exacto, pero requiere la resolución numérica de la ecuación de Laplace-Young varias veces hasta que los puntos del perfil teórico (desde 100 hasta 10.000 puntos) ajusten los datos experimentales.

También, la ecuación de Laplace-Young se puede resolver aproximadamente por medio de métodos de perturbación (Chester, 1977; O'Brien y van der Brule, 1991; O'Brien, 1991, 1994). En estos trabajos se utilizó como parámetro de perturbación una variable relacionada directamente con el tamaño de la gota, donde la diferencia principal entre los trabajos realizados por Chester y O'Brien es el parámetro de perturbación utilizado. El primer autor utilizó el radio de curvatura en la base de la gota y el segundo el radio máximo de la misma como parámetro

Sigue.....

Continuación de tensión superficial.....

de perturbación. En todos los casos, los resultados fueron comparados con las soluciones numéricas de Hartland y Hartley (1976); pero nunca con resultados experimentales.

Más recientemente, López de Ramos (1993) desarrolló un método simple y preciso para la determinación de la tensión superficial usando la forma de una gota colgante. En este trabajo se hace un ajuste del perfil de la gota por medio de funciones de *spline* cúbico y a partir de dicho ajuste obtiene la curvatura de la imagen.

Posteriormente, de la representación gráfica curvatura media contra elevación, la cual según la ecuación de Laplace-Young posee la forma lineal, se obtiene la tensión superficial. Este método ha sido probado con perfiles generados teóricamente y con resultados experimentales de cinco hidrocarburos y de decanol con resultados muy buenos (una desviación de ± 0.1 mN/m con un porcentaje de desviación con respecto a otras fuentes de menos del 10%) y con la posibilidad de automatizar el procedimiento de cálculo.

REFERENCIAS

Creus, A., Instrumentación Industrial, Marcombo Boixareu Editores, Barcelona, 1979.

Felder, R. y R. Rousseau, Principios Elementales de los Procesos Químicos, 2da. Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, 1991.

Himmelblau, D., Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Prentice-Hall International Series, London, 1989.

Hougen, O., Watson, K. y R. Ragatz, Principios de los Procesos Químicos, Tomo I: Balances de Materia y Energía. Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1982.

Ledanois, J. M. y A. L. López de Ramos, Magnitudes, Dimensiones y Conversiones de Unidades, Equinoccio, Caracas, 1996.

Perry, R. y D. Green, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 6th. Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

Reid, R., Prausnitz, J. Y T. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, Third Ed., MacGraw-Hill Book Company, 1977.

Reklaitis, G., Balances de Materia y Energía, McGraw-Hill, México, 1989.

Whitweel, J. y R. Toner, Conservation of Mass and Energy, McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Tokyo, 1969.

Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N., Fenómenos de Transporte, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España, 1982.

Hines, A. y Maddox N., Transferencia de Masa, Fundamentos y Aplicaciones, Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., México, 1987.

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 4.1 Estimar la viscosidad del oxígeno a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 4.2 A las mismas condiciones del problema anterior, calcule la viscosidad cinemática del oxígeno.
- 4.3 Encuentre la viscosidad dinámica y cinemática del nitrógeno a 200°F y 0,5 psig en unidades del sistema CGS.
- 4.4 Calcular la presión de vapor del ácido acético a 390 K usando la ecuación de Antoine.
- 4.5 Calcule la presión de vapor del agua a 400 K.
- 4.6 Calcule el C_p del aire a 0, 100 y 200 °C.
- 4.7 Calcular el C_p del carbono a 300 K.
- 4.8 Busque la temperatura crítica y la presión crítica de las siguientes sustancias: Argón, Acetileno, agua, metano y acetona.
- 4.9 Estimar la densidad en kg/m^3 del amoníaco a presión atmosférica y 100 °C, por tablas, ecuación de gas ideal, gas real y dos ecuaciones cúbicas. Compare sus resultados. Recuerde que $\rho = 1/v$.
- 4.10 Determinar la viscosidad de la acetona a 50 °C y 1 atm, por nomogramas y ecuaciones. Asegúrese de la fase en que se encuentra esta sustancia. Compare sus resultados.
- 4.11 Estime la viscosidad de una mezcla binaria de 0,6 agua y 0,4 metanol (fracciones molares), por la regla de mezclado y directamente del nomograma, comente sus resultados.