



59  
2 ej

**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

---

FACULTAD DE QUIMICA

**T E S I S**

**TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS  
CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS  
DEBILES VOLATILES**

**INGENIERO QUIMICO**

**ALEJANDRO ROMAN LEVARIO ITURBE**

**MEXICO, D. F.**

**1985**



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

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

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

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

## PROLOGO

Palabras de A. Einstein, a los 54 años  
dirigidas a estudiantes de primer grado:

"Estoy muy contento de estar entre ustedes, personas jóvenes y felices. Si un viejo estudiante pudiera decirles una palabra serían estas:

Nunca tomen el estudio como un deber, sino como la envidiable oportunidad de sentir la influencia libertadora que la belleza del conocimiento ejerce en el espíritu, y la alegría y satisfacción personal de usarlo en beneficio de nuestra comunidad a la que ha de pertenecer su trabajo futuro".

No sólo la teoría de la relatividad y otras concepciones científicas fueron las ocupaciones de este infatigable hombre de ciencia, al igual que él un gran número de investigadores a lo largo de la historia han velado por el buen uso que debe darse a cada descubrimiento.

Son invaluable los servicios que han realizado en el campo de la medicina, buscando nuevas formas de combatir las enfermedades: vacunas, trasplantes, cirujías, nuevos medicamentos, etc., aumentando con ello la esperanza de vida; han penetrado al mundo invisible del micro para llegar al conocimiento de la constitución molecular y atómica de la materia con sus combinaciones y complicaciones innumerables, dejando para nuestra admiración el saber que estas partículas y sus conglomerados, grandes y pequeños conforman con maravilloso orden el Universo. Hoy en día, el hombre pasea triunfante por el mar en sus navíos y viaja por el espacio en aviones y astronaves,

con los nuevos medios de comunicación ha hecho posible el "acortamiento" de las distancias en el mundo; mediante métodos computarizados acelera el trabajo que de otra manera sería casi imposible desarrollar; ha habido mayor asentamiento y desarrollo tecnológico e industrial, ...,etc.; sin embargo, en contraposición a todo ello existe también el mal uso que se dá a la investigación científica, uno de ellos es: el bélico.

Es cosa evidente que en sí consideradas, la paz constituye el beneficio más grande de la sociedad humana y la guerra significa la peor de las calamidades. La primera, es "la tranquilidad dentro del orden", efecto de la justicia, es condición indispensable para el disfrute de los derechos, el logro del bienestar y contribuir en alguna forma al avance de la civilización. La guerra, producto de ideologías e intereses nefastos, es por el contrario, la mayor fuente de males para la sociedad, pues significa el trastorno de todas las cosas, la violencia, sufrimientos indecibles del inocente, destrucción y miseria, cuyo balance es siempre un retroceso de la civilización. Esto evidencia que para la humanidad, el estado natural o aquél en armonía con las exigencias de la naturaleza, es la paz y no la guerra.

Alfred Nobel, eminente químico de corazón sensible y humano, experimentó en su propia persona el sufrimiento de saber el mal uso dado a sus investigaciones sobre los explosivos, cuando su intención era la de ayudarse de ellos para dar un noble servicio al género humano.

Con todo esto, hemos de considerar, que la ciencia ha de servir como puente de unión entre los pueblos y como fomento de comunicación entre ellos, no es exclusivista ni tampoco tiene fronteras, orienta el pensar de los hombres hacia la solución de problemas de interés general domesticando así las fuerzas naturales utilizándolas para los fines de la vida humana.

Las actividades científicas, en cuanto contribuyen a hacer efectivo ése dominio encierran también un valor ontológico lleno de

dignidad. El poder de conquista a través de la ciencia es un gran don sobre del cual se tiene que responder; en él se encierra la soberanía del hombre y el afirmarla contesta a una vocación que ha de conducirlo a un mayor grado de perfeccionamiento.

Al igual que otras investigaciones, el objeto de esta tesis es contribuir para orientar la actividad científica del hombre con miras hacia lo trascendente.

# INDÍCE

	Pág.
Resumen .....	i
Agradecimientos.....	ii
Lista de Tablas .....	iii
Lista de Figuras .....	iv
INTRODUCCION .....	1
I. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y DE FASES .....	7
I-A Criterios de equilibrio .....	8
I-B Equilibrio de fases .....	13
I-C Aplicación del criterio de equilibrio de reacciones químicas.....	17
I-D Necesidad de desarrollar un estudio teórico .....	20
II. RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR IN VOLUCRANDO SOLUCIONES ELECTROLITICAS .....	22
III. MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS .....	26
IV. EVALUACION DE FUGACIDADES.....	30
IV-A Evaluación de la fugacidad en la fase líquida .....	31
IV-B Evaluación de la fugacidad en la fase vapor .....	45
V. PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS ....	51
V-A Sistema soluto-disolvente .....	52
V-B Sistemas multicomponentes .....	59
VI. PREDICCIONES TEORICAS Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	63
VI-A Predicciones teóricas .....	64
VI-B Tablas de resultados .....	75

VI-C Análisis de resultados .....	99
CONCLUSIONES .....	103
APLICACIONES INDUSTRIALES .....	106
APENDICE A: Proceso de minimización de la energía libre de $G_i$ bbs .....	108
APENDICE B: Programa "MIEL" .....	116
APENDICE C: Potencial químico en el estado de referencia ....	122
APENDICE D: Determinación del rango de la matriz de átomos y el número de reacciones de ionización independien <u>t</u> tes .....	133
SIMBOLOGIA .....	138
BIBLIOGRAFIA .....	143

# "TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES"

## RESUMEN

El programa de cómputo "MIEL" (Minimización de la Energía Libre) se ha modificado para poder incluir el cálculo termodinámico del equilibrio líquido-vapor en soluciones acuosas conteniendo uno o más electrolitos débiles volátiles: amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, dióxido de azufre, etc. con un dominio de aplicación de temperatura de 0° a 170°C y un intervalo de concentración en fase líquida de dilución infinita a aproximadamente 20 molal. El programa utiliza el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs, en la forma empleada por Gautam y Seider, para determinar la composición molar de las especies iónicas y/o moleculares en cada una de las fases presentes en el sistema al equilibrio, cuando se alimentan datos de temperatura, presión y composición molar de alimentación.

Para el cálculo de coeficientes de fugacidad se tiene implementado el modelo de segundo coeficiente virial de Tarakad y Danner, y para el cálculo de coeficientes de actividad se utiliza la ecuación de Edwards. Se presentan varios resultados numéricos.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al profesor de la Facultad de Química, M.C. Mario Luis Chin Auyón por su guía y aportaciones, así como sus revisiones y sugerencias que permitieron corregir y mejorar muchos aspectos del presente trabajo.

Agradezco también al profesor, titular de la misma escuela, M. C. Antonio Reyes Chumacero su apoyo, aceptación y críticas constructivas.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todas las facilidades que se me brindaron.

Vaya también mi agradecimiento al Dr. Miguel Leyva por todo su apoyo y benevolencia, y al Ing. Alfredo Heredia Navarro por permitirme lograr esta meta.

No con menos calor, doy sinceramente las gracias a quienes me han brindado su apoyo en todo momento, de una u otra forma, para llevar a feliz término el desarrollo de esta tesis.

En forma muy especial, deseo expresar mi profundo agradecimiento a quien considero un verdadero amigo: M.C. Víctor Vivanco Morales por el aporte desinteresado de su amplia experiencia, sus brillantes ideas e incansable labor hasta la conclusión de este trabajo. Así mismo, hago reconocimiento a su profesionalismo y gran calidad humana.

Ha sido un placer trabajar al lado de todos ellos y ha representado una buena experiencia, verdaderamente interesante y estimulante para el ejercicio de mi profesión.

## LISTA DE TABLAS

TABLA		Pag.
1	Efecto de la temperatura sobre el volúmen molar parcial del soluto molar a dilución infinita .....	34
2	Efecto de la temperatura sobre constantes de Henry para electrolitos débiles en agua .....	37
3	Parámetros E y F para la ecuación (50) .....	39
4	Valores estimados para parámetros de interacción molécula-ión para 0° a 170°C .....	41
5	Valores estimados para parámetros de interacción ión-ión .....	44
6	Constantes críticas, radio de giro y factor de polaridad para: H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S y SO <sub>2</sub> .....	49
7	Efecto de la temperatura sobre constantes de disociación de electrolitos débiles en agua .....	55
8-30	Resultados obtenidos .....	76
31	Propiedades termodinámicas de sustancias inorgánicas en el estado gas ideal .....	126
32	Propiedades termodinámicas de los elementos en su estado de referencia .....	126
33	Propiedades termodinámicas de sustancias inorgánicas en solución acuosa .....	127

## LISTA DE FIGURAS

FIG.		Pág.
1	Problemas presentados y soluciones dadas en simulación de procesos químicos con electrolitos .....	3
2	Equilibrio líquido-vapor en un sistema soluto-disolvente .	5
3	Criterios de equilibrio .....	10
4	Consideraciones para el desarrollo de una reacción química .....	18
5	Ventajas de la combinación de un tratamiento teórico-experimental en el estudio de reacciones químicas .....	21
6	Constante de Henry a diferentes temperaturas .....	35
7	Tipos de componentes e interacciones en fase acuosa .....	38
8	Evaluación de las fugacidades de las especies moleculares en fase vapor .....	46
9	Secuencia de cálculo para determinar las composiciones de equilibrio en sistemas electrolíticos acuosos a T y P constantes .....	56
10	Constante de equilibrio a diferentes temperaturas .....	61
11	Solubilidad de dióxido de azufre en agua a 10°C .....	72
12	Minimización de la energía libre de Gibbs .....	110
13	Matriz de coeficientes .....	114

# "TERMODINAMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS DEBILES VOLATILES"

## INTRODUCCION

El uso de simuladores para el análisis y diseño de procesos involucrando electrolitos, está muy limitado por la falta de correlaciones termodinámicas adecuadas para sistemas conteniendo dichas especies químicas. Para muchos sistemas de importancia industrial, las correlaciones existentes son aplicables únicamente a sistemas particulares y sobre un rango limitado de concentraciones, por lo que estas, no proveen una base para tratar nuevos sistemas o para extender el intervalo de datos existentes, debido a que las no idealidades no son consideradas de una manera general y consistente.

Como respuesta al desarrollo ecológico, económico y político, la industria química y del petróleo debe recuperar más eficientemente los electrolitos débiles volátiles de los efluentes de una planta. Para cumplir con este fin, es necesario estudiar el equilibrio líquido-vapor de soluciones acuosas de electrolitos débiles volátiles. Los electrolitos débiles volátiles de mayor importancia industrial son: amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre. La literatura existente para los principales casos comúnmente encontrados en la industria (soluciones acuosas conteniendo dos o más electrolitos débiles volátiles) es muy limitada, ya que la mayoría de los datos experimentales disponibles corresponden a soluciones diluidas y a temperatura ambiente.

Una representación adecuada del equilibrio líquido-vapor de los sistemas  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  es de gran importancia en los cálculos de desorción de agua amarga. Esto fué trabajado recientemente con la ayuda de la correlación de Van Krevelen (1), pero su validez está limitada a sistemas ricos en amoníaco. Es necesaria una repre-

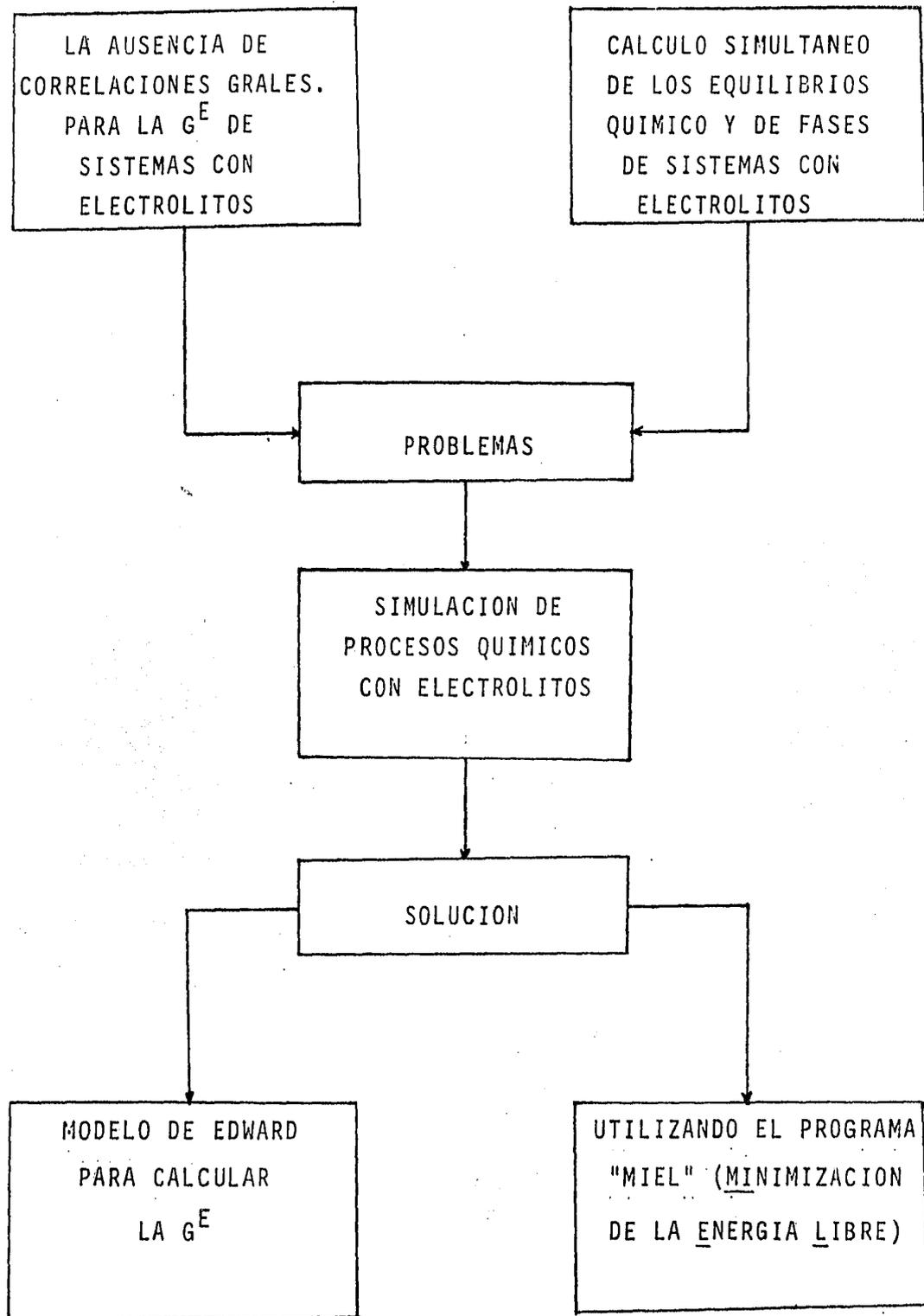
sentación precisa para soluciones diluidas, especialmente para entender las dificultades comúnmente encontradas para alcanzar muy bajos niveles de concentración de amoníaco en la refinación de aceites. Además se forman altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en el reflujo de corrientes de desorbedores y la correlación de Van Krevelen no puede extrapolarse a tales niveles(2). También es necesario el estudio del equilibrio líquido-vapor de estos sistemas para el cálculo de procesos de limpieza de gases involucrando absorción de gases ácidos en solución acuosa. Obviamente, se requiere para el cálculo de absorbedores y desorbedores de gases ácidos de un modelo general que sea válido en un amplio intervalo de concentraciones.

En la industria química, frecuentemente se utiliza agua para enfriar y barrer corrientes de procesos. En la gasificación de carbono, el agua absorbe no únicamente pequeñas cantidades de nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos ligeros y fenol, sino también cantidades considerables de amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre. Por lo tanto, para diseñar el equipo de purificación de aguas de desecho, debemos calcular el equilibrio de fases de mezclas acuosas conteniendo aquéllos solutos que son volátiles pero que también se disocian parcialmente en la fase líquida. Para describir cómo se comportan estos solutos en el sistema, debemos satisfacer el equilibrio químico y de fases, tomando en cuenta las restricciones de balance de masa y electroneutralidad.

Como ha podido mostrarse, las propiedades de soluciones electrolíticas muy concentradas son la base de cálculos de equilibrio de fases fluídas necesarios en aplicaciones de ingeniería química, especialmente en el diseño de procesos de separación.

Hay dos problemas fundamentales en la simulación de procesos químicos con electrolitos (fig.1): el primero, es la representación de las propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas en tér-

FIG. 1 PROBLEMAS PRESENTADOS Y SOLUCIONES DADAS EN SIMULACION DE PROCESOS QUIMICOS CON ELECTROLITOS

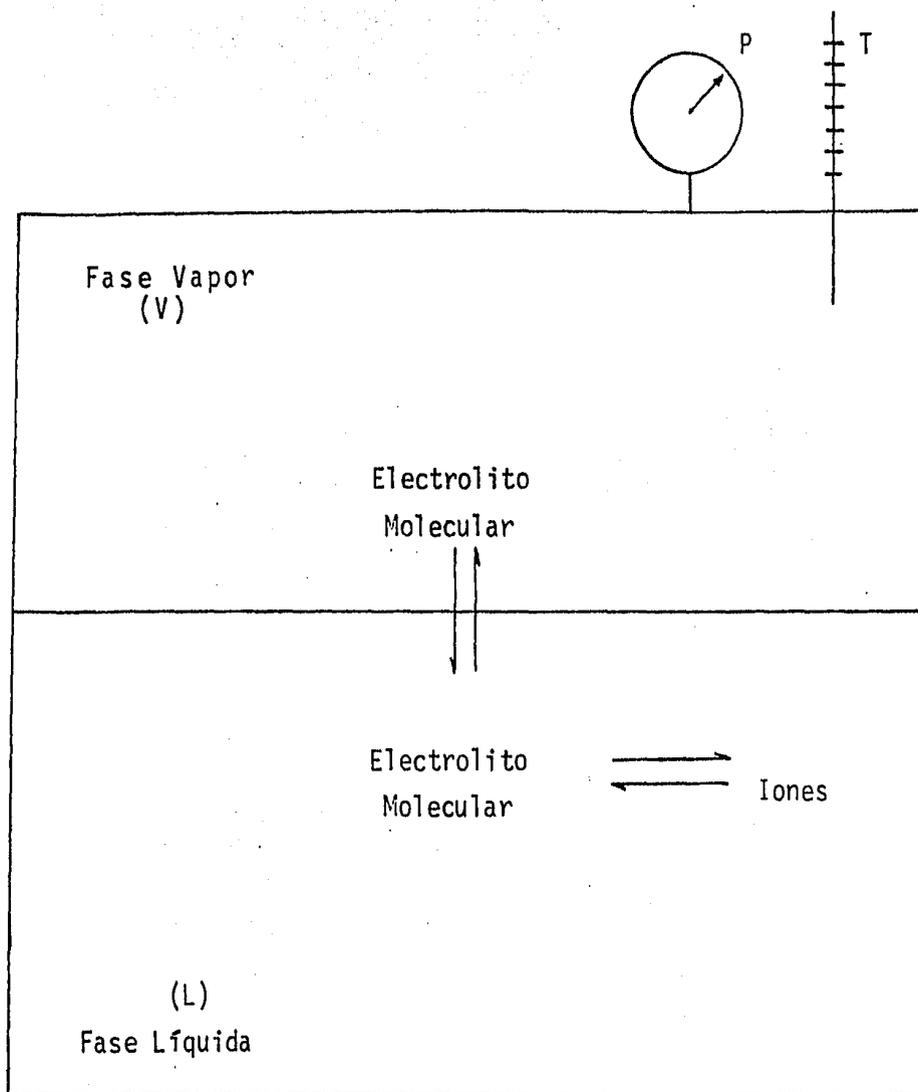


minos de expresiones de la energía libre de Gibbs de exceso; el segundo, son los cálculos simultáneos de los equilibrios químico y de fases de sistemas electrolíticos. La ausencia de correlaciones generales para la energía libre de Gibbs de exceso de sistemas electrolíticos, es una de las causas más importantes de la falta de desarrollo en la simulación de sistemas con electrolitos. La complejidad del cálculo simultáneo del equilibrio químico y de fases de sistemas con electrolitos origina otro gran problema para la unidad de operación del modelo de dichos sistemas.

En este trabajo los dos problemas expuestos, se resolvieron utilizando el programa "MIEL" (3), para calcular simultáneamente el equilibrio químico y de fases y el modelo de Edwards (4) para calcular la energía libre de Gibbs de exceso.

Este trabajo está basado en el tratamiento termodinámico propuesto por Edwards y colaboradores (4,5,6), y tiene como propósito el de predecir el equilibrio líquido-vapor de soluciones conteniendo electrolitos débiles volátiles de interés en la industria química y en las condiciones en que comúnmente se encuentran en la misma. Los electrolitos estudiados son amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre para el intervalo de temperatura de 0°-170°C y el de concentración en fase líquida, de dilución infinita a aproximadamente 20 molal. Este tratamiento, sin embargo, está construido de tal manera que las composiciones al equilibrio de un sistema multicomponente puede ser predicho a partir de parámetros binarios y de consideraciones teóricas.

El sistema que deseamos describir está representado por la fig. 2: a una temperatura y presión dadas los electrolitos débiles y el agua se equilibran entre dos fases, la fase vapor (V) y la fase líquida. Además, en la fase líquida existe la formación de especies iónicas debido a la disociación parcial del electrolito. Se considera que las fuerzas electrostáticas entre los iones tienen la mayor con



EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UN  
SISTEMA SOLUTO-DISOLVENTE

FIG. 2

tribución a la no idealidad de soluciones diluídas (7). Sumado a estas interacciones de largo alcance entre los iones, la predicción de las propiedades de soluciones iónicas de electrolitos a altas concentraciones requiere tomar en cuenta las interacciones de corto alcance entre todas las especies. Esto es especialmente importante en el caso de disociación parcial (cuando están presentes en la solución iones, electrolito no disociado y moléculas de solvente) para la inclusión de estas interacciones se utiliza la ecuación analítica para el coeficiente de actividad en la fase líquida propuesta por Edwards (4), la cual es una modificación de la de Pitzer (8), y para determinar el equilibrio químico y de fases se utiliza el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs (9).

## CAPITULO I

### TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y DE FASES

# CAPITULO I

## TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO QUIMICO Y DE FASES

### I-A CRITERIOS DE EQUILIBRIO

El equilibrio, en su acepción genérica, es un término que de nota una condición estática o ausencia de cambio. En termodinámica propiamente, se considera que significa la ausencia no sólo de cam bio, sino de cualquier tendencia hacia un cambio en una escala macroscópica. Por tanto, un sistema en equilibrio es aquél que exis te en condiciones en que no hay tendencias a que se produzca un cam bio en el estado del sistema. Como cualquier tendencia al cambio es tá provocada por una fuerza impulsora de uno u otro tipo, la ausen cia de dicha tendencia indica también la ausencia de cualquier fuerza impulsora (10).

Fundamentalmente, son cuatro características importantes las que logran describir un estado de equilibrio, siendo estas (11):

1. El equilibrio en los sistemas moleculares es dinámico y es una consecuencia de la igualdad de velocidades de reacciones opuestas.
2. El sistema pasa espontáneamente hacia el estado de equilibrio. Si un sistema, inicialmente en equilibrio, es perturbado por al gún cambio en su medio ambiente, el sistema reaccionará de un modo tal que vuelve a un estado de equilibrio.
3. La naturaleza y las propiedades de un estado de equilibrio son las mismas, independientemente de cómo es alcanzado.
4. La condición de un sistema en equilibrio, representa una tran sacción entre dos tendencias opuestas: la exigencia de las moléculas a asumir el estado de energía más bajo y la tendencia ha-

cia el caos molecular o la entropía máxima.

Las necesidades termodinámicas o criterios que deben satisfacerse para que exista un estado de equilibrio (Fig.3) son (10):

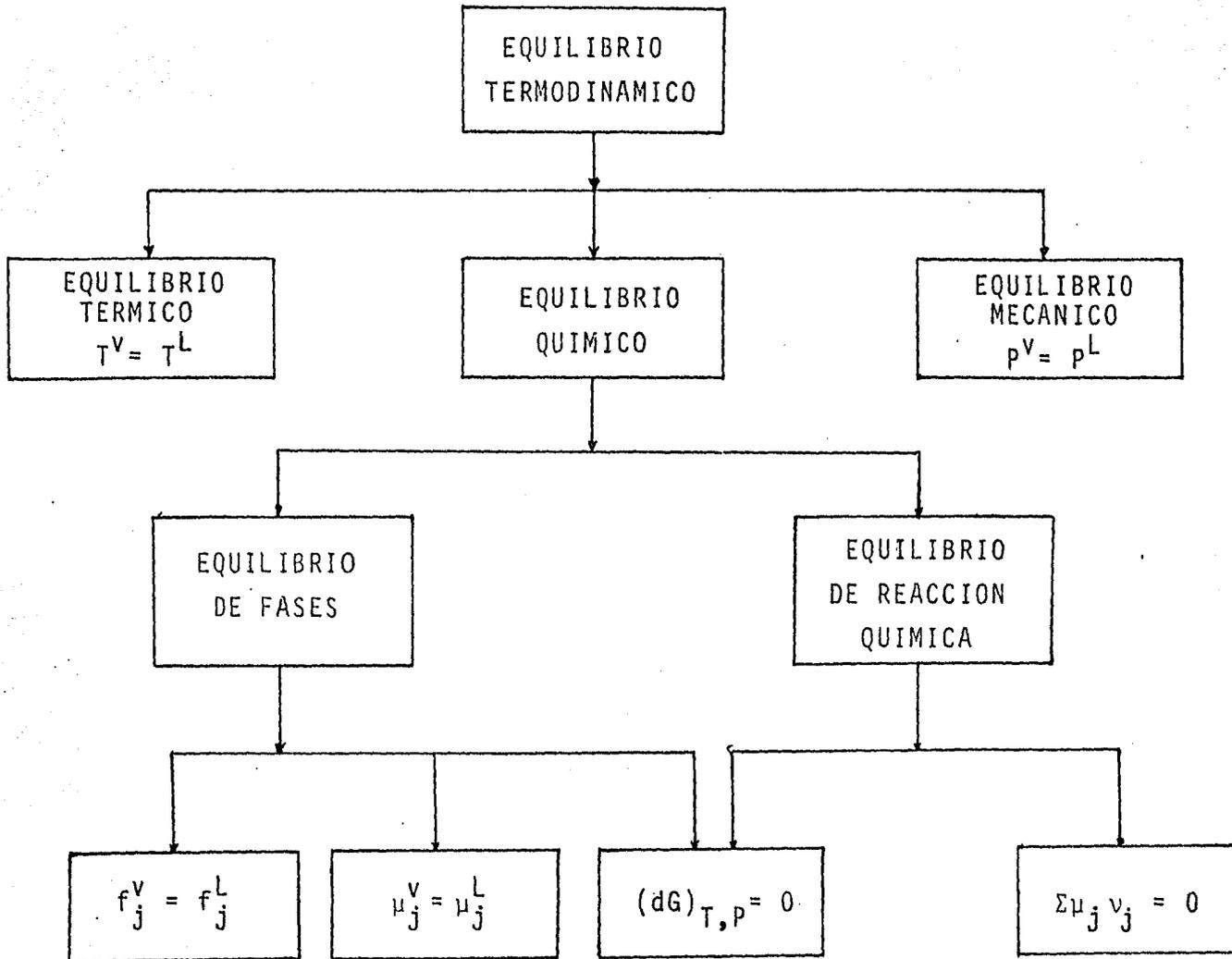
Equilibrio térmico  
Equilibrio mecánico  
Equilibrio químico

De una manera clara y sencilla, los criterios de equilibrio térmico y mecánico internos, se refieren a que la presión y la temperatura sean uniformes en todo el sistema, con ello, se elimina toda tendencia a la realización de un cambio. Con respecto al químico, existen varios criterios de equilibrio y espontaneidad (12), pero aquí, serán tratadas únicamente las condiciones de equilibrio que guardan relación con la energía libre de Gibbs, que tiene como variables térmica y mecánica a la temperatura y la presión respectivamente, esto debido a que la mayoría de las reacciones químicas y transformaciones de fase se llevan a cabo a condiciones de temperatura y presión constantes.

Al efectuarse un cálculo de variación de la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ , para una transformación, el signo algebraico obtenido, indicará si el cambio puede ocurrir y en qué dirección. De esto, hay tres posibilidades:

1. Si  $\Delta G$  es  $-$ , la transformación puede ocurrir espontánea o naturalmente.
2. Si  $\Delta G = 0$ , el sistema está en equilibrio con respecto a esta transformación.
3. Si  $\Delta G$  es  $+$ , la dirección natural es opuesta a la que suponemos (la transformación no es espontánea).

FIG. 3 CRITERIOS DE EQUILIBRIO



Supóngase un sistema cerrado, constituido por una mezcla de multicomponentes y por un número arbitrario de fases, en las cuales la temperatura y la presión son uniformes (pero no necesariamente constantes); se considera que el sistema está inicialmente en un estado de desequilibrio respecto a la transferencia de masa entre fases y a la reacción química. Cualquier cambio que se presente en el sistema debe ser necesariamente irreversible y aproximar en forma constante al sistema a un estado de equilibrio; al llegar a él, la energía libre de Gibbs total alcanzará un valor mínimo respecto a todos los cambios posibles a la temperatura y presión dadas, de esta manera, estaría cumpliéndose el criterio termodinámico de equilibrio:

$(dG)_{T,P} \leq 0$ , el cual indica que todos los procesos irreversibles que se llevan a cabo a una temperatura y presión constante, se producen en la dirección en que causa una disminución en la energía libre de Gibbs del sistema (10,13).

En un estado de equilibrio pueden presentarse variaciones diferenciales en el sistema a temperatura y presión constantes, sin producir ningún cambio en la energía libre de Gibbs, este es el significado de la igualdad de la ecuación anterior, por lo tanto, el criterio general para que un sistema esté en equilibrio es:

$(dG)_{T,P} = 0$  y la forma en que realmente este estado final de equilibrio se alcanzó, carece de importancia; los criterios se aplican una vez que se ha sabido que existe un estado de equilibrio a una temperatura y presión dadas (10,13).

Un equilibrio adicional a considerar para especies disociadas en soluciones electrolíticas es el "eléctrico", consistente en una igualdad de cargas positivas y negativas en el medio; su evaluación está dada por la sumatoria del producto de las cargas correspondientes a cada especie iónica por su número de moles y el resultado debe ser cero; como se verá más adelante (Cap. II) esto se refiere al principio de electroneutralidad. En los balances de masa, en ocasiones resulta fácil descuidar una posible reacción entre el solvente y las especies iónicas y aún entre estas mismas, por esa razón frecuentemente es preferible usar un balance de carga, que exprese el

hecho de que una solución conteniendo iones es electricamente neutra, estableciéndose así la condición de equilibrio eléctrico.

## I-B EQUILIBRIO DE FASES

Una serie de procesos industrialmente importantes como destilación, absorción y extracción, implica la participación de dos fases que no están en equilibrio. La rapidéz con que una especie se transfiere de una fase a la otra, depende del alejamiento de las condiciones de equilibrio, y, el tratamiento cuantitativo de estos procesos requiere del conocimiento de los estados de equilibrio del sistema (10).

El criterio termodinámico entre fases se expresa en términos de propiedades especiales, una de ellas es la minimización de la energía libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs es función de la temperatura (T), la presión (P) y el número de moles (n) de los "C" componentes existentes en el sistema, esto es:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (1)$$

y su expresión para la diferencial total está dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_i} dn_j \quad (2)$$

Por otro lado, el cambio en la energía libre de Gibbs está definido de la siguiente manera:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^c \mu_j dn_j \quad (3)$$

por lo tanto, por consistencia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_i} = \mu_j \quad (4)$$

Si se consideran dos fases en equilibrio en un sistema cerrado, cada una tomada por separado, es un sistema abierto con capacidad para transferir material al otro, por lo tanto, la ecuación (3) puede

escribirse para cada fase como:

$$dG^V = -S^V dT + V^V dP + \sum_{j=1}^c \mu_j^V dn_j^V \quad (5)$$

$$dG^L = -S^L dT + V^L dP + \sum_{j=1}^c \mu_j^L dn_j^L \quad (6)$$

al equilibrio, dadas una temperatura y presión constantes se deberá cumplir que:

$$(dG^t)_{T,P} = (dG^V)_{T,P} + (dG^L)_{T,P} = \sum_{j=1}^c \mu_j^V dn_j^V + \sum_{j=1}^c \mu_j^L dn_j^L = 0 \quad (7)$$

sin embargo, si el sistema es cerrado y sin reacción química, los balances de materia requerirán que:

$$dn_j^L = -dn_j^V \quad (8)$$

esto es, el número de moles que sale de una fase es igual al número de moles que entra en la otra fase; como resultado se tiene:

$$(dG^t)_{T,P} = \sum_{j=1}^c (\mu_j^V - \mu_j^L) dn_j = 0 \quad (9)$$

como las  $dn_j$  son independientes y arbitrarias (13) la única forma general en que puede satisfacerse esta ecuación es que cada término sea separadamente cero; esto es:

$$\mu_j^V = \mu_j^L \quad j=1,2,\dots,c \quad (10)$$

La ec. (10) es un criterio general para el equilibrio de fases. Establece que para un sistema de dos fases a la misma temperatura (T) y presión (P), se satisface la condición de equilibrio cuando el potencial químico de cada especie química es el mismo en ambas fases.

Una diferencia en el potencial químico de una especie particular representa una fuerza impulsora de aquella especie en la dirección del potencial químico menor, de manera análoga a como las diferencias de temperatura y presión representan fuerzas impulsoras para la transferencia térmica y mecánica respectivamente.

En consecuencia, se puede decir a manera de principio general, que cuando las fuerzas impulsoras se hacen cero, el proceso de transporte cesa y se establece la condición caracterizada por el término estado de equilibrio.

La cantidad  $\mu_j$  es denominada potencial químico del componente  $j$  y tiene un papel vital en el equilibrio de fases y el equilibrio químico.

Para cualquier sustancia  $j$  en una mezcla, el valor de  $\mu_j$  es el aumento de la energía libre que acompaña a la adición de un número infinitesimal de moles de esa sustancia a la mezcla por mol de la sustancia añadida.

El potencial químico está definido por la siguiente relación:

$$\mu_j = \mu_j^\circ(T,P) + RT \ln f_j \quad (11)$$

donde  $\mu_j^\circ$  es el potencial químico en el estado de referencia y depende únicamente de la temperatura y la presión y  $f_j$  es la fugacidad del componente  $j$ .

Otro criterio de equilibrio igualmente general para fases, se deriva de la ecuación (10).

El potencial químico para la fase vapor está dado por:

$$\mu_j^V = \mu_j^{\circ V}(T,P) + RT \ln f_j^V \quad (12)$$

y el potencial químico para la fase líquida por:

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ L}(T,P) + RT \ln f_j^L \quad (13)$$

basándose en la ec. (10) y considerando el mismo estado de referencia para las fases líquido y vapor resulta:

$$RT \ln f_j^V = RT \ln f_j^L \quad (14)$$

de donde se obtiene:

$$f_j^V = f_j^L \quad (15)$$

Por lo tanto, el equilibrio de un sistema multicomponente se establece cuando las fases tienen la misma presión, temperatura, potencial químico y fugacidad (13).

La fugacidad es una medida del potencial de transferencia entre dos fases coexistentes de un componente. La fase con la menor fugacidad acepta la transferencia de masa de aquélla con mayor fugacidad. Cuando la fugacidad de un componente es igual en cada fase, se dice que la transferencia neta entre éstas es nula y por lo tanto están en equilibrio termodinámico.

El criterio termodinámico del equilibrio entre fases, se expresa en términos de propiedades especiales; la termodinámica proporciona también las ecuaciones que relacionan estas propiedades con las composiciones de las fases, la temperatura y la presión. La conexión entre el criterio de equilibrio y la realidad física se establece primero a través del coeficiente de fugacidad para la fase vapor (gaseosa) y por el coeficiente de actividad para la fase líquida; ambas propiedades serán tratadas posteriormente.

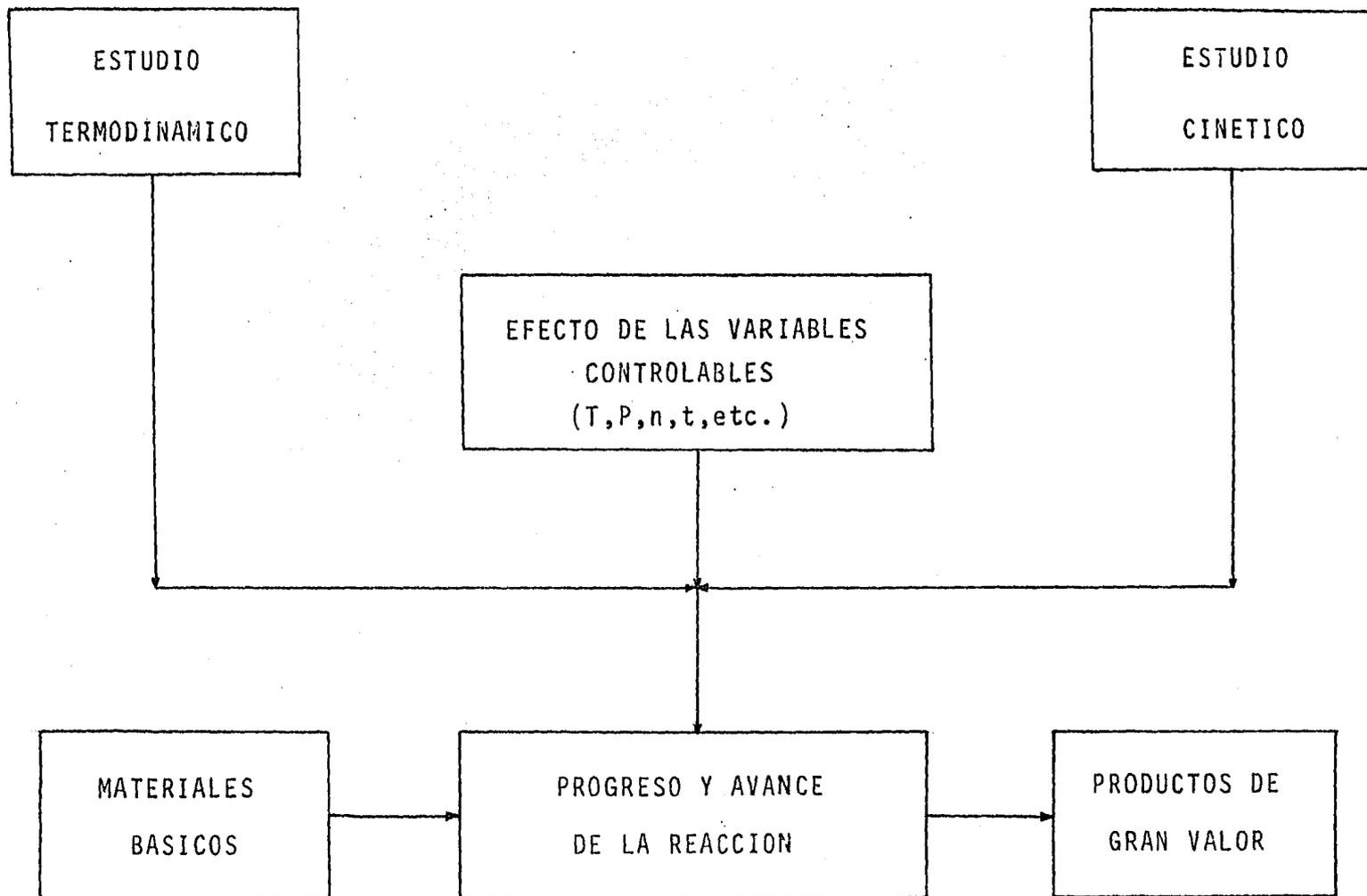
## I-C APLICACION DEL CRITERIO DE EQUILIBRIO A REACCIONES QUIMICAS

La transformación de materiales básicos en productos de gran valor, por medio de reacciones químicas, constituye la base de la industria química; ello hace necesario comprender los problemas implicados en el diseño y operación del equilibrio empleado para las reacciones (fig.4). La primera consideración en el desarrollo de una reacción química, es la del efecto de las variables controlables sobre el progreso y avance de la reacción; por ejemplo, es necesario saber como afecta a la conversión de reactivos en productos, el tiempo que los primeros permanecen en el reactor; esto depende de la naturaleza de la reacción y no puede tratarse termodinámicamente. La temperatura, presión y composición de reactivos afectan tanto a la velocidad de reacción como a la conversión de equilibrio que corresponde a un tiempo de reacción infinito (10). En el estudio de las reacciones químicas es necesario prestar atención tanto al equilibrio como a la velocidad de reacción para el desarrollo de un proceso; sin embargo, por el alcance que se pretende en este trabajo no será necesario puntualizar en el campo de la cinética, el propósito particular en esta sección es para determinar el efecto de la temperatura, presión y relación de reactivos sobre la conversión de equilibrio.

El cálculo de la conversión de equilibrio necesita de la combinación de las ecuaciones fundamentales de equilibrio en reacciones químicas, datos de la energía libre de Gibbs de formación y el principio de conservación de la materia.

Si una mezcla de especies químicas no está en equilibrio, cualquier reacción que se presente deberá ser irreversible y si el sistema se mantiene a T y P constantes, la energía libre de Gibbs to-

FIG. 4 CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DE UNA REACCION QUIMICA



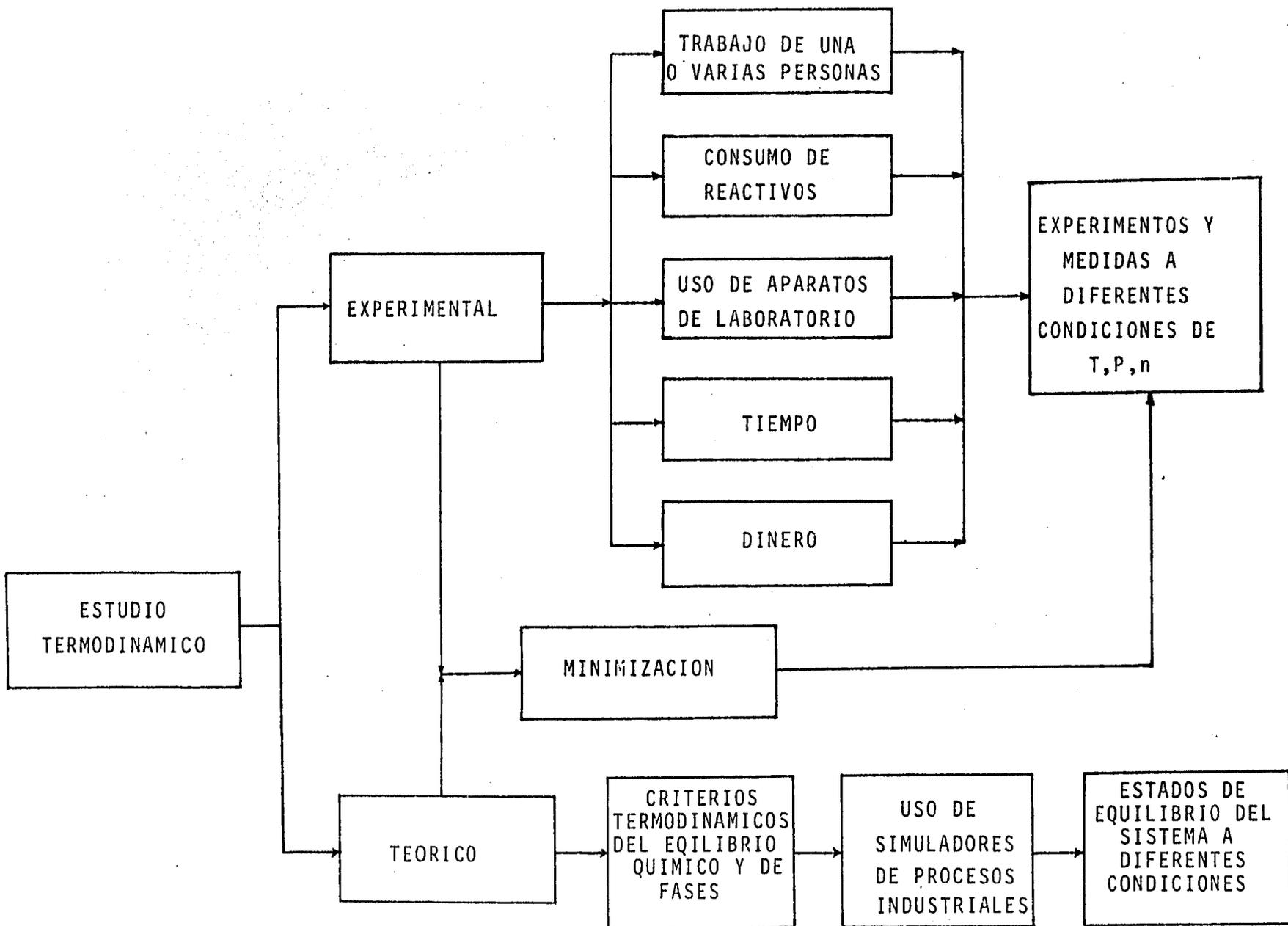
tal es un mínimo respecto a todos los cambios posibles.

Para el caso de reacciones químicas es importante notar que en este procedimiento de minimización de la energía libre, la pregunta de ¿cuáles son las reacciones químicas implicadas? nunca entra directamente en ninguna de las ecuaciones; sin embargo la elección del conjunto de especies es por completo equivalente a la elección del conjunto de reacciones independientes entre las especies. En cualquier proceso debe considerarse un conjunto de especies o un conjunto de reacciones independientes, y consideraciones diferentes producen por lo general resultados distintos.

#### I-D NECESIDAD DE DESARROLLAR UN ESTUDIO TEORICO

El estudio de las reacciones químicas es de gran importancia para muchos procesos industriales (14). Para el estudio de una reacción es necesario saber si la reacción se llevará a cabo, hasta qué grado tendrá lugar según las diferentes concentraciones de las sustancias reaccionantes, la medida en que la reacción va a ser efectuada por variaciones en la temperatura y presión, etc. Esta información se puede obtener en un laboratorio llevando a cabo una serie de experimentos y medidas bajo las condiciones de interés que sean posibles. Este tratamiento directo del problema obliga a una o varias personas a efectuar una gran cantidad de medidas y a emplear reactivos, aparatos de laboratorio y lo más importante, ocupa mucho tiempo. Por lo cual, resulta útil poseer una teoría del equilibrio químico que permita llevar a cabo un número relativamente pequeño de experimentos en su sistema, y a continuación aplicar los resultados de este pequeño número de experimentos junto con su teoría para predecir las propiedades del mismo sistema bajo condiciones distintas. Aunque esta teoría nunca elimina completamente la experimentación directa, el tratamiento de los problemas está sistematizado de manera que sólo resultan necesarios pocos experimentos (fig.5).

FIG. 5 VENTAJAS DE LA COMBINACION DE UN TRATAMIENTO TEORICO-EXPERIMENTAL EN EL ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS



## CAPITULO II

RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR  
INVOLUCRANDO SOLUCIONES ELECTROLITICAS

## CAPITULO II

RELACIONES TERMODINAMICAS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR  
INVOLUCRANDO SOLUCIONES ELECTROLITICAS

Para un sistema líquido-vapor incluyendo soluciones electrolíticas acuosas a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = \sum_{j=1}^{c'} \mu_j^V n_j^V + \sum_{j=1}^c \mu_j^L n_j^L \quad (16)$$

donde  $c'$  es el número de componentes excluyendo los iones,  $c$  es el número de componentes totales,  $n_j$  es el número de moles del componente  $j$ ,  $\mu_j$  es el potencial químico de la especie  $j$  y los superíndices  $L$  y  $v$  se refieren a las fases líquido y vapor respectivamente.

Para la fase vapor el potencial químico está dado por:

$$\mu_j^V = \mu_j^{\circ V} + RT \ln f_j^V \quad j = 1, \dots, c' \quad (17)$$

donde  $\mu_j^{\circ V}$  es el potencial químico del componente  $j$  en el estado gas ideal a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera,  $f_j^V$  es la fugacidad del componente  $j$  en la fase vapor a las condiciones del sistema y está dada por (13):

$$f_j^V = y_j \phi_j P \quad j = 1, \dots, c' \quad (18)$$

en la cual  $y_j$  es la fracción molar del componente  $j$  en la fase vapor,  $\phi_j$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $j$  en la fase vapor y  $P$  es la presión del sistema.

Para la fase líquida el potencial químico está dado por:

$$\mu_w^L = \mu_w^{\circ} + RT \ln f_w^L \quad (19)$$

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ V} + RT \ln f_j^L \quad j = 2, \dots, c' \quad (20)$$

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ L} + RT \ln a_j \quad j = c'+1, \dots, c \quad (21)$$

donde  $\mu_w^{\circ}$  es el potencial químico de referencia del agua a la temperatura del sistema,  $\mu_j^{\circ L}$  es el potencial químico del componente  $j$  en una solución ideal hipotética ( $\gamma_j^* = 1$ ) a molalidad unidad, la temperatura del sistema y presión de una atmósfera,  $f_j^L$  es la fugacidad del componente  $j$  en la fase líquida y está dada por:

$$f_w^L = a_w f_w^{\circ} \quad (22)$$

$$f_j^L = m_j \gamma_j^* H_{jw} \quad j = 2, \dots, c' \quad (23)$$

y

$$a_j = m_j \gamma_j^* \quad j = c'+1, \dots, c \quad (24)$$

donde  $m_j$  es la molalidad del componente  $j$ ,  $\gamma_j^*$  es el coeficiente de actividad del componente  $j$ ,  $H_{jw}$  es la constante de HENRY,  $a_w$  es la actividad del agua y  $f_w^{\circ}$  es la fugacidad del agua en el estado de referencia.

La consideración de que la energía libre de Gibbs de formación en el estado de referencia para las especies elementales es cero, permite tomar a  $\mu_j^{\circ V}$  y  $\mu_j^{\circ L}$  como  $\Delta G_f^{\circ V}$  y  $\Delta G_f^{\circ L}$  respectivamente, esto es, como la energía libre de formación del componente  $j$  a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera (apéndice C).

Al equilibrio la función de energía libre de Gibbs debe ser un mínimo con las variables  $n_j$  satisfaciendo las siguientes restricciones (9):

### 1. Balance de masa

Cuando el número de reacciones de ionización independientes sea igual a  $c - \rho$ , donde  $\rho$  es el rango de la matriz átomo ( $m_{jk}$ ), la conservación de los elementos químicos (ecuación de balance de átomos) debe satisfacerse.

$$b_k = \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^V + \sum_{j=1}^c m_{jk} n_j^L \quad k = 1, \dots, E \quad (25)$$

donde  $b_k$  es el número de moles totales del elemento  $k$ ,  $m_{jk}$  es el número de átomos del elemento  $k$  en el compuesto  $j$ , y  $E$  es el número de elementos.

## 2. Ecuación de electroneutralidad

$$\sum_{j=c'+1}^c z_j n_j^L = 0 \quad (26)$$

donde  $z_j$  es la carga del ión  $j$  en la fase acuosa.

## 3. Condición de no-negatividad

El número de moles de cada componente en cada fase debe ser mayor o igual a cero, esto es:

$$\left. \begin{array}{l} n_j^V \geq 0 \\ n_j^L \geq 0 \end{array} \right\} j = 1, \dots, c \quad (27)$$

Ocasionalmente las restricciones de balance de masa y electroneutralidad no son linealmente independientes por lo cual se utiliza el procedimiento de ortogonalización de Gram-Schmidt (15) para identificar si hay dependencia entre las restricciones, si se encuentra que no son independientes la ecuación de electroneutralidad es eliminada del sistema para evitar singularidades en la matriz jacobiana (apéndice A).

## CAPITULO III

### MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

## CAPITULO III

## MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

La ecuación (16), es analíticamente diferenciable, por lo tanto, se puede desarrollar la energía libre de Gibbs en series de Taylor. Dicho desarrollo es truncado en el término cuadrático, con el propósito de hacer una aproximación cuadrática de la función original y al derivar obtener un sistema de ecuaciones lineales ( se supone que  $\partial \gamma_j / \partial n_j = \partial \phi_j / \partial n_j = 0$  ).

Para nuestro sistema de interés en que se tiene equilibrio químico y de fases simultáneo se obtiene(9) (apéndice A):

$$\begin{aligned}
 Q\{N\} = G\{n\} &+ \sum_{j=1}^{c'} \frac{\partial G}{\partial n_j^V} (N_j^V - n_j^V) \\
 &+ \sum_{j=1}^c \frac{\partial G}{\partial n_j^L} (N_j^L - n_j^L) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{c'} \sum_{j'=1}^{c'} \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^V \partial n_{j'}^V} (N_j^V - n_j^V) (N_{j'}^V - n_{j'}^V) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^c \sum_{j'=1}^c \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^L \partial n_{j'}^L} (N_j^L - n_j^L) (N_{j'}^L - n_{j'}^L) \quad (28)
 \end{aligned}$$

donde el vector  $n$  contiene los valores supuestos de los moles del componente  $j$  en las fases líquido y vapor ( $n_j^L$  y  $n_j^V$ ); al equilibrio  $N$  es un vector de número de moles cercano al  $n$  vector, esto es, la energía libre de la mezcla de equilibrio (de composición desconocida) se expresa en términos de la mezcla de composición conocida y de incrementos desconocidos, estos representan el cambio necesario para llevar la composición inicial supuesta a la composición final de equilibrio.

$N$  es calculado para el mínimo de  $Q$  sujeto a las restricciones de balance de masa y ecuación de electroneutralidad utilizando la téc

nica de los multiplicadores de Lagrange (16,17).

$$F\{N\} = Q\{N\} + RT \sum_{k=1}^E \pi_k [b_k - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} N_j^V - \sum_{j=1}^c m_{jk} N_j^L] - RT \pi_e \sum_{j=1}^c z_j N_j^L \quad (29)$$

en la cual se utilizan  $E + 1$  multiplicadores de Lagrange:  $E$  multiplicadores de Lagrange  $\pi_k$ , uno por cada elemento químico del sistema y un multiplicador de Lagrange  $\pi_e$  para introducir la restricción de electroneutralidad.

La función  $F\{N\}$  es minimizada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^V} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^L} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_k} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_e} = 0 \quad (30)$$

con  $j = 1, \dots, c$

$k = 1, \dots, E$

debido a que  $Q$  es una función cuadrática de  $N$ , las ecuaciones resultantes son lineales con las siguientes incógnitas:

$$N_j^V, N_j^L, \pi_k, \text{ y } \pi_e$$

Las ecuaciones resultantes al derivar la función  $F\{N\}$  y

$$N_V = \sum_{j=1}^{c'} N_j^V, \quad N_L = \sum_{j=1}^c N_j^L \quad (31)$$

son reducidas a  $3 + E$  ecuaciones lineales con incógnitas  $N_V$ ,  $N_L$ ,  $\pi_k$  y  $\pi_e$ . Esto se realiza con el propósito de evitar matrices singulares y moles negativos.

Con la solución de este nuevo sistema de ecuaciones se puede calcular el valor de las  $N_j^V$  y  $N_j^L$  de la forma siguiente:

$$N_j^V = n_j^V \left[ -\frac{\mu_j^V(n)}{RT} + \frac{N_V}{n_V} + \sum_{k=1}^E \nu_{k^m j k} \right] \quad j=1, \dots, c \quad (32)$$

$$N_j^L = n_j^L \left[ -\frac{\mu_j^L(n)}{RT} + \frac{N_L}{n_L} + \sum_{k=1}^E \nu_{k^m j k} + \nu_{e^z j} \right] \quad j=1, \dots, c \quad (33)$$

estas  $N_j^V$  y  $N_j^L$  representan una primera aproximación a la composición en la cual la energía libre de Gibbs es mínima. El procedimiento se repite asignando como nueva estimación de las  $n_j^V$ ,  $n_j^L$  los valores obtenidos previamente de  $N_j^V$  y  $N_j^L$ , únicamente hasta que la diferencia entre subsecuentes iteraciones sea tan pequeña que se satisfaga el criterio de convergencia elegido (18).

CAPITULO IV

EVALUACION DE FUGACIDADES

CAPITULO IV  
EVALUACION DE FUGACIDADES

IV-A EVALUACION DE LA FUGACIDAD EN LA FASE LIQUIDA

La fase líquida podemos considerarla formada por tres tipos de componentes: el agua, las especies moleculares y las especies iónicas. Las fugacidades para cada uno de estos componentes están dadas por las relaciones siguientes:

$$f_w^L = m_w \gamma_w f_w^\circ = a_w f_w^\circ \quad (34)$$

$$f_j^L = m_j \gamma_j^* H_{jw} \quad j=2, \dots, c' \quad (35)$$

$$a_j = m_j \gamma_j^* \quad j=c'+1 \dots c \quad (36)$$

donde  $m_j$  es la molalidad del componente  $j$  (moles del componente  $j$  por kilogramo de agua) definida como:

$$m_j = \frac{n_j}{m} 1000$$

La fugacidad del agua en el estado de referencia,  $f_w^\circ$ , está dada por:

$$f_w^\circ = P_w^S \phi_w^S \exp [\bar{v}_w (P - P_w^S)/RT] \quad (37)$$

donde  $P_w^S$  es la presión de vapor saturado del agua y es calculada con la siguiente ecuación:

$$P_w^S = \exp \{70.4346943 - 7362.6981/T + 0.006952085T - 9.00 \ln T\} \quad (38)$$

$\phi_w^S$  es el coeficiente de fugacidad del agua a la temperatura del sistema y es calculada con la ecuación siguiente:

$$\phi_w^S = \exp \left\{ \frac{P_w^S}{RT} B_{ww} \right\} \quad (39)$$

donde  $B_{ww}$  es el segundo coeficiente virial y es calculado por el método de Tarakad y Danner (ver evaluación de la fugacidad en la fase vapor),  $\bar{v}_w$  es el volumen molar del agua y es calculado utilizando la ecuación de Rackett modificada (19):

$$\frac{1}{P} = \frac{RT_{cw}}{P_{cw}} \left[ z_w (1 + (1 - T_{rw})^{2/7}) \right] \quad (40)$$

$$\bar{v}_w = M_w \left( \frac{1}{\rho_w} \right) \quad (41)$$

donde  $\rho_w$  es la densidad del agua líquida,  $T_{cw}$  es la temperatura crítica del agua,  $P_{cw}$  es la presión crítica del agua,  $T_{rw}$  es la temperatura reducida ( $T_{rw} = T/T_{cw}$ ) y  $z_w$  es una constante que es características del agua y tiene un valor de 0.2338.

La actividad del agua se determina de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\begin{aligned} \ln a_w = & M_w \frac{2A_\phi I^{3/2}}{1 + 1.2 I} \\ & - \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i m_j [\beta_{ji}^{(0)} + \beta_{ji}^{(1)} \exp(-2 I)] \\ & - M_w \sum_{i \neq w} m_i \end{aligned} \quad (42)$$

donde  $M_w$  es el peso molecular del agua,  $A_\phi$  es un parámetro de Debye-Huckel que es función de la temperatura y está dado por:

$$\begin{aligned} A_\phi = & -1.306568 + 0.1328238 \times 10^{-1} T - 0.3550803 \times 10^{-4} T^2 \\ & + 0.3381968 \times 10^{-7} T^3 \end{aligned} \quad (43)$$

$I$  es la fuerza iónica de la solución:

$$I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \quad (44)$$

donde  $z_j$  es la carga iónica del ión  $j$  en la solución.

La constante de Henry,  $H_{jw}$ , es independiente de la composición, sin embargo es dependiente de la temperatura y en menor grado, de la presión. Esta es característica de la interacción de un soluto y solvente dados, y está definida por:

$$H_{jw} = \lim_{m_j \rightarrow 0} \frac{y_j \phi_j P}{m_j} \quad j = 2, \dots, c' \quad (45)$$

Las dimensiones de  $H_{jW}$  son presión/concentración y en este trabajo tiene unidades de  $(\text{atm})(\text{kg})(\text{mol})^{-1}$ .

La dependencia de la constante de Henry con la presión está expresada por:

$$\ln H_{jW}(P) = \ln H_{jW}(P_W^S) + \bar{v}_j^\infty (P - P_W^S)/RT \quad (46)$$

donde  $H_{jW}(P_W^S)$  es la constante de Henry evaluada a la presión de saturación del agua y como función de la temperatura,  $\bar{v}_j^\infty$  es el volumen molar parcial del soluto a dilución infinita y es calculado por la siguiente relación:

$$\bar{v}_j^\infty = A_j + B_j T + C_j T^2 \quad j=2, \dots, c' \quad (47)$$

Los coeficientes  $A_j$ ,  $B_j$  y  $C_j$  están dados en la tabla No. 1.

La constante de Henry como una función de la temperatura fué obtenida a partir de reducción de datos binarios en el intervalo de temperatura de 0° a 170°C (Fig. 6) y está representada por la ecuación semiempírica siguiente:

$$\ln H_{jW}(P_W^S) = B_{j1}/T + B_{j2} \ln T + B_{j3} T + B_{j4} \quad j=2, \dots, c' \quad (48)$$

En la tabla No. 2 se dan los parámetros  $B_{j1}$ ,  $B_{j2}$ ,  $B_{j3}$  y  $B_{j4}$ .

El coeficiente de actividad  $\gamma_j^*$  (el cual es asimétrico, ref. 20), describe las interacciones físicas entre las diferentes especies de soluto en la fase líquida.

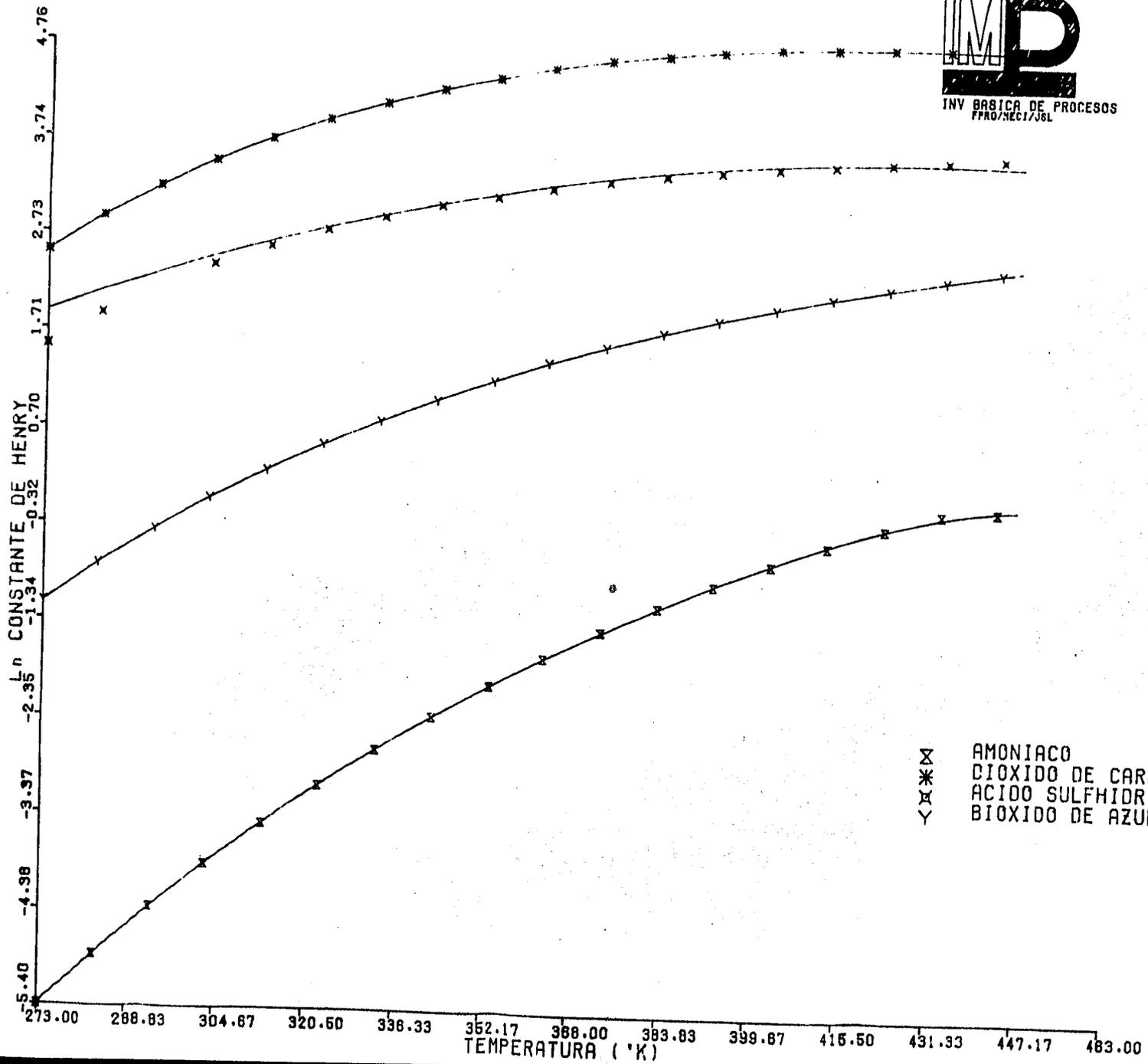
$$\begin{aligned} \ln \gamma_j^* = & -A_\phi z_j^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] \\ & + 2 \sum_{i \neq w} m_i \left\{ \beta_{ji}^{(0)} - \frac{\beta_{ji}^{(1)}}{2I} [1 - (1+2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I})] \right\} \\ & - \frac{z_j^2}{4I^2} \sum_{i \neq w} \sum_{k \neq w} m_i m_k \beta_{ik}^{(1)} [1 - (1+2\sqrt{I} + 2I) \exp(-2\sqrt{I})] \end{aligned}$$

TABLA No. 1

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VOLUMEN MOLAR PARCIAL DEL SOLUTO A DILUCION INFINITA

$$\bar{v}_j^\infty = A_j + B_j T + C_j T^2$$

COMPONENTE	$A_j$	$B_j$	$C_j$
NH <sub>3</sub>	28.70	-9.16771 x 10 <sup>-10</sup>	5.20 x 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	32.415	2.30 x 10 <sup>-3</sup>	5.70 x 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> S	34.81	3.20 x 10 <sup>-3</sup>	6.00 x 10 <sup>-4</sup>
SO <sub>2</sub>	40.315	4.30 x 10 <sup>-3</sup>	6.90 x 10 <sup>-4</sup>



$$j=2,\dots,c \quad (49)$$

La ecuación anterior describe dos tipos de interacción (fig.7), uno de ellos es el resultado de la no idealidad de la solución debido a las fuerzas coulombicas (electrostáticas) entre los iones, este tipo de interacción es bastante considerable cuando las distancias entre los iones no es demasiado pequeña. El término de Debye-Huckel de la teoría clásica de electrolitos representa este tipo de interacción y es una función de la composición a través de su dependencia con la fuerza iónica de la solución. Debido a que el primero y el tercero de los términos de esta ecuación tienen consideraciones de interacción coulombica, estos términos desaparecen para una molécula neutra en donde  $z_j=0$ .

El otro tipo de interacción describe las interacciones de corto alcance (Van der Waals) entre las diferentes especies de soluto. Estas interacciones pueden ser divididas en tres clases:

- 1) Interacción molécula-molécula
- 2) Interacción molécula-ión
- 3) Interacción ión-ión

Cada una de estas interacciones son explicadas a continuación:

#### Interacción Molécula-Molécula

$\beta_{jj}^{(0)}$  ( $j=2,\dots,c'$ ) es el parámetro de interacción entre dos especies moleculares iguales, este es función de la temperatura y es calculado con la siguiente relación:

$$\beta_{jj}^{(0)} = E_j + F_j/T \quad j=2,\dots,c' \quad (50)$$

$E_j$  y  $F_j$  están dados en la tabla No. 3, estos parámetros están sujetos a la precisión limitada de los datos hasta ahora disponibles y su intervalo de aplicación con respecto a la temperatura es de 0° a 170°C.

TABLA No. 2

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE CONSTANTES DE HENRY PARA ELECTROLITOS DEBILES EN AGUA (4)

$$\ln \underline{H} = B_1/T + B_2 \ln T + B_3 T + B_4$$

$$\underline{H} = \text{kg} - \text{atm/mol}; T, \text{ } ^\circ\text{K}$$

ELECTROLITO	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	INTERVALO DE VALIDEZ °C
NH <sub>3</sub>	-157.552	28.1001	-0.049227	-149.006	0 - 150
CO <sub>2</sub>	-6789.04	-11.4519	-0.010454	94.4914	0 - 250
H <sub>2</sub> S	-13236.8	-55.0551	0.0595651	342.595	0 - 150
SO <sub>2</sub>	-5578.8	- 8.76152	0.0	68.418	0 - 100

FIG. 7 TIPOS DE COMPONENTES E INTERACCIONES EN FASE ACUOSA

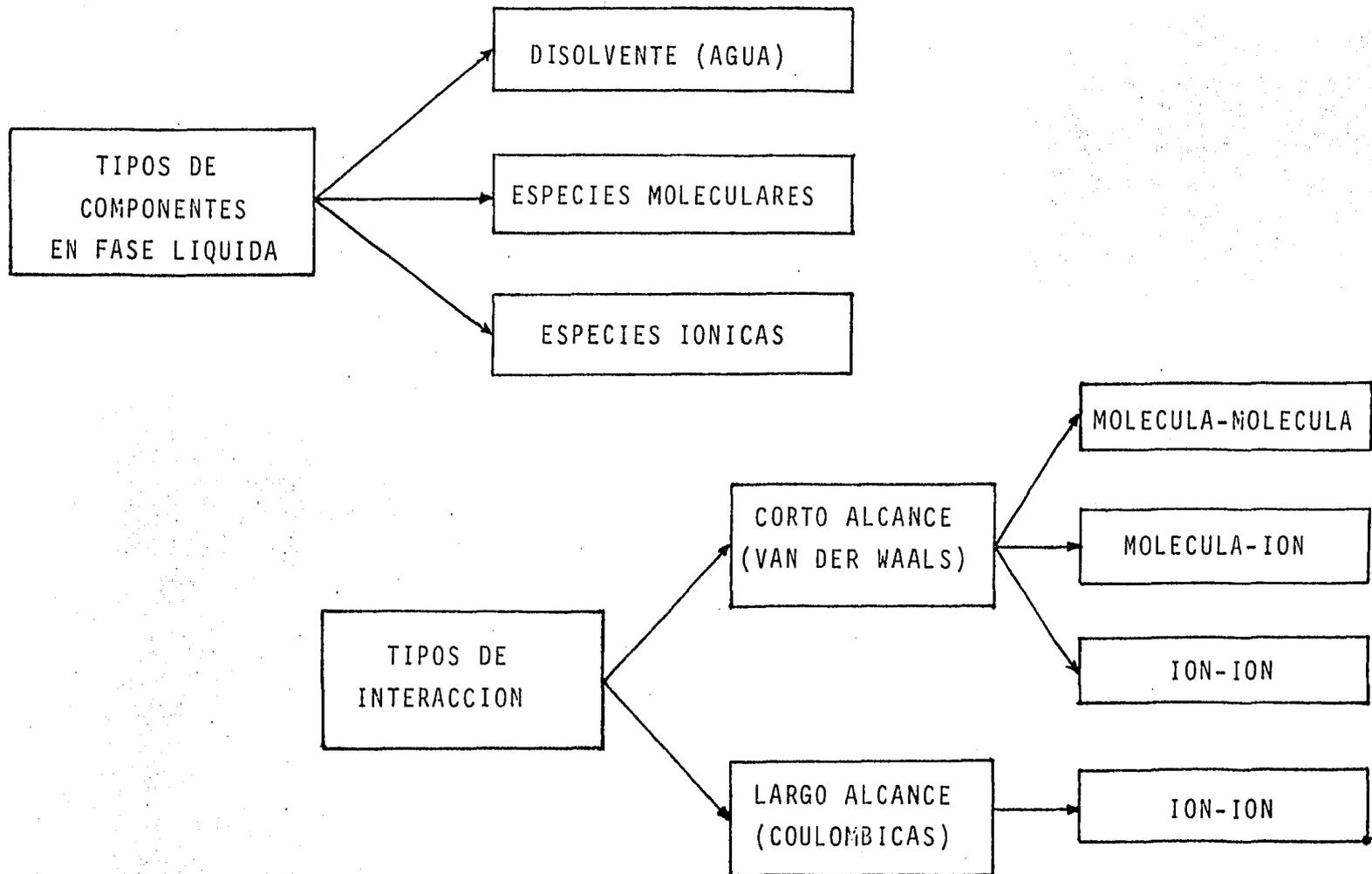


TABLA No. 3  
PARAMETROS E Y F PARA LA ECUACION (50)  
(Ref. 4)

ELECTROLITO	E, kg/mol	F, (kg/mol)°K
NH <sub>3</sub>	-0.0260	12.29
CO <sub>2</sub> *	-0.4922	149.20
H <sub>2</sub> S	-0.2106	61.56
SO <sub>2</sub>	0.0275	0

\* Intervalo de temp.: 0 a 100°C.

Para estimar los parámetros de interacción molécula-molécula entre dos especies diferentes, usamos la regla de aproximación:

$$\beta_{ji}^{(0)} = \frac{1}{2} [\beta_{jj}^{(0)} + \beta_{ii}^{(0)}] \quad \begin{array}{l} j=2, \dots, c' \\ i=2, \dots, c' \\ j \neq i \end{array} \quad (51)$$

Debido a que los datos experimentales para obtener los  $\beta_{ji}^{(1)}$  ( $j=2, \dots, c'$ ;  $i=2, \dots, c'$ ) son inadecuados, suponemos que los parámetros:

$$\beta_{ji}^{(0)} = 0 \quad \begin{array}{l} j=2, \dots, c' \\ i=2, \dots, c' \end{array} \quad (52)$$

#### Interacción Molécula-Ión

$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_{ij}^{(0)}$  ( $j=2, \dots, c'$ ;  $i=c'+1, \dots, c$ ) es el parámetro de interacción entre dos especies, una molécula y una iónica.

Debido a la insuficiencia de datos experimentales para determinar estos parámetros, usamos una aproximación propuesta por Bromley (21) para ión-ión y ampliada por Edwards, et.al. (6) a molécula-ión:

$$\beta_{jj}^{(0)} = \beta_j + \beta_i \quad \begin{array}{l} j=2, \dots, c' \\ i=c'+1, \dots, c \end{array} \quad (53)$$

donde  $\beta_j$  es característica del soluto molécula, mientras que  $\beta_i$  es característica del ión. En la tabla No. 4 se dan algunos valores de estos parámetros de interacción, algunos se tienen como independientes de la temperatura mientras que otros se encuentran como una función de ella.

$$\beta_{ji}^{(0)} = 0 \quad \begin{array}{l} j=2, \dots, c' \\ i=c'+1, \dots, c \end{array} \quad (54)$$

Este es supuesto igual a cero debido a las mismas razones expuestas para molécula-molécula.

VALORES ESTIMADOS PARA PARAMETROS DE INTERACCION MOLECULA-ION  
 PARA 0 A 170°C (4)

MOLECULA-ION	$\beta_{ji}^{(0)}$ (kg/mol)
NH <sub>3</sub> - NH <sub>4</sub>	0
NH <sub>3</sub> - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.135 - 1.165 x 10 <sup>-3</sup> T + 2.05 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup>
NH <sub>3</sub> - CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.06
NH <sub>3</sub> - HS <sup>-</sup>	0.16 - 1.24 x 10 <sup>-3</sup> T + 2.20 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup>
NH <sub>3</sub> - S <sup>-2</sup>	0.032
NH <sub>3</sub> - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.038
NH <sub>3</sub> - SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.044
NH <sub>3</sub> - NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0
NH <sub>3</sub> - H <sup>+</sup>	0.015
NH <sub>3</sub> - OH <sup>-</sup>	0.227 - 1.47 x 10 <sup>-3</sup> T + 2.6 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub> - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.037 - 2.38 x 10 <sup>-4</sup> T + 2.83 x 10 <sup>-7</sup> T <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub> - HS <sup>-</sup>	0
CO <sub>2</sub> - S <sup>-2</sup>	0.053
CO <sub>2</sub> - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.03
CO <sub>2</sub> - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0
CO <sub>2</sub> - CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0
CO <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.068
CO <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0.017
CO <sub>2</sub> - OH <sup>-</sup>	0.26 - 1.62 x 10 <sup>-3</sup> T + 2.89 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub> - H <sup>+</sup>	0.033
H <sub>2</sub> S - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.120 - 2.46 x 10 <sup>-4</sup> T + 3.99 x 10 <sup>-7</sup> T <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> S - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.037
H <sub>2</sub> S - CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.077
H <sub>2</sub> S - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.045
H <sub>2</sub> S - SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.051
H <sub>2</sub> S - NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	-0.032
H <sub>2</sub> S - H <sup>+</sup>	0.017
H <sub>2</sub> S - OH <sup>-</sup>	0.26 - 1.72 x 10 <sup>-3</sup> T + 3.07 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup>

TABLA No. 4 (Continuación)

MOLECULA - ION	$\beta_{ji}^{(0)}$ (kg/mol)
H <sub>2</sub> S - HS <sup>-</sup>	0
H <sub>2</sub> S - S <sup>-2</sup>	0
SO <sub>2</sub> - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.05
SO <sub>2</sub> - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.86
SO <sub>2</sub> - CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.94
SO <sub>2</sub> - HS <sup>-</sup>	-0.58
SO <sub>2</sub> - S <sup>-2</sup>	0.28
SO <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	-0.79
SO <sub>2</sub> - H <sup>+</sup>	0
SO <sub>2</sub> - OH <sup>-</sup>	0.08
SO <sub>2</sub> - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0
SO <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0

Estos son resultados preliminares sujetos a cambios según sean mejorados los valores.

### Interacción Ión-Ión

Las fuerzas coulombicas entre iones de igual carga no permiten que se aproximen uno al otro, por lo tanto, siguiendo a Bronsted (22) suponemos que para los iones "j" e "i" de igual carga:

$$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_{ij}^{(0)} = 0 \quad \text{si } z_j = z_i \quad \begin{matrix} j=c'+1, \dots, c \\ i=c'+1, \dots, c \end{matrix} \quad (55)$$

Debido a la insuficiencia de datos experimentales para determinar los parámetros de interacción ión-ión, para estimarlos, usamos la aproximación propuesta por Bromley (21):

$$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_j + \beta_i \quad \text{si } j \neq i, z_j \neq z_i \quad \begin{matrix} j=c'+1, \dots, c \\ i=c'+1, \dots, c \end{matrix} \quad (56)$$

siguiendo la sugerencia de Pitzer y Mayorga (23),  $\beta_i^{(0)}$  y  $\beta_i^{(1)}$  para interacciones ión-ión son empíricamente interrelacionados por:

$$\beta_i^{(1)} = 0.018 + 3.06 \beta_i^{(0)} \quad (57)$$

La tabla No. 5 presenta algunos parámetros  $\beta_i^{(0)}$  de interacción ión-ión. La dependencia con la temperatura de estos parámetros es supuesta despreciable. Debe notarse que los únicos parámetros  $\beta_{ji}^{(1)}$  diferentes de cero son los correspondientes a las interacciones ión-ión.

TABLA No. 5

VALORES ESTIMADOS PARA PARAMETROS DE INTERACCION ION-ION \*†.

(4)

$$\beta_{ji}^{(0)} = \beta_j^{(0)} + \beta_i^{(0)}$$

ION	$\beta_j^{(0)}$ o $\beta_i^{(0)}$ (kg/mol)
$\text{NH}_4^+$	- 0.028
$\text{HCO}_3^-$	- 0.049
$\text{CO}_3^{2-}$	- 0.034
$\text{HS}^-$	0.074
$\text{S}^{2-}$	0.007
$\text{HSO}_3^-$	- 0.035
$\text{SO}_3^{2-}$	- 0.017
$\text{NH}_2\text{COO}^-$	0.078
$\text{H}^+$	0.120
$\text{OH}^-$	0.088

\* Parámetros de interacción entre iones del mismo signo tienen valor de cero.

† Estos son resultados preliminares sujetos a cambios según se an mejorados los valores.

## IV-B EVALUACION DE LA FUGACIDAD EN LA FASE VAPOR

Debido a que los iones son no volátiles (la disociación en fase vapor de un electrolito es apreciable únicamente a altas temperaturas), las únicas especies presentes en fase vapor son el agua y los electrolitos moleculares contenidos en el sistema. La fugacidad para estas especies está dada por:

$$f_j^V = y_j \phi_j P \quad j=1, \dots, c' \quad (58)$$

donde  $y_j$  es la fracción molar del componente  $j$ ,  $\phi_j$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $j$  y  $P$  es la presión del sistema. La secuencia de cálculo para la evaluación de la fugacidad de las especies moleculares en la fase vapor se encuentra representada en la fig. 8. En ella se puede observar el siguiente proceso:

Para calcular los coeficientes de fugacidad es utilizado el modelo termodinámico de ecuaciones viriales propuesto por Tarakad y Danner (24).

El coeficiente de fugacidad está dado por:

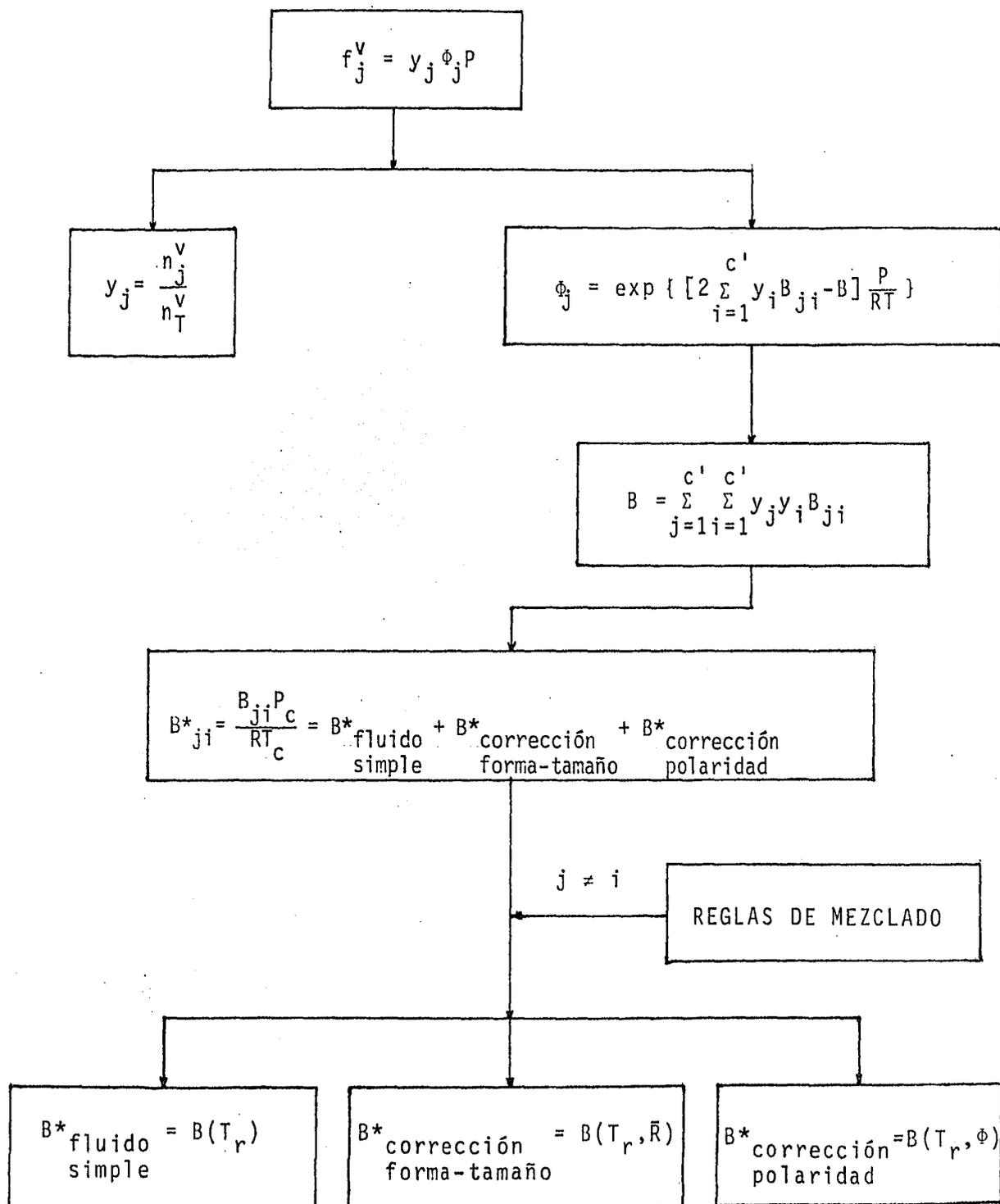
$$\phi_j = \exp \left\{ \left[ 2 \sum_{i=1}^{c'} y_i B_{ji} - B \right] \frac{P}{RT} \right\} \quad j=1, \dots, c' \quad (59)$$

donde:

$$B = \sum_{j=1}^{c'} \sum_{i=1}^{c'} y_j y_i B_{ji} \quad (60)$$

y  $B_{ji}$  es el segundo coeficiente virial caracterizando la interacción entre un par de moléculas "j" e "i".  $B_{ji}$  es calculado utilizando el modelo de estados correspondientes desarrollado por Tarakad y Danner, este método requiere de cuatro parámetros e incluye el tratamiento de fluidos polares. Los cuatro parámetros son la temperatura crítica, la presión crítica, el radio de giro y un factor de polaridad.

FIG. 8 EVALUACION DE LAS FUGACIDADES DE LAS ESPECIES  
MOLECULARES EN FASE VAPOR



El segundo coeficiente virial representa la no idealidad de la fase vapor únicamente a densidades moderadas y está dado por la siguiente ecuación:

$$B^* = \frac{BP_c}{RT_c} = B^*_{\text{Fluido Simple}} + B^*_{\text{Corrección Forma-Tamaño}} + B^*_{\text{Corrección Polar}} \quad (61)$$

donde:

$$B^*_{\text{Fluido Simple}} = \left( \frac{BP_c}{RT_c} \right)_{\text{Fluido Simple}} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^6} \quad (62)$$

$$B^*_{\text{Corrección Forma-Tamaño}} = \left( \frac{BP_c}{RT_c} \right)_{\text{Corrección Forma-Tamaño}} = \left( -0.00787 + \frac{0.0812}{T_r^2} - \frac{0.0646}{T_r^3} \right) \bar{R} - \left( \frac{0.00347}{T_r^2} - \frac{0.000149}{T_r^7} \right) \bar{R}^2 \quad (63)$$

$$B^*_{\text{Corrección Polar}} = \left( \frac{BP_c}{RT_c} \right)_{\text{Corrección Polar}} = -\frac{0.028}{T_r} \phi \quad (64)$$

$B^*$  es el segundo coeficiente virial reducido, y  $T_r$  es la temperatura reducida definida como:

$$T_r = T/T_c \quad (65)$$

En las ecuaciones anteriores la temperatura y presión crítica son parámetros primarios que caracterizan el comportamiento físico. Para moléculas cuyo campo de fuerza se desvía de la simetría esférica, el radio de giro definido por Thompson (25), es usado para describir los efectos de no esfericidad. Para moléculas cuyas propiedades son también afectadas significativamente por la presencia de centros de carga electrostática, en la forma de dipolos y multipolos

grandes, es utilizado un parámetro de polaridad empírico para corregir estos efectos.

El radio de giro  $\bar{R}$ , es definido estrictamente en términos de estructura molecular, este no es afectado por efectos de polaridad o asociación.

El factor de polaridad  $\phi$ , representa los efectos de polaridad en las propiedades físicas de un fluido. La naturaleza del tercer y cuarto parámetros hace posible separar los efectos de estructura molecular de los efectos de polaridad.

En la tabla No. 6 están dados los parámetros necesarios para el cálculo de los coeficientes viriales.

$B_{ii}$  y  $B_{jj}$  son los segundos coeficientes viriales de los componentes puros y pueden ser calculados utilizando la ecuación (61),  $B_{ji}$  es el coeficiente virial para la interacción de dos componentes diferentes y puede calcularse utilizando la ecuación (61) y las reglas de mezclado apropiadas para los parámetros  $P_{c_{ji}}$ ,  $T_{c_{ji}}$ ,  $\bar{R}_{ji}$  y  $\phi_{ji}$ .

La regla de mezclado utilizada para calcular la temperatura crítica,  $T_{c_{ji}}$  es:

$$T_{c_{ji}} = \sqrt{T_{c_j} T_{c_i}} (1 - K_{ji}) \quad (66)$$

para calcular la presión crítica  $P_{c_{ji}}$  utilizamos la siguiente regla de mezclado:

$$P_{c_{ji}} = \frac{4T_{c_{ji}} (P_{c_j} V_{c_j} / T_{c_j} + P_{c_i} V_{c_i} / T_{c_i})}{(V_{c_j}^{1/3} + V_{c_i})^3} \quad (67)$$

por último, las reglas de mezclado usadas para calcular  $\bar{R}_{ji}$  y  $\phi_{ji}$

TABLA No. 6

CONSTANTES CRITICAS, RADIO DE GIRO Y FACTOR DE POLARIDAD PARA: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S Y SO<sub>2</sub>  
(23,26)

COMPONENTE	T <sub>c</sub> (°K)	P <sub>c</sub> (atm)	V <sub>c</sub> $\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$	$\bar{R}$ (Å)	$\Phi$
Agua	647.3	217.6	56.0	0.615	1.220
Amoníaco	405.6	113.3	72.5	0.853	0.917
Dióxido de carbono	304.2	72.8	94.0	0.992	0.152
Acido sulfhídrico	373.2	88.2	98.5	0.638	0.301
Dióxido de azufre	430.8	77.8	122.0	1.674	0.512

son:

$$\bar{R}_{ji} = (\bar{R}_j + \bar{R}_i)/2 \quad (68)$$

y

$$\Phi \begin{cases} \Phi_j + \Phi_i/2 & \text{para interacciones} \\ & \text{polar-polar} \\ 0 & \text{para interacciones} \\ & \text{polar-no polar y} \\ & \text{no polar-no polar} \end{cases} \quad (69)$$

La constante  $K_{ji}$  es calculada de la siguiente manera:

1. Para mezclas en que ambos componentes entren en la categoría de gases permanentes la ecuación que debe usarse es:

$$K_{ji} = 1 - 8 \sqrt{V_{c_j} V_{c_i}} / (V_{c_j}^{1/3} + V_{c_i}^{1/3})^3 \quad (70)$$

2. Para mezclas binarias conteniendo agua,  $K_{ji} = 0.35$
3. Para todos los binarios conteniendo dióxido de carbono:

$$K_{ji} = 0.05 (V_{c_j} / V_{c_{CO_2}}) \quad (71)$$

## CAPITULO V

### PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS

## CAPITULO V

## PROCEDIMIENTO DE CALCULO PARA SISTEMAS ELECTROLITICOS

## V-A SISTEMAS SOLUTO-DISOLVENTE

La solubilidad de un electrolito débil volátil es el resultado de dos equilibrios (Fig.2): de fases y químico.

## 1. Equilibrio de fases (líquido-vapor)

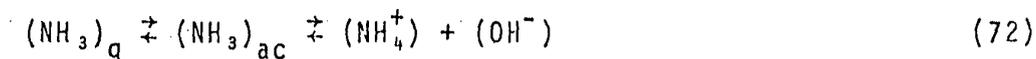
Dadas las condiciones de temperatura, presión y moles de alimentación, existirá transferencia neta de masa de las especies desde o hacia la fase acuosa, hasta que el potencial químico de cada una de las especies sea igual en ambas fases.

## 2. Equilibrio químico (iónico)

El electrolito débil molecular presente en la fase acuosa se disociará parcialmente en sus iones correspondientes hasta que se alcancen las condiciones de equilibrio.

Considerando lo anterior, el tratamiento termodinámico para el análisis del equilibrio líquido-vapor de un electrolito débil en solución acuosa se realiza utilizando cuatro principios. Estos serán expuestos usando como ejemplo el sistema amoníaco-agua.

En este sistema están presentes cuatro especies, dos moleculares (agua y amoníaco) y dos iónicas (iones amonio e hidroxilo). Además, si se considera la disociación del agua debemos considerar la presencia de protones:



El primer principio es un balance de masa en la fase líquida:

$$C_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_4^+} \quad (74)$$

donde  $C_{\text{NH}_3}$  es la concentración estequiométrica del electrolito débil,  $m_{\text{NH}_3}$  es la concentración del electrolito molecular y  $m_{\text{NH}_4^+}$  es la concentración del ión amonio, originada por la disociación parcial del electrolito.

El segundo principio es un balance de carga en la fase acuosa:

$$m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} \quad (75)$$

donde  $m_{\text{OH}^-}$  es la concentración de iones hidroxilo y  $m_{\text{H}^+}$  es la concentración de protones. Para este caso se está tomando en cuenta la disociación del agua.

Si no es considerada la disociación del agua, la ecuación de balance de carga es:

$$m_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{OH}^-} \quad (76)$$

El equilibrio químico entre las especies disociada y no disociada del electrolito débil constituye el tercer principio:

$$K_b = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} \quad (77)$$

donde  $K_b$  es la constante de equilibrio de disociación y  $a_{\text{NH}_4^+}$ ,  $a_{\text{OH}^-}$  y  $a_{\text{NH}_3}$  representan las actividades de los iones amonio e hidroxilo, y del amoníaco molecular respectivamente. La actividad está relacionada a la molalidad a través del coeficiente de actividad  $\gamma_j^*$ , por la ecuación:

$$a_j = m_j \gamma_j^* \quad (78)$$

donde  $\gamma_j^* \rightarrow 1$  cuando  $\sum_i m_i \rightarrow 0$  y el subíndice  $i$  se refiere a toda especie de soluto.

La constante de equilibrio está dada como una función de la tem

peratura por :

$$\ln K = A_1/T + A_2 \ln T + A_3 T + A_4 \quad (79)$$

donde los parámetros  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$  están dadas en la tabla No. 7.

El cuarto principio es el equilibrio entre las fases líquida y vapor.

El potencial químico del electrolito debe ser igual en ambas fases:

$$\mu_{\text{NH}_3}^{\text{V}} = \mu_{\text{NH}_3}^{\text{L}} \quad (80)$$

El proceso de minimización de la energía libre de Gibbs utilizado en el presente trabajo es equivalente a utilizar los cuatro principios, debido a que están implicados en dicho proceso. Sin embargo, el proceso de minimización necesita de una estimación inicial de las condiciones del sistema, por lo cual estos principios son utilizados haciendo ciertas aproximaciones para obtener dicha estimación inicial de las condiciones del sistema, por lo cual, estos principios son utilizados haciendo ciertas aproximaciones para obtener dicha estimación inicial.

Para predecir el equilibrio líquido-vapor de un sistema soluto - disolvente dadas una temperatura, presión y composición molar de alimentación es utilizada la secuencia siguiente (fig.9):

1. Suponiendo que no existe disociación en fase acuosa, se realiza el cálculo del equilibrio de fases líquido-vapor para determinar la composición molar de cada una de las especies presentes en las fases líquida y vapor. Este cálculo se lleva a cabo utilizando el algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs.
2. Conocida una estimación inicial del número de moles de soluto molecular en la fase acuosa, se determina la molalidad de este y la constante de equilibrio a las condiciones del sistema y se

TABLA No. 7

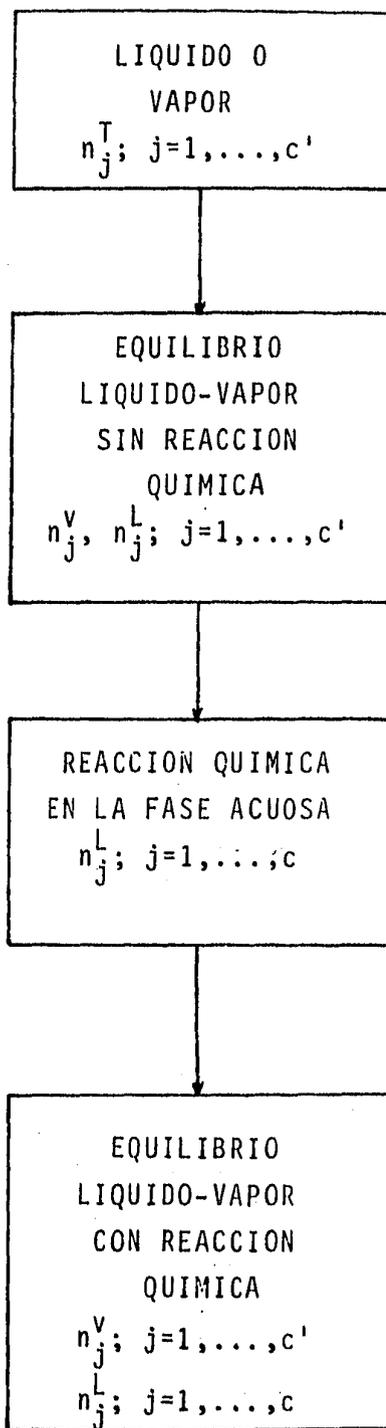
EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE CONSTANTES DE DISOCIACION DE ELECTROLITOS DEBILES EN AGUA

(4)

$$\ln \underline{K} = A_1/T + A_2 \ln T + A_3 T + A_4$$

ELECTROLITO	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	INTERVALO DE VALIDEZ. °C
NH <sub>3</sub>	- 3335.7	1.4971	- 0.0370566	2.76	0 - 225
CO <sub>2</sub>	-12092.1	-36.7816	0.0	235.482	0 - 225
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-12431.7	-35.4819	0.0	220.067	0 - 225
H <sub>2</sub> S	-12995.4	-33.5471	0.0	218.599	0 - 150
HS <sup>-</sup>	<u>K</u> = 0.018 Kw				
SO <sub>2</sub>	- 637.396	0.0	- 0.0151337	- 1.96211	0 - 50
H <sub>2</sub> O	-13445.9	-22.4773	0.0	140.932	0 - 225
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>K</u> = 1.02 X 10 <sup>-7</sup>				

FIG. 9 SECUENCIA DE CALCULO PARA DETERMINAR LAS COMPOSICIONES DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS ELECTROLITICOS ACUOSOS A T Y P CONSTANTES



propone la formación de especies iónicas por la disociación parcial del electrolito molecular. Utilizando los tres primeros principios mencionados anteriormente y suponiendo que  $\gamma_j^* = 1$  calculamos las concentraciones de las especies iónicas y moleculares en fase acuosa.

Para el ejemplo amoníaco-agua, suponiendo  $\gamma_j^* = 1$  la ecuación (77) queda como:

$$K = \frac{m_{\text{NH}_4^+} \cdot m_{\text{OH}^-}}{m_{\text{NH}_3}} \quad (81)$$

pero por la ecuación (76), la ecuación anterior resulta

$$K = \frac{(m_{\text{NH}_4^+})^2}{m_{\text{NH}_3}} \quad (82)$$

sustituyendo (74) en (82)

$$K = \frac{(C_{\text{NH}_3} - m_{\text{NH}_3})^2}{m_{\text{NH}_3}} \quad (83)$$

ordenando la ecuación anterior:

$$m_{\text{NH}_3}^2 - (K_b + 2C_{\text{NH}_3}) m_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3}^2 = 0 \quad (84)$$

y finalmente, resolviendo esta ecuación cuadrática podemos obtener la concentración de amoníaco que quedó sin disociarse y sustituyendo el resultado en las ecuaciones (74) y (76) obtenemos las correspondientes concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{OH}^-$ .

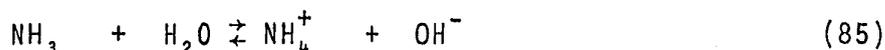
3. Conocido el número de moles de las especies moleculares en la fase vapor, así como la concentración molal de las especies iónicas y moleculares en la fase acuosa, son introducidas estas estimaciones iniciales en el proceso iterativo del algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs. En esta última etapa no existe ninguna consideración.

Esta secuencia de cálculo es hecha para todos los solutos de interés, con temperaturas que van de 0° a 170°C y un intervalo de concentración en fase líquida de dilución infinita a aproximadamente 20 molal, por el programa de cómputo "MIEL" dado en el apéndice B.

## V-B SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Cuando un electrolito débil se encuentra en solución, la única reacción química que se lleva a cabo es la disociación química. Para concentraciones muy diluidas este efecto es apreciable, ya que una fracción considerable del electrolito se encuentra disociada. Sin embargo, a concentraciones moderadas, únicamente una pequeña fracción del electrolito débil se encuentra en forma iónica.

Como un ejemplo, cuando el amoníaco se encuentra en solución como único soluto, la reacción de disociación es:



similarmente, para el ácido sulfhídrico, la reacción es:



la mayor parte de cada uno de estos electrolitos se encuentran en la solución en forma molecular. El pH de la solución es tal que la segunda disociación del ión sulfhídrico es despreciable.

Sin embargo, si ambos, el amoníaco y el ácido sulfhídrico están presentes en la solución, las concentraciones relativas de las formas iónica y molecular del electrolito cambian dramáticamente. Además de que las reacciones descritas en las ecuaciones (85) y (86) siguen ocurriendo, ahora tienen lugar las reacciones entre el ácido débil (sulfhídrico) y la base débil (amoníaco):

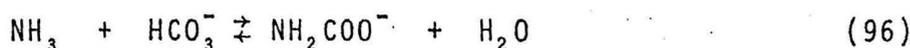
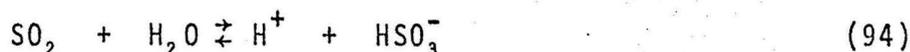
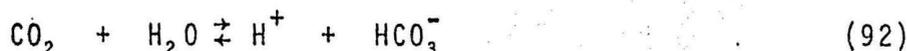


Debido a que estas reacciones ácido-base ocurren mucho más rápidamente que las reacciones de disociación simples, las concentraciones iónicas son fuertemente incrementadas, dependiendo de la concentración del ácido y de la base débil en la solución, la fracción en forma molecular del electrolito débil puede reducirse considera-

blemente. Debido a que estas especies están directamente en equilibrio con la fase vapor, la presión parcial del electrolito débil en ella también puede verse reducida

Situaciones semejantes se presentan en los sistemas ternarios:  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Cuando en el sistema están presentes todas las especies de interés, las reacciones químicas involucradas son:



Este sistema está formado por cinco especies moleculares y diez especies iónicas, las cuales están relacionadas por las ecuaciones anteriores. Para cada una de estas reacciones es calculada la constante de equilibrio a la temperatura del sistema (fig.10) con la ecuación (79).

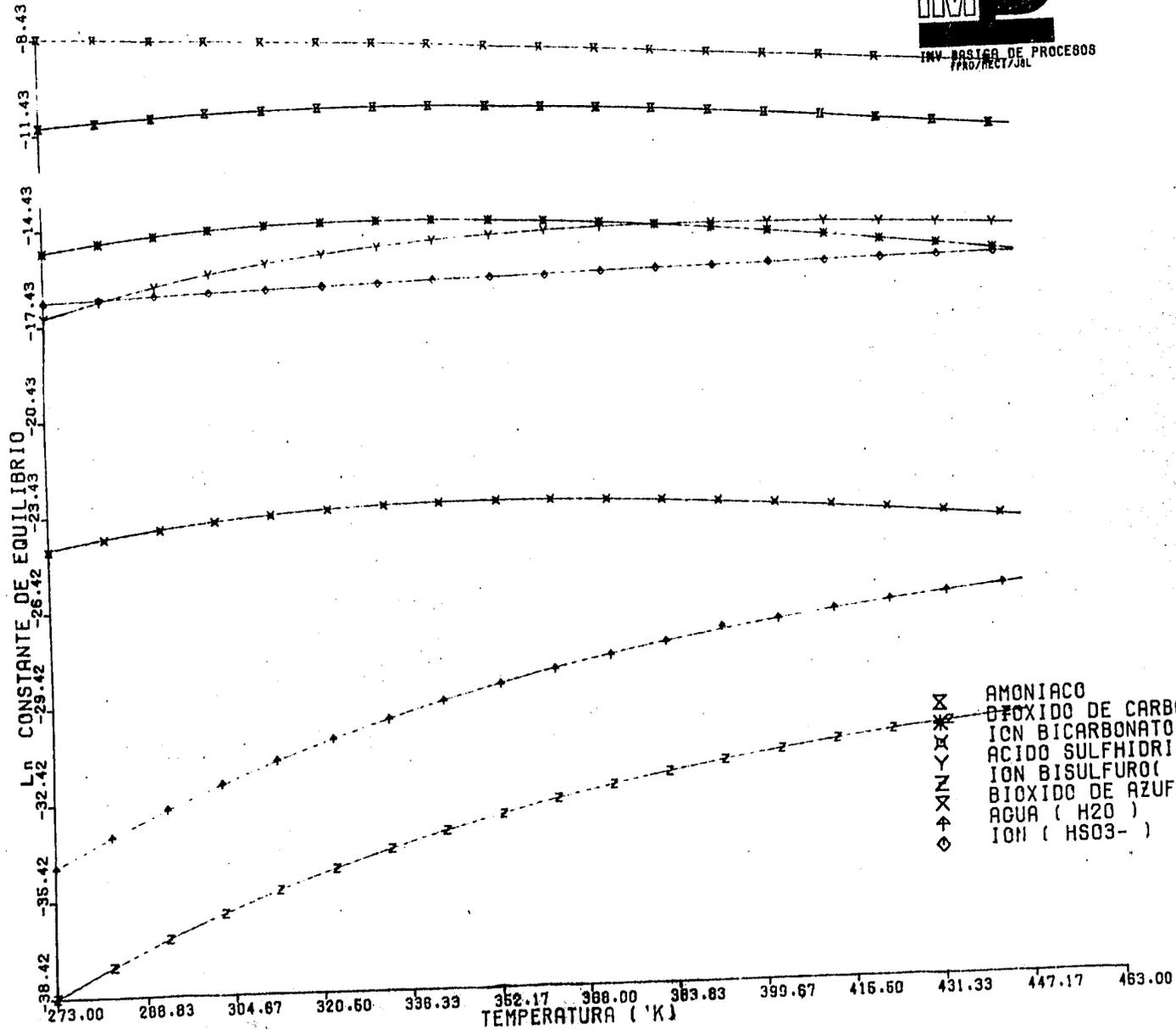
Para resolver este tipo de sistemas, en los que además del equilibrio de fases existen varias reacciones químicas se utiliza el algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs, pero de la

FIG. 10

CONSTANTE DE EQUILIBRIO  
A DIFERENTES TEMPERATURAS



INV. BOSTER DE PROCESOS  
PRO/RECT/JAL



misma manera que para sistemas soluto-disolvente, necesitamos de una estimación inicial de las concentraciones de las especies a las condiciones del sistema. La forma de determinar esta estimación inicial es la misma que la utilizada para el caso soluto-disolvente, sólo que como en este sistema se tienen varias reacciones químicas, los cálculos se realizan considerando cada una de las reacciones como independientes ( como si fuera la única reacción existente).

CAPITULO VI

PREDICCIONES TEORICAS Y ANALISIS DE RESULTADOS

## VI-A PREDICCIONES TEORICAS

El programa "MIEL" en la parte correspondiente a electrolitos, es utilizado para la predicción del equilibrio líquido-vapor de soluciones acuosas electrolíticas conteniendo uno o más electrolitos débiles volátiles, cuando se dan los datos de temperatura, presión y moles de alimentación. El programa utiliza el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs para determinar la composición molar de las especies iónicas y/o moleculares en cada una de las fases presentes en el sistema al equilibrio; además, determina las composiciones molales en la fase acuosa, las presiones parciales y las fracciones molares en la fase vapor y el pH de la solución acuosa.

El programa "MIEL" fué utilizado siguiendo el procedimiento de cálculo explicado en los capítulos anteriores, en varios sistemas soluto-disolvente y multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición molar inicial. Los resultados son mostrados en las tablas (8 a 30).

Con el propósito de ejemplificar el procedimiento de cálculo que realiza el programa "MIEL", es resuelto el sistema amoníaco-agua haciendo énfasis solamente en los resultados de principal importancia del proceso.

El sistema amoníaco-agua es resuelto para las condiciones de entrada siguientes:

Moles de agua alimentados:	6.572
Moles de amoníaco alimentados:	4.781
Temperatura del sistema:	344.3° Kelvin
Presión del sistema:	1.08 Bares

Además de estos, otros datos de entrada son necesarios para resolver el problema (Apéndice B).

El sistema amoníaco-agua está formado por cinco especies, dos moleculares (agua y amoníaco) y tres iónicas (ión amonio, ión hidroxilo y protones), y por las fases líquida y vapor en las cuales se reparten dichas especies (bajo la consideración de que en la fase vapor no hay formación de especies iónicas). Cuando el amoníaco se encuentra en solución, la única reacción química que se lleva a cabo es la disociación química (hidrólisis). La extensión de esta dependerá de las condiciones de temperatura y de concentración estequiométrica del amoníaco.

Las energías de Gibbs de formación en los estados de referencia de las cinco especies presentes en el sistema a la temperatura de 344.3°K son:

ESPECIE	$\Delta G^{\circ}_f$ (cal/mol)
H <sub>2</sub> O	-54 137.0
NH <sub>3</sub>	- 2 827.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-16 842.2
OH <sup>-</sup>	-34 756.6
H <sup>+</sup>	0.0

Se considera como sistema inicial una fase vapor a la temperatura, presión y composición molar indicada anteriormente. La energía libre de Gibbs de este sistema inicial es:

$$G_{\text{sist. inicial}} = -374\,283.7 \text{ cal/mol}$$

Las restricciones de balance de masa (ecuaciones de balance de átomo) para este sistema serán las siguientes:

para el Nitrógeno

$$b_N = (1)n^V_{\text{NH}_3} + (1)n^L_{\text{NH}_3} + (1)n^L_{\text{NH}_4^+} = 4.781$$

para el Oxígeno

$$b_O = (1)n^V_{\text{H}_2\text{O}} + (1)n^L_{\text{H}_2\text{O}} + (1)n^L_{\text{OH}^-} = 6.572$$

para el Hidrógeno

$$b_H = (2)n_{H_2O}^V + (3)n_{NH_3}^V + (2)n_{H_2O}^L + (3)n_{NH_3}^L \\ + (4)n_{NH_4^+}^L + (1)n_{OH^-}^L + (1)n_{H^+}^L = 27.519$$

En donde hay una restricción de balance de átomo por cada elemento diferente en el sistema.

La ecuación de electroneutralidad para este sistema es:

$$(+1)n_{NH_4^+}^L + (+1)n_{H^+}^L + (-1)n_{OH^-}^L = 0$$

La expresión de la energía libre de Gibbs que será minimizada sujeta a las restricciones de balance de átomo y electroneutralidad es:

$$G = \mu_{H_2O}^V n_{H_2O}^V + \mu_{NH_3}^V n_{NH_3}^V + \mu_{H_2O}^L n_{H_2O}^L + \\ + \mu_{NH_3}^L n_{NH_3}^L + \mu_{NH_4^+}^L n_{NH_4^+}^L + \mu_{OH^-}^L n_{OH^-}^L + \mu_{H^+}^L n_{H^+}^L$$

Para minimizar la energía libre de Gibbs, esta se desarrolla en series de Taylor hasta el término cuadrático y las restricciones son introducidas mediante la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Se necesitan para este sistema sólo tres multiplicadores, uno por cada restricción de balance de átomo. Se encontró dependencia lineal entre las restricciones por lo cual la restricción de electroneutralidad fué eliminada del sistema (Apéndice D). Después de todas las operaciones implicadas se obtiene un sistema de cinco ecuaciones lineales con cinco incógnitas. La solución de dicho sistema de ecuaciones dentro de un proceso iterativo nos lleva a obtener el número de moles de las especies iónicas y/o moleculares en las fases líquida y vapor al equilibrio, esto es realizado a continuación.

Suponiendo que no existe disociación en fase acuosa, se realiza el cálculo del equilibrio de fases para determinar la composición molar del agua y del amoníaco en las fases líquida y vapor. Los resultados obtenidos son los siguientes

COMPONENTE	ALIMENTACION (MOLES)	FASE VAPOR (MOLES)	FASE LIQUIDA (MOLES)
H <sub>2</sub> O	6.572	1.424	5.148
NH <sub>3</sub>	4.791	4.243	.548

Conocida una estimación inicial del número de moles de soluto molecular en la fase acuosa, se determina la molalidad de este y la constante de equilibrio a la temperatura del sistema. Se propone la formación de especies iónicas para la reacción de hidrólisis del amoníaco.

La molalidad del amoníaco es la siguiente:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} 1000 = 5.908$$

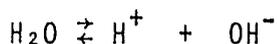
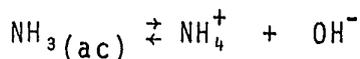
La constante de equilibrio es:

$$\ln K = \frac{-3335.7}{T} + 1.4971 \ln T - 0.0370566 T + 2.76$$

que para la temperatura del sistema de 344.3°K da

$$K = 1.77 \times 10^{-5}$$

Las reacciones que se llevan a cabo en la solución acuosa son las siguientes:



Utilizando molalidades (se supone que  $\gamma_j^* = 1$ ), las constantes de equilibrio para estas reacciones pueden expresarse por las siguientes ecuaciones

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_4^+} \cdot m_{\text{OH}^-}}{m_{\text{NH}_3}} = 1.77 \times 10^{-5}$$

$$K_w = m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-} = 1.66 \times 10^{-13}$$

Realizando las operaciones convenientes según se indica en el capítulo de sistemas soluto-disolvente, obtenemos la estimación inicial de las especies iónicas y moleculares en la fase acuosa. Los resultados obtenidos son los siguientes:

COMPONENTE	ALIMENTACION (MOLALIDAD)	FASE ACUOSA (MOLALIDAD)
H <sub>2</sub> O	55.509	55.509
NH <sub>3</sub>	5.908	5.898
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0.0102
OH <sup>-</sup>		0.010
H <sup>+</sup>		≈ 10 <sup>-11</sup>

Las molalidades encontradas son convertidas a moles. Conocido el número de moles de las especies moleculares en la fase vapor, así como la concentración molar de las especies iónicas y moleculares en la fase acuosa, disponemos ya de la estimación inicial del sistema para poder inicializar el proceso de minimización explicado anteriormente. En este último proceso ya no hay ninguna consideración supuesta. Los datos de los moles estimados y de los resultados obtenidos después de seis iteraciones del algoritmo de minimización son dados a continuación:

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION	ESTIMACION INICIAL		AL EQUILIBRIO	
		VAPOR (Moles)	LIQUIDO (Moles)	VAPOR (Moles)	LIQUIDO (Moles)
H <sub>2</sub> O	6.572	1.424	5.147	1.564	5.009
NH <sub>3</sub>	4.791	4.243	0.547	4.186	0.605
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			9.48 X 10 <sup>-4</sup>		3.33 X 10 <sup>-4</sup>
OH <sup>-</sup>			9.48 X 10 <sup>-4</sup>		3.33 X 10 <sup>-4</sup>
H <sup>+</sup>			1.51 X 10 <sup>-12</sup>		3.81 X 10 <sup>-13</sup>

Las molalidades de los solutos en la solución acuosa son:

COMPONENTE	MOLALIDAD
NH <sub>3</sub>	6.706
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.69 X 10 <sup>-3</sup>
OH <sup>-</sup>	3.69 X 10 <sup>-3</sup>

$$H^+ \quad 4.22 \times 10^{-12}$$

Las presiones parciales encontradas son:

$$P_{H_2O} = 0.294 \text{ bares}$$

$$P_{NH_3} = 0.788 \text{ bares}$$

El pH de la solución es 11.3

Y la energía libre de Gibbs al equilibrio es

$$G_{\text{final}} = -375\,872.6 \text{ cal/mol}$$

el cambio de la energía libre de Gibbs del sistema fué una disminu  
ción de

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} = -1\,588.9 \text{ cal/mol}$$

A continuación probamos que los resultados obtenidos cumplan los requisitos termodinámicos correspondientes a un estado de equi  
librio (Capítulo I).

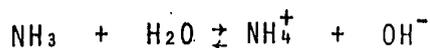
Con respecto al equilibrio de fases, sabemos que las fugacida  
des y los potenciales químicos de las especies que se encuentran tanto en la fase vapor como en la fase líquida deben ser iguales. Las fugacidades y potenciales químicos obtenidos al equilibrio para las especies moleculares agua y amoníaco son las siguientes:

COMPONENTE	$\mu_j^V(\text{cal/mol})$	$\mu_j^L(\text{cal/mol})$	$f_j^V(\text{bares})$	$f_j^L(\text{bares})$
H <sub>2</sub> O	-55 001.56	-55 001.56	0.2826	0.2826
NH <sub>3</sub>	- 3 002.50	- 3 002.50	0.7741	0.7741

Con respecto al equilibrio químico, sabemos que para una reacción química dada se debe cumplir lo siguiente:

$$\sum_j \nu_j \mu_j^L(\text{productos}) - \sum_i \nu_i \mu_i^L(\text{reactivos}) = 0$$

para la reacción



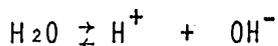
Todos los coeficientes estequiométricos son iguales a la unidad, por lo tanto

$$(\mu_{\text{OH}^-}^L + \mu_{\text{NH}_4^+}^L) - (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^L + \mu_{\text{NH}_3}^L) = 0$$

con los potenciales químicos obtenidos al equilibrio resulta lo siguiente:

$$-37\,174.12 - 20\,829.93 - (-55\,001.56 - 3\,002.5) = 0.01 \text{ cal/mol}$$

para la reacción



también, todos los coeficientes estequiométricos son iguales a la unidad, por lo tanto

$$(\mu_{\text{H}^+}^L + \mu_{\text{OH}^-}^L) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^L = 0$$

con los potenciales químicos obtenidos al equilibrio resulta lo siguiente:

$$-17\,827.44 - 37\,174.12 - (-55\,001.56) = 0$$

La aplicación de estos criterios de equilibrio termodinámico demuestra que los resultados obtenidos corresponden al estado de equilibrio.

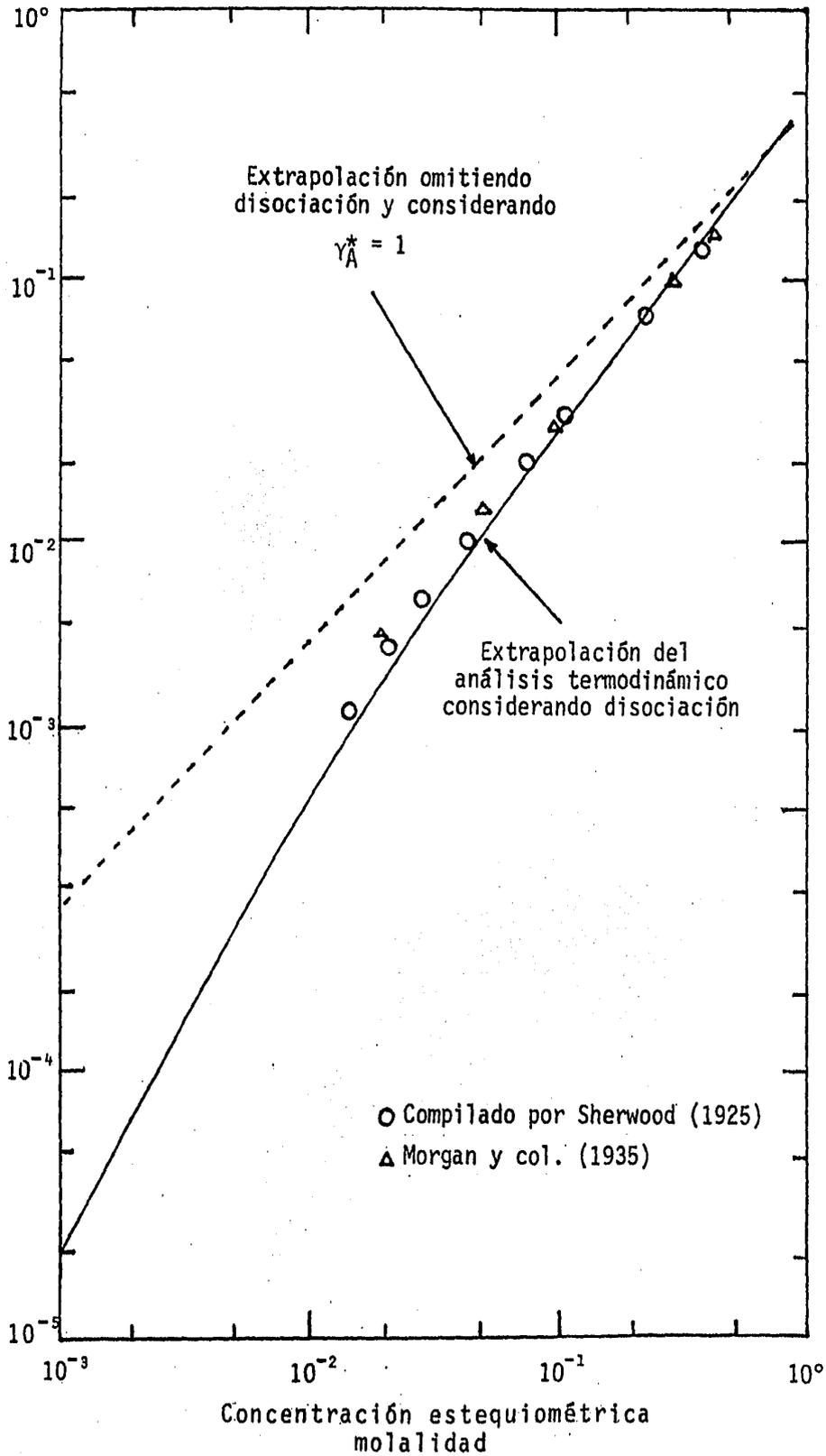
Un factor muy importante que debe tenerse en cuenta en la predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas electrolíticos, es la consideración de la disociación química. Cuando un electrolito débil se encuentra en solución, la única reacción química que se lleva a cabo es la disociación química. Para concentraciones muy diluidas este efecto es apreciable, ya que una fracción considerable del electrolito se encuentra disociada. Sin embargo, a concentraciones moderadas, únicamente una pequeña fracción del electrolito débil se encuentra en forma iónica. En el sistema amoníaco-agua que

estamos estudiando, la concentración del amoníaco en la solución acuosa es moderada, sin embargo se puede apreciar el efecto de considerar la disociación química en las presiones parciales y las composiciones de equilibrio como se muestran a continuación:

COMPONENTE	<u>SIN DISOC. QUIMICA</u>		<u>CON DISOC. QUIMICA</u>	
	FRACC. MOL EN EL VAPOR	PRESION PARC.(bar)	FRACC. MOL EN EL VAPOR	PRESION PARC.(bar)
H <sub>2</sub> O	0.272	0.294	0.251	0.271
NH <sub>3</sub>	0.728	0.788	0.749	0.809

La figura 11, ilustra la importancia de considerar la disociación de un electrolito débil en la predicción del equilibrio líquido-vapor. La curva punteada dá los resultados calculados (5) como si el dióxido de azufre fuera un no-electrolito en una solución ideal. La curva continua dá los resultados predichos (5) tomando en cuenta la disociación. A altas concentraciones la concordancia es buena, pero esta se va haciendo peor conforme se baja la concentración.

SOLUBILIDAD DE DIOXIDO DE AZUFRE EN AGUA A 10°C



Aunque en el programa "MIEL" se tienen implementadas varias ecuaciones de estado [Peng-Robinson(27), Soave(28),etc.] para calcular los coeficientes de fugacidad en la predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas electrolíticos, en este trabajo se implementó y utilizó el modelo de coeficientes viriales de Tarakad y Danner. Las predicciones con ecuaciones de estado son mejores que las obtenidas con el modelo de coeficientes viriales, sin embargo, para utilizar las ecuaciones de estado necesitamos los parámetros de interacción involucrados en el sistema particular de trabajo y estos no siempre son disponibles. Por otro lado, para utilizar el modelo de coeficientes viriales se dispone de los parámetros necesarios, los cuales son independientes del sistema particular de trabajo.

Los resultados obtenidos utilizando el modelo de Tarakad y Danner para la fase vapor y el modelo de Edwards para la fase líquida son analizados en esta sección.

Es importante hacer notar que además de que hay pocos datos experimentales de sistemas electrolíticos, la mayoría de estos no reportan las concentraciones "verdaderas", sino que sólo proporcionan concentraciones "aparentes", esto es, que para un soluto dado no se especifica qué cantidad de este se encuentra en forma iónica y qué cantidad se encuentra en forma molecular, sino que sólo se informa de una concentración total (global) del soluto en la solución acuosa.

La parte de los resultados obtenidos que será comparada con los datos experimentales dependerá de la información de que se dispone en la literatura de estos últimos, ya que por lo general es reportada sólo una de las cuatro variables siguientes:

- Número de moles
- Fracciones molares
- Molalidades

### -Presiones parciales

Otro factor muy importante que hay que tener en consideración al comparar los resultados calculados con los reportados experimentalmente, es que la determinación experimental de las composiciones de equilibrio de sistemas electrolíticos es bastante compleja, lo cual origina que se tengan errores experimentales considerables. Debido a esto, cuando se llegan a tener en algunos casos errores del 20 al 30% con respecto a los experimentales, las predicciones son consideradas todavía satisfactorias.

CAPITULO VI-B

TABLAS DE RESULTADOS

TEMPERATURA: 438.71°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO <sup>††</sup>:  $K = 6.19 \times 10^{-6}$ 

PRESION: 13.5826 bares

CONSTANTE de HENRY<sup>\*\*</sup>:  $H = 9.91 \times 10^{-1}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION <sup>†</sup> PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO * (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	7.821	7.069	3.213	4.607		2.825	4.995
NH <sub>3</sub>	3.470	6.514	2.961	0.509	6.129	2.883	0.587
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$1.56 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$1.56 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$9.87 \times 10^{-12}$	$1.19 \times 10^{-10}$		

pH = 9.87

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm - kg/mol

TEMPERATURA: 405.37°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.01 \times 10^{-5}$ 

PRESION: 6.4121 bares

CONSTANTE DE EQUILIBRIO \*\*:  $H = 5.28 \times 10^{-1}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION <sup>†</sup> PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	7.360	2.749	2.557	4.803		2.059	4.995
NH <sub>3</sub>	3.957	3.662	3.407	0.549	6.354	3.693	0.587
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$2.22 \times 10^{-4}$	$2.56 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$2.22 \times 10^{-4}$	$2.56 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$4.13 \times 10^{-4}$	$4.77 \times 10^{-11}$		

pH= 10.27

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 383.15°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.31 \times 10^{-5}$

PRESION: 3.6542 bares

CONSTANTE DE HENRY\*\* :  $H = 3.15 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	7.055	1.330	2.130	4.942		2.059	4.995
NH <sub>3</sub>	4.280	2.323	3.690	0.590	6.630	3.693	0.587
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$2.67 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$2.67 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$1.93 \times 10^{-12}$	$2.17 \times 10^{-11}$		

pH = 10.61

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm -kg/mol

TABLA 11

## SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 355.37°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO†† :  $K = 1.66 \times 10^{-5}$ 

PRESION: 1.5789 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.45 \times 10^{-1}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	6.705	0.469	1.715	4.990		1.709	4.995
NH <sub>3</sub>	4.650	1.109	4.048	0.601	6.691	4.063	0.587
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$3.17 \times 10^{-4}$	$3.53 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$3.17 \times 10^{-4}$	$3.53 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$6.39 \times 10^{-13}$	$7.11 \times 10^{-12}$		

pH = 11.09

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 12

## SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 322.04°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.87 \times 10^{-5}$ 

PRESION: 0.4702 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 4.51 \times 10^{-2}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	6.300	0.104	1.269	5.031		1.304	4.996
NH <sub>3</sub>	5.079	0.366	4.466	0.613	6.765	4.491	0.587
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$3.50 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$3.50 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$1.14 \times 10^{-13}$	$1.26 \times 10^{-12}$		

pH = 11.84

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 277.59°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.48 \times 10^{-5}$ 

PRESION: 0.0542 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 5.7 \times 10^{-3}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	5.795	$7.4 \times 10^{-3}$	0.797	4.997		0.799	4.995
NH <sub>3</sub>	5.613	$4.7 \times 10^{-2}$	5.037	0.576	6.401	5.026	0.5872
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$3.17 \times 10^{-4}$	$3.52 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$3.17 \times 10^{-4}$	$3.52 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$5.03 \times 10^{-15}$	$5.59 \times 10^{-14}$		

pH = 13.19

† = Presión en bares

\* = Macriss, et. al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 14

## SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 344.26°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.77 \times 10^{-5}$ 

PRESION: 1.083 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.01 \times 10^{-1}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	6.572	0.294	1.558	5.014		1.576	4.995
NH <sub>3</sub>	4.781	0.788	4.175	0.606	6.71	4.204	0.587
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$3.33 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$3.33 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$3.81 \times 10^{-13}$	$4.22 \times 10^{-12}$		

pH = 11.32

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 344.26°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.77 \times 10^{-5}$

PRESION: 2.358 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.01 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	5.079	0.254	0.623	4.456		0.638	4.441
NH <sub>3</sub>	6.370	2.104	5.160	1.210	15.083	5.196	1.174
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$1.25 \times 10^{-4}$	$1.55 \times 10^{-3}$		
OH <sup>-</sup>				$1.25 \times 10^{-4}$	$1.55 \times 10^{-3}$		
H <sup>+</sup>				$3.47 \times 10^{-14}$	$4.32 \times 10^{-13}$		

pH = 12.19

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 16

## SISTEMA AGUA-AMONIACO

TEMPERATURA: 344.26°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.77 \times 10^{-5}$ 

PRESION: 4.385 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.01 \times 10^{-1}$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	4.172	0.212	0.285	3.886		0.286	3.885
NH <sub>3</sub>	7.331	4.173	5.612	1.719	24.554	5.569	1.761
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$3.29 \times 10^{-5}$	$4.69 \times 10^{-4}$		
OH <sup>-</sup>				$3.29 \times 10^{-5}$	$4.69 \times 10^{-4}$		
H <sup>+</sup>				$2.83 \times 10^{-15}$	$4.05 \times 10^{-14}$		

pH = 13.08

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm·kg/mol

TEMPERATURA: 344.26°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO †† :  $K = 1.77 \times 10^{-5}$

PRESION: 7.722 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.01 \times 10^{-1}$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (No. Moles)	LIQUIDO (No. Moles)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (No. Moles)	LIQUIDO* (No. Moles)
H <sub>2</sub> O	3.486	0.172	0.135	3.351		0.155	3.331
NH <sub>3</sub>	8.056	7.550	5.926	2.130	35.278	5.708	2.348
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$6.64 \times 10^{-6}$	$1.01 \times 10^{-4}$		
OH <sup>-</sup>				$6.64 \times 10^{-6}$	$1.01 \times 10^{-4}$		
H <sup>+</sup>				$1.83 \times 10^{-16}$	$3.03 \times 10^{-15}$		

pH = 14.06

† = Presión en bares

\* = Macriss, et.al. (29)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 18

## SISTEMA ACIDO SULFHIDRICO-AGUA

TEMPERATURA: 310.9°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.45 \times 10^{-7}$ 

PRESION: 6.895 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.25 \times 10^1$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H <sub>2</sub> O	7.000	$8.29 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-2}$	$9.91 \times 10^{-1}$		$1.06 \times 10^{-2}$	$9.91 \times 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S	3.000	6.812	$9.88 \times 10^{-1}$	$9.19 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-1}$	$9.89 \times 10^{-1}$	$8.20 \times 10^{-3}$
HS <sup>-</sup>				$1.68 \times 10^{-6}$	$9.44 \times 10^{-5}$		
S <sup>-2</sup>				$5.09 \times 10^{-11}$	$2.85 \times 10^{-9}$		
H <sup>+</sup>				$1.68 \times 10^{-6}$	$9.44 \times 10^{-5}$		
OH <sup>-</sup>				$4.94 \times 10^{-12}$	$2.76 \times 10^{-10}$		

pH = 4.02

† = Presión en bares

\* = Selleck, et.al. (30)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 310.9°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.0 \times 10^{-7}$ 

PRESION: 10.342 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.282 \times 10^1$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H <sub>2</sub> O	7.000	0.085	0.0082	0.9869		0.0075	0.9877
H <sub>2</sub> S	3.000	10.26	0.9918	0.0130	0.736	0.9925	0.0123
HS <sup>-</sup>				$\approx 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-4}$		
H <sup>+</sup>				$\approx 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-4}$		

pH = 3.9

† = Presión en bares

\* = Selleck, et.al. (30)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 310.9°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 1.45 \times 10^{-7}$

PRESION: 13.79 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 1.25 \times 10^1$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H <sub>2</sub> O	7.000	$9.03 \times 10^{-2}$	$6.55 \times 10^{-3}$	$9.82 \times 10^{-1}$		$6.00 \times 10^{-3}$	$9.83 \times 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S	3.000	$1.37 \times 10^1$	$9.93 \times 10^{-1}$	$1.74 \times 10^{-2}$	$9.84 \times 10^{-1}$	$9.94 \times 10^{-1}$	$1.65 \times 10^{-1}$
HS <sup>-</sup>				$2.29 \times 10^{-6}$	$1.29 \times 10^{-4}$		
S <sup>-2</sup>				$4.93 \times 10^{-11}$	$2.78 \times 10^{-9}$		
H <sup>+</sup>				$2.29 \times 10^{-6}$	$1.29 \times 10^{-4}$		
OH <sup>-</sup>				$3.70 \times 10^{-12}$	$2.09 \times 10^{-10}$		

pH = 3.88

† = Presión en bares

\* = Selleck, et.al. (30)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 21

SISTEMA ACIDO SULFHDIRICO-AGUA

TEMPERATURA: 344.3 °K  
 PRESION: 10.34 bares

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 2.73 \times 10^{-7}$   
 CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 2.13 \times 10^1$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H <sub>2</sub> O	7.000	$4.21 \times 10^{-1}$	$4.07 \times 10^{-2}$	$9.92 \times 10^{-1}$		$3.57 \times 10^{-2}$	$9.92 \times 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S	3.000	9.920	$9.59 \times 10^{-1}$	$7.91 \times 10^{-3}$	$4.42 \times 10^{-1}$	$9.64 \times 10^{-1}$	$7.60 \times 10^{-3}$
HS <sup>-</sup>				$7.17 \times 10^{-8}$	$4.01 \times 10^{-6}$		
S <sup>-2</sup>				$1.12 \times 10^{-7}$	$6.25 \times 10^{-6}$		
H <sup>+</sup>				$5.19 \times 10^{-7}$	$2.90 \times 10^{-5}$		
OH <sup>-</sup>				$1.03 \times 10^{-10}$	$5.77 \times 10^{-9}$		

pH = 4.53

† = Presión en bares

\* = Selleck, et.al. (30)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm·kg/mol

TEMPERATURA: 344.3°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K=2.74 \times 10^{-7}$

PRESION: 17.23 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H= 2.13 \times 10^1$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H <sub>2</sub> O	7.000	$4.99 \times 10^{-1}$	$2.89 \times 10^{-2}$	$9.87 \times 10^{-1}$		$2.29 \times 10^{-2}$	$9.87 \times 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S	3.000	16.738	$9.71 \times 10^{-1}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$7.28 \times 10^{-1}$	$9.77 \times 10^{-1}$	$1.28 \times 10^{-1}$
HS <sup>-</sup>				$9.55 \times 10^{-8}$	$5.37 \times 10^{-6}$		
S <sup>-2</sup>				$1.35 \times 10^{-7}$	$7.60 \times 10^{-6}$		
H <sup>+</sup>				$6.36 \times 10^{-7}$	$3.58 \times 10^{-5}$		
OH <sup>-</sup>				$8.84 \times 10^{-11}$	$4.97 \times 10^{-9}$		

pH = 4.44

† = Presión en bares

\* = Selleck, et.al. (30)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 344.3°K

CONSTANTE DE EQUILIBRIO ††:  $K = 2.74 \times 10^{-7}$ 

PRESION: 20.68 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H = 2.13 \times 10^1$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol)
H <sub>2</sub> O	7.000	$5.44 \times 10^{-1}$	$2.63 \times 10^{-2}$	$9.84 \times 10^{-1}$		$1.99 \times 10^{-2}$	$9.84 \times 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S	3.000	20.14	$9.73 \times 10^{-1}$	$1.53 \times 10^{-2}$	$8.65 \times 10^{-1}$	$9.80 \times 10^{-1}$	$1.54 \times 10^{-2}$
HS <sup>-</sup>				$1.05 \times 10^{-7}$	$5.93 \times 10^{-6}$		
S <sup>-2</sup>				$1.43 \times 10^{-7}$	$8.06 \times 10^{-6}$		
H <sup>+</sup>				$6.77 \times 10^{-7}$	$3.82 \times 10^{-5}$		
OH <sup>-</sup>				$8.44 \times 10^{-11}$	$4.76 \times 10^{-9}$		

pH = 4.41

† = Presión en bares

\* = Selleck, et.al. (30)

†† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 373.15°K

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 2.42 \times 10^{-1}$ 

PRESION: 2.027 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 1.08 \times 10^2$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Molalidad)
H <sub>2</sub> O	61.004	$5.59 \times 10^{-13}$	0.475	0.927		0.550	
NH <sub>3</sub>	7.85	$1.45 \times 10^{-5}$	0.398	$5.12 \times 10^{-2}$	3.064	0.355	3.087
CO <sub>2</sub>	1.86	$3.95 \times 10^{-7}$	0.126	$3.28 \times 10^{-5}$	$1.96 \times 10^{-3}$	0.095	0.003
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$1.15 \times 10^{-2}$	0.689		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$7.07 \times 10^{-11}$		$6.03 \times 10^{-3}$	3.614		
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>				$1.25 \times 10^{-3}$	$7.50 \times 10^{-2}$		
H <sup>+</sup>				$1.08 \times 10^{-10}$	$6.51 \times 10^{-9}$		
OH <sup>-</sup>				$1.01 \times 10^{-6}$	$6.58 \times 10^{-5}$		
NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		0.437		$2.97 \times 10^{-3}$	0.178		

pH = 8.34

† = Presión en bares

\* = Edwards, et.al. (4)

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 373.15°K

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 2.42 \times 10^{-1}$ 

PRESION: 2.11 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 1.07 \times 10^2$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac.mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Molalidad)	VAPOR* (Frac. Mol)	LIQUIDO* (Molalidad)
H <sub>2</sub> O	60.744	$5.59 \times 10^{-13}$	0.461	0.932		0.524	
NH <sub>3</sub>	6.45	$1.45 \times 10^{-5}$	0.299	$4.04 \times 10^{-2}$	2.405	0.274	2.279
CO <sub>2</sub>	3.16	$3.95 \times 10^{-7}$	0.239	$6.85 \times 10^{-5}$	$4.08 \times 10^{-3}$	0.202	0.0056
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$1.44 \times 10^{-2}$	0.857		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$7.07 \times 10^{-11}$		$8.38 \times 10^{-3}$	0.500		
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>				$1.26 \times 10^{-3}$	$7.53 \times 10^{-2}$		
H <sup>+</sup>				$1.71 \times 10^{-10}$	$1.02 \times 10^{-8}$		
OH <sup>-</sup>				$9.09 \times 10^{-7}$	$5.41 \times 10^{-5}$		
NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		0.437		$3.48 \times 10^{-3}$	0.207		

pH = 8.15

† = Presión en bares

\* = Edwards, et.al.(4)

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 422.04 °K

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$ 

PRESION: 8.27 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 1.34 \times 10^2$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	CTE. DE EQUILIBRIO	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol. ap.)
H <sub>2</sub> O	15.587	$2.28 \times 10^{-12}$	$5.66 \times 10^{-1}$	$9.49 \times 10^{-1}$	$9.53 \times 10^{-1}$	$6.03 \times 10^{-1}$	$9.55 \times 10^{-1}$
NH <sub>3</sub>	2.493	$8.02 \times 10^{-6}$	$2.23 \times 10^{-1}$	$4.11 \times 10^{-2}$	$4.62 \times 10^{-2}$	$2.09 \times 10^{-1}$	$3.98 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	1.920	$1.82 \times 10^{-7}$	$2.10 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$4.53 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-1}$	$4.61 \times 10^{-3}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$4.52 \times 10^{-3}$			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$4.25 \times 10^{-11}$		$3.78 \times 10^{-3}$			
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>				$8.13 \times 10^{-5}$			
H <sup>+</sup>				$4.85 \times 10^{-10}$			
OH <sup>-</sup>				$1.03 \times 10^{-6}$			
NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		$1.77 \times 10^{-1}$		$5.71 \times 10^{-4}$			

pH = 7.71

\* = Owens, et.al. (31)

† = Utilizando unidades de molalidad

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 27

SISTEMA AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

TEMPERATURA: 422.04°K

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$

PRESION: 49.987 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 1.34 \times 10^2$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	PRESION† PARCIAL	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H <sub>2</sub> O	10.783	$2.28 \times 10^{-12}$	0.182	0.962	0.975	0.115	0.963
NH <sub>3</sub>	0.282	$8.02 \times 10^{-6}$	$8.42 \times 10^{-3}$	$7.82 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$8.23 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	8.935	$1.82 \times 10^{-7}$	0.810	$4.16 \times 10^{-3}$	$2.57 \times 10^{-2}$	0.876	$1.71 \times 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$1.29 \times 10^{-2}$			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$4.25 \times 10^{-11}$		$1.24 \times 10^{-2}$			
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>				$4.01 \times 10^{-5}$			
H <sup>+</sup>				$6.95 \times 10^{-9}$			
OH <sup>-</sup>				$3.02 \times 10^{-7}$			
NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		0.177		$3.94 \times 10^{-4}$			

pH = 6.63

† = Presión en bares

\* = Owens, et.al.(31)

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 422.04°K

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$ 

PRESION: 8.27 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 3.37 \times 10^1$ 

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	CTE. DE † EQUILIBRIO	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H <sub>2</sub> O	15.388	$2.28 \times 10^{-12}$	$5.73 \times 10^{-1}$	$9.60 \times 10^{-1}$	$9.60 \times 10^{-1}$	$5.89 \times 10^{-1}$	$9.49 \times 10^{-1}$
NH <sub>3</sub>	2.392	$8.02 \times 10^{-6}$	$2.03 \times 10^{-1}$	$3.78 \times 10^{-2}$	$3.78 \times 10^{-2}$	$1.98 \times 10^{-1}$	$4.07 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> S	2.220	$3.09 \times 10^{-7}$	$2.24 \times 10^{-1}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-1}$	$1.01 \times 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$5.28 \times 10^{-4}$			
OH <sup>-</sup>				$5.13 \times 10^{-6}$			
HS <sup>-</sup>		$1.87 \times 10^{-11}$		$2.27 \times 10^{-8}$			
S <sup>-2</sup>				$2.61 \times 10^{-4}$			
H <sup>+</sup>				$7.30 \times 10^{-11}$			

pH = 8.46

† = Utilizando unidades de molalidad

\* = Owens, et.al. (31)

\*\* = En atm-kg/mol

TABLA 29

SISTEMA AGUA-AMONIACO-DIOXIDO DE CARBONO-ACIDO SULFHIDRICO

TEMPERATURA: 366.48°K  
 PRESION: 4.55 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 2.01 \times 10^{-1}$   
 CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 1.00 \times 10^2$   
 CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_3 = 2.68 \times 10^1$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. moles)	CTE. DE EQUILIBRIO †	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H <sub>2</sub> O	8.879	$4.35 \times 10^{-13}$	$1.89 \times 10^{-1}$	$7.52 \times 10^{-1}$	$7.92 \times 10^{-1}$	$1.44 \times 10^{-1}$	$7.43 \times 10^{-1}$
NH <sub>3</sub>	5.328	$1.53 \times 10^{-5}$	$3.30 \times 10^{-1}$	$7.57 \times 10^{-2}$	$2.03 \times 10^{-1}$	$3.55 \times 10^{-1}$	$1.77 \times 10^{-1}$
CO <sub>2</sub>	2.120	$4.25 \times 10^{-7}$	$1.43 \times 10^{-1}$	$8.81 \times 10^{-5}$	$6.64 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^{-1}$	$3.84 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> S	3.673	$7.32 \times 10^{-11}$	$3.36 \times 10^{-1}$	$2.34 \times 10^{-4}$	$4.28 \times 10^{-3}$	$3.26 \times 10^{-1}$	$4.08 \times 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$1.01 \times 10^{-1}$			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$3.31 \times 10^{-7}$		$1.28 \times 10^{-2}$			
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>				$2.69 \times 10^{-2}$			
HS <sup>-</sup>		$9.87 \times 10^{-13}$		$4.69 \times 10^{-6}$			
S <sup>2-</sup>				$4.04 \times 10^{-3}$			
NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		$5.03 \times 10^{-1}$		$2.64 \times 10^{-2}$			
OH <sup>-</sup>				$2.02 \times 10^{-7}$			
H <sup>+</sup>				$7.20 \times 10^{-11}$			

pH = 8.17

† = Utilizando unidades de moalidad

\* = Owens, et.al. (31)

\*\* = En atm-kg/mol

TEMPERATURA: 422.04°K  
 PRESION: 42.2 bares

CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_1 = 7.38 \times 10^{-1}$   
 CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_2 = 1.34 \times 10^2$   
 CONSTANTE DE HENRY \*\*:  $H_3 = 3.37 \times 10^1$

COMPONENTE	CARGA DE ALIMENTACION (No. Moles)	CTE. DE EQUILIBRIO †	VAPOR (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol)	LIQUIDO (Frac. mol ap.)	VAPOR* (Frac. mol)	LIQUIDO* (Frac. mol ap.)
H <sub>2</sub> O	8.603	$2.28 \times 10^{-12}$	$1.73 \times 10^{-1}$	$7.62 \times 10^{-1}$	$8.03 \times 10^{-1}$	$1.13 \times 10^{-1}$	$7.46 \times 10^{-1}$
NH <sub>3</sub>	3.301	$8.02 \times 10^{-6}$	$1.51 \times 10^{-1}$	$1.13 \times 10^{-1}$	$1.92 \times 10^{-1}$	$1.57 \times 10^{-1}$	$1.73 \times 10^{-1}$
CO <sub>2</sub>	4.802	$1.82 \times 10^{-7}$	$3.86 \times 10^{-1}$	$1.35 \times 10^{-4}$	$5.47 \times 10^{-2}$	$4.38 \times 10^{-1}$	$4.19 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> S	3.294	$4.25 \times 10^{-11}$	$2.89 \times 10^{-1}$	$3.56 \times 10^{-3}$	$4.43 \times 10^{-3}$	$2.91 \times 10^{-1}$	$3.82 \times 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				$6.56 \times 10^{-2}$			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$3.09 \times 10^{-7}$		$3.16 \times 10^{-2}$			
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>				$9.31 \times 10^{-3}$			
HS <sup>-</sup>		$1.87 \times 10^{-11}$		$1.22 \times 10^{-8}$			
S <sup>-2</sup>				$8.71 \times 10^{-4}$			
NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>		$1.77 \times 10^{-1}$		$1.36 \times 10^{-2}$			
OH <sup>-</sup>				$8.12 \times 10^{-8}$			
H <sup>+</sup>				$5.79 \times 10^{-10}$			

pH = 7.41

† = Utilizando unidades de molalidad

\* = Owens, et.al. (31)

\*\* = En atm-kg/mol

## VI-C ANÁLISIS DE RESULTADOS

1. El sistema amoníaco-agua fué procesado dentro del programa "MIEL" en dos formas diferentes:

a) En la primera de ellas se consideran seis sistemas a diferentes condiciones de temperatura, presión y concentración de alimentación de amoníaco (Tablas 8 a 13). La secuencia de este barrido se realizó disminuyendo las dos primeras variables e incrementando la última.

En esta serie de sistemas, aunque se encuentran a diferentes condiciones, las concentraciones totales en la fase acuosa son siempre las mismas. En los resultados obtenidos no se mantiene constante esta concentración, sin embargo, conforme se realiza el barrido indicado, las predicciones se van acercando cada vez más respecto a los datos experimentales. En esta misma secuencia observamos un aumento en el pH conforme se avanza en el barrido. esto último es de esperarse, ya que aunque la concentración de alimentación del amoníaco va aumentando, la concentración total en la fase acuosa prácticamente se mantiene constante y como la temperatura va disminuyendo origina que la constante de equilibrio aumente y por lo tanto, que esté más favorecida la disociación (hidrólisis) del amoníaco. En esta serie de sistemas, el porcentaje de error más grande encontrado fué de 24%, sin embargo, en la mayoría de los casos fué menor que el 5%, por lo que los resultados se consideran satisfactorios.

b) En la segunda forma se consideran cuatro sistemas a diferentes condiciones de presión y concentración de alimentación de amoníaco, pero a temperatura constante (Tablas 14 a 17). La secuencia de este barrido se realizó aumentando las dos primeras variables.

De los resultados obtenidos se puede observar que al ir aumentando la presión, la concentración de amoníaco en la fase acuosa se va incrementando y por lo tanto también el pH, esto es, en el primer sistema tenemos a una presión de 1.08 bares, una molalidad de amoníaco de 6.71 m y un pH de 11.32, mientras que en el último sistema, a una presión de 7.72 bares obtenemos una molalidad de 35.28 m y un pH de 14.0. Con respecto a los errores, el máximo encontrado para estos casos fué de 13% en el sistema de mayor presión y concentración molal, en los demás sistemas los errores fueron menores que el 4%. Para el sistema en que se obtuvo el mayor error, debe de tomarse en cuenta que la presión no es muy cercana a la atmosférica y que la concentración del amoníaco en la fase acuosa es bastante elevada, por lo tanto, considerando los límites de aplicación de los modelos de Tarakad y Edwards, los resultados obtenidos son bastante satisfactorios.

2. El sistema ácido sulfhídrico-agua es analizado en dos partes, en la primera se tiene una serie de tres sistemas a la temperatura de 310.9°K y cargas de alimentación de 7.0 moles de agua y 3.0 moles de ácido (Tablas 18 a 20). Estos sistemas son estudiados a las presiones de 6.89, 10.34 y 13.79 bares obteniéndose los siguientes resultados: Al ir aumentando la presión observamos que el pH de la solución acuosa va disminuyendo ligeramente y que las presiones parciales del ácido sulfhídrico van aumentando.

El máximo error encontrado en estos sistemas fué de 13%. La otra serie de sistemas de ácido sulfhídrico-agua (Tablas 21-23) se encuentra a la temperatura de 344.3°K y a la misma composición de alimentación anterior, en este caso el sistema fué estudiado a las presiones siguientes: 10.34, 17.23 y 20.68 bares. La tendencia de los resultados obtenidos fué la misma que en el caso anterior, sólo que en este caso las presiones son más elevadas por lo cual los errores obtenidos aumentaron, en este caso se obtuvo un error máxi-

mo de 32% para el sistema de mayor presión, pero este va decreciendo conforme disminuye la presión.

3. Para el caso del sistema con tres componentes, agua-amoniaco-dióxido de carbono las evaluaciones fueron realizadas para dos casos:

a) En el primero, se realizaron dos corridas a temperatura constante ( $373.15^{\circ}\text{K}$ ) y variación tanto en la presión del sistema (que fué incrementada), como en las concentraciones de las especies químicas, habiendo aumento para el  $\text{CO}_2$  y de cremento de  $\text{NH}_3$ . Los errores máximos obtenidos para las fa ses líquido y vapor fueron del orden de 32 y 34%, sin embar go, considerando las notas expuestas anteriormente para el caso de sistemas electrolíticos, estos resultados entran dentro de lo permisible (Tablas 24 y 25).

b) En el segundo caso, a temperatura constante para las dos corridas que se realizaron ( $422.04^{\circ}\text{K}$ ), tablas 26 y 27; las concentraciones variaron a la inversa, comparadas con el caso anterior, habiendo una disminución para el  $\text{CO}_2$  y un incremento para el  $\text{NH}_3$ , presentandose como consecuencia, u na disminución en el pH.

Claramente se observa la divergencia del caso extremo, cuando la presión llega a ser de 49.987 bares en que los errores máximos para las fases líquido y vapor son de 50.2 y 58%, siendo que para la presión de 8.27 bares son de 17 y 12% respectivamente.

4. El sistema ternario agua-amoniaco-ácido sulfhídrico, fué probado para un sólo caso (Tabla 28) aún cuando la temperatura fué tomada cerca del límite superior, los resultados fueron aceptables. Para la fase vapor los errores fueron menores al 6% y para la fase líquida, como era de esperarse, sólo para el ácido sulfhídrico los resultados fueron muy discordantes, por motivo de no tenerse dispo-

nibles los parámetros de interacción para las especies  $\text{H}_2\text{S}-\text{HS}^-$  y  $\text{H}_2\text{S}-\text{S}^{-2}$ .

5. Para el sistema amoníaco-agua-dióxido de carbono-ácido sulfhídrico se realizaron dos predicciones (Tablas 29 y 30). Considerando que este sistema ya es bastante complejo de por sí, además de que las presiones están en uno de los casos un poco arriba de la atmosférica y en el otro muy por encima de esta, y que las concentraciones molales y la fuerza iónica en la solución acuosa son elevadas en los dos casos, podemos afirmar que los resultados obtenidos son satisfactorios, aunque en uno de los casos el error para el dióxido de carbono en la fase acuosa se dispara a 73% y en el otro caso el error para el agua en la fase vapor se obtiene de 53%, sin embargo para las demás especies el porcentaje de error es considerado aceptable.

## CONCLUSIONES

## C O N C L U S I O N E S

En este trabajo se presenta un tratamiento teórico para predecir el equilibrio líquido-vapor de soluciones conteniendo electrolitos débiles volátiles de interés en la industria química. Los electrolitos estudiados son: amoníaco, dióxido de azufre, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, para el intervalo de temperatura de 0° a 170°C y un intervalo de concentración en la fase líquida de dilución infinita a aproximadamente 20 molal.

La ventaja de este tratamiento teórico (en las condiciones en que es válido) sobre otros anteriores, es la ausencia de límites de concentración, temperatura y cantidades relativas de los electrolitos débiles en la solución. Esto es, el desarrollo termodinámico realizado es general e independiente de los componentes, sus concentraciones y la temperatura que determinan al sistema.

Aunque en algunos casos se obtuvieron errores un poco elevados, los resultados fueron satisfactorios, ya que han de considerarse los dos aspectos siguientes: el primero, es que la determinación experimental de las composiciones de equilibrio de sistemas electrolíticos es bastante compleja, lo cual origina que se tengan errores experimentales considerables; y la segunda, es que las condiciones bajo las cuales los modelos de Tarakad y Edwards son aplicables, están restringidas a presiones moderadas y concentraciones molales del orden de 10 a 20 molal, equivalente aproximadamente a una fuerza iónica 6 molal.

Los resultados obtenidos, y en particular aquéllos casos en que las predicciones resultaron relativamente alejadas de los datos experimentales (debido a las condiciones extremas de temperatura, presión o concentración molal), pueden mejorarse, aunque tal vez no muy considerablemente, mediante las siguientes consideraciones:

1. Disponiendo de más y mejores parámetros de interacción para el modelo de Edwards.
2. Introduciendo parámetros de interacción ternarios para las especies iónicas (son muy importantes cuando se tienen altas molalidades en los sistemas multicomponentes).
3. Disponiendo de un mayor número de coeficientes para la ecuación de capacidad calorífica de las especies iónicas, con lo cual obtendríamos mejores valores para la energía libre de Gibbs de formación.
4. Utilizando nuevos modelos o datos más exactos de las constantes de Henry y de las presiones de vapor.

## APLICACIONES INDUSTRIALES

ALGUNAS APLICACIONES DEL ESTUDIO TERMODINAMICO DE SISTEMAS  
PARA SOLUCIONES ACUOSAS CONTENIENDO UNO O MAS ELECTROLITOS  
DEBILES VOLATILES

- 1) DESORCION DE AGUA AMARGA
- 2) ELIMINACION DE  $\text{NH}_3$  EN LA REFINACION DE ACEITES
- 3) ELIMINACION DE GASES ACIDOS ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , etc.) EN:
  - i) El gas natural
  - ii) Las corrientes gaseosas de refinaerías
  - iii) La síntesis de productos gaseosos
- 4) GASIFICACION DE CARBONO ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , hidrocarburos ligeros, fenol,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ )
- 5) ELIMINACION DE CONTAMINANTES ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , fenoles, cloruros, cianuros, tiocianatos, alkilmercaptanos)
  - i) En las corrientes de aguas de desecho en las refinerías del petróleo.
- 6) PROCESOS CON CARBONATO EN CALIENTE
  - i) Eliminación de  $\text{CO}_2$  en la síntesis de compuestos gaseosos
- 7) EQUILIBRIO BIOQUIMICO EN LA SANGRE DURANTE EL PROCESO RESPIRATORIO ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )

APENDICE A

PROCESO DE MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

## APENDICE A

### MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

Para un sistema líquido-vapor incluyendo soluciones electrolíticas acuosas a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs está dada por:

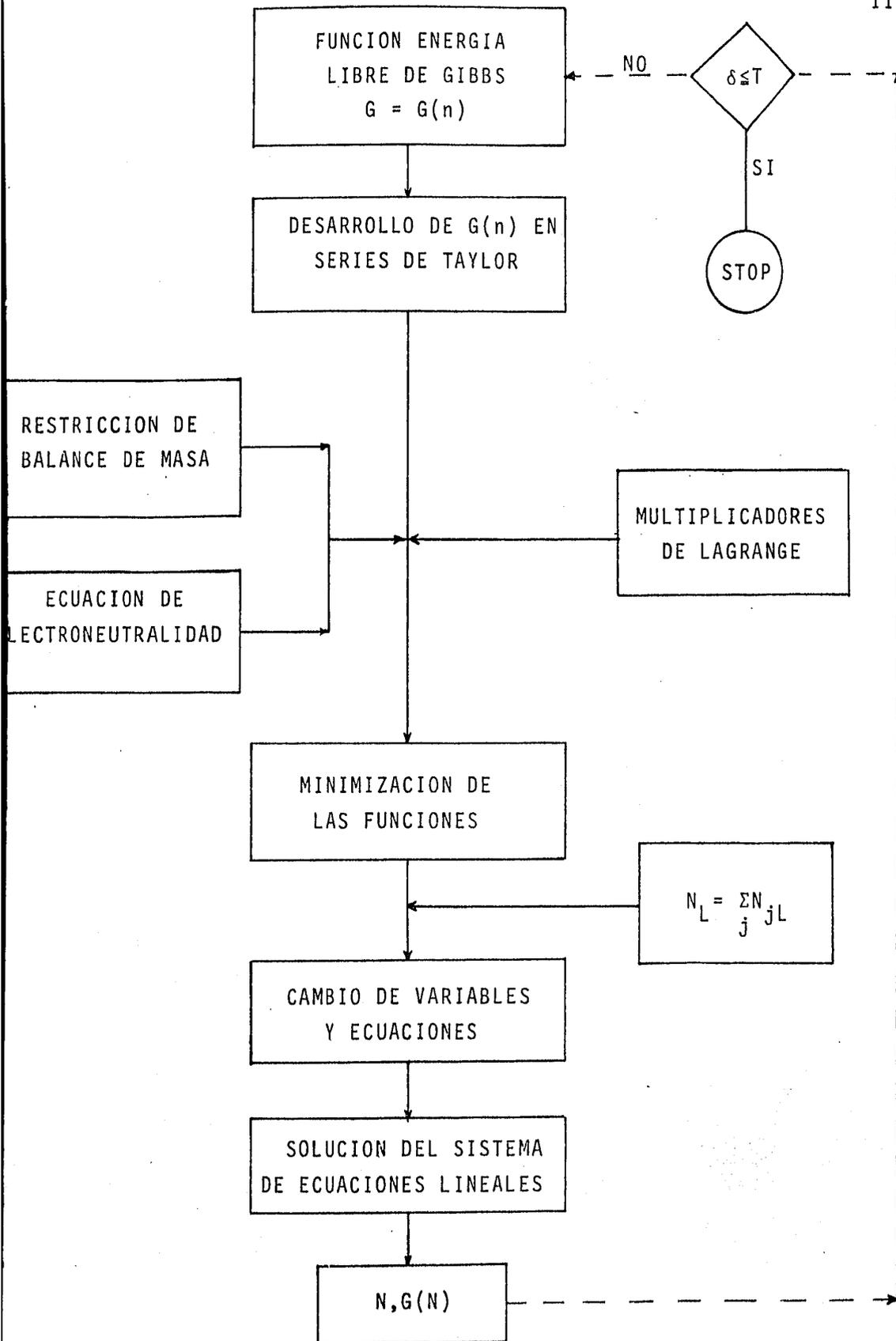
$$G = \sum_{j=1}^{c'} \mu_j^V n_j^V + \sum_{j=1}^c \mu_j^L n_j^L \quad (A-1)$$

donde  $c'$  es el número de componentes excluyendo los iones,  $c$  es el número de componentes totales,  $n_j$  es el número de moles del componente  $j$ ,  $\mu_j$  es el potencial químico de la especie  $j$  y los superíndices  $L$  y  $V$  se refieren a las fase líquida y vapor respectivamente.

El proceso de minimización de la energía libre de Gibbs es a grandes rasgos el siguiente (fig. 12):

1. Se desarrolla una expresión para la energía libre del sistema.
2. Se escribe una expresión para la energía libre de una mezcla de composición supuesta.
3. Se expande en series de Taylor la función de Gibbs.
4. La expansión es truncada en el término cuadrático, con el propósito de hacer una aproximación cuadrática de la función original y al derivar obtener un sistema de ecuaciones lineales.
5. La energía libre de la mezcla de equilibrio (de composición desconocida) se expresa en términos de la mezcla de composición conocida y de incrementos desconocidos, estos representan el cambio necesario para llevar la composición inicial supuesta a la composición final de equilibrio.
6. La función expandida es minimizada sujeta a las restricciones de balance de masa y ecuación de electroneutralidad usando la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Se utiliza un multiplicador de Lagrange,  $\lambda_k$  por cada átomo di-

FIG. 12 MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS



ferente presente en el sistema, y un multiplicador de Lagrange,  $\pi_e$  para introducir la restricción de electroneutralidad.

7. Tomando el número de fases igual a 2 (líquido y vapor) y el número de elementos diferentes (C,H,N,O,etc.) en el sistema y como resultado de las manipulaciones envueltas, después de hacer un cambio de variables, se obtiene un sistema de  $3 + E$  ecuaciones lineales simultáneas, con igual número de incógnitas, siendo estas el número total de moles en la fase L,  $N_L$  y los multiplicadores de Lagrange  $\pi_k$  y  $\pi_e$ .
8. El sistema produce una nueva composición que representa una primera aproximación a la composición en la cual, la energía libre de Gibbs es mínima.
9. El procedimiento es repetido únicamente hasta que la diferencia entre los números de moles determinados y los supuestos sea menor que el criterio de convergencia elegido ( $\delta$ ).

El desarrollo matemático de este proceso es dado a continuación.

La ecuación (A-1) representa la función energía libre de Gibbs que será minimizada sujeta a las restricciones de balance de átomos:

$$b_k = \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^V + \sum_{j=1}^c m_{jk} n_j^L \quad k=1, \dots, E \quad (A-2)$$

y la ecuación de electroneutralidad:

$$\sum_{j=c'+1}^c z_j n_j^L = 0 \quad (A-3)$$

expansión en series de Taylor de la función de Gibbs:

$$Q\{N\} = G\{n\} + \sum_{j=1}^{c'} \frac{\partial G}{\partial n_j^V} (N_j^V - n_j^V)$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j=1}^C \frac{\partial G}{\partial n_j^L} (N_j^L - n_j^L) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{C'} \sum_{j'=1}^{C'} \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^V \partial n_{j'}^V} (N_j^V - n_j^V) (N_{j'}^V - n_{j'}^V) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^C \sum_{j'=1}^C \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^L \partial n_{j'}^L} (N_j^L - n_j^L) (N_{j'}^L - n_{j'}^L) \quad (A-4)
\end{aligned}$$

Aplicación de la técnica de los multiplicadores de Lagrange para integrar las restricciones:

$$\begin{aligned}
F\{N\} = Q\{N\} & + RT \sum_{k=1}^E \pi_k [b_k - \sum_{j=1}^{C'} m_{jk} N_j^V \\
& - \sum_{j=1}^C m_{jk} N_j^L] - RT \pi_e e_{j=c'+1} \sum_{j=1}^C z_j N_j^L \quad (A-5)
\end{aligned}$$

Función objetivo por minimizar:

$$\begin{aligned}
F\{N\} = G\{n\} & + \sum_{j=1}^{C'} \mu_j^V (N_j^V - n_j^V) + \sum_{j=1}^C \mu_j^L (N_j^L - n_j^L) \\
& + \frac{1}{2} RT \sum_{j=1}^{C'} n_j^V \left( \frac{N_j^V}{n_j^V} - \frac{N_j^V}{n_j^V} \right)^2 + \frac{1}{2} RT \sum_{j=1}^C n_j^L \left( \frac{N_j^L}{n_j^L} - \frac{N_j^L}{n_j^L} \right)^2 \\
& + RT \sum_{k=1}^E \pi_k (b_k - \sum_{j=1}^{C'} m_{jk} N_j^V - \sum_{j=1}^C m_{jk} N_j^L) \\
& + RT \pi_e e_{j=c'+1} \sum_{j=1}^C z_j N_j^L \quad (A-6)
\end{aligned}$$

para minimizar tenemos:

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^V} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^L} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_k} = \frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_e} = 0 \quad \text{con } j=1, \dots, C \quad (A-7)$$

$$k=1, \dots, E$$

Sistema de ecuaciones lineales por resolver:

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^V} = \mu_j^V + RT \left( \frac{N_j^V}{n_j^V} - \frac{N_j^V}{n_j^V} \right) - RT \sum_{k=1}^E \pi_k m_{jk} = 0 \quad (A-8)$$

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial N_j^L} = \mu_j^L + RT \left( \frac{N_j^L}{n_j^L} - \frac{N_L}{n_L} \right) - RT \sum_{k=1}^E \pi_k m_{jk} - RT \pi_e z_j = 0 \quad (A-9)$$

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_k} = RT \left( b_k - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} N_j^V - \sum_{j=1}^c m_{jk} N_j^L \right) = 0 \quad (A-10)$$

$$\frac{\partial F\{N\}}{\partial \pi_e} = RT \sum_{j=c'+1}^c z_j N_j^L = 0 \quad (A-11)$$

con las ecuaciones obtenidas al derivar la función  $F\{N\}$  y con las siguientes ecuaciones:

$$N_V = \sum_{j=1}^{c'} N_j^V \quad (A-12)$$

y

$$N_L = \sum_{j=1}^c N_j^L \quad (A-13)$$

realizamos un cambio de variables de la siguiente forma:

de las ecuaciones (A-8) y (A-9) tenemos:

$$N_j^V = n_j^V \left[ -\frac{\mu_j^V\{n\}}{RT} + \frac{N_V}{n_V} + \sum_{k=1}^E \pi_k m_{jk} \right] \quad j=1, \dots, c' \quad (A-14)$$

y

$$N_j^L = n_j^L \left[ -\frac{\mu_j^L\{n\}}{RT} + \frac{N_L}{n_L} + \sum_{k=1}^E \pi_k m_{jk} + \pi_e z_j \right] \quad j=1, \dots, c \quad (A-15)$$

Sustituyendo las ecuaciones (A-14) y (A-15) en las ecuaciones obtenidas al derivar la función  $F\{N\}$  y en las expresiones para  $N_V$  y  $N_L$  obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones (Fig.13)

$$\begin{aligned} & b_k + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^V \mu_j^V + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^c m_{jk} n_j^L \mu_j^L \\ & - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^V \frac{N_V}{n_V} - \sum_{j=1}^c m_{jk} n_j^L \frac{N_L}{n_L} - \sum_{j=1}^{c'} m_{jk} n_j^V \sum_{k=1}^E \pi_k m_{jk} \\ & - \sum_{j=1}^c m_{jk} n_j^L \sum_{k=1}^E \pi_k m_{jk} - \sum_{j=1}^c m_{jk} n_j^L z_j \pi_e = 0; \quad k=1, \dots, E \quad (A-16) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{RT} \sum_{j=c'+1}^c z_j n_j^L \mu_j^L + \sum_{j=c'+1}^c z_j n_j^L \sum_{k=1}^E \pi_k^m j_k \\
 & + \sum_{j=c'+1}^c z_j^2 n_j^L \pi_e = 0 \quad (A-17)
 \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{c'} n_j^V \mu_j^V + \sum_{j=1}^{c'} n_j^V \sum_{k=1}^E \pi_k^m j_k = 0 \quad (A-18)$$

$$-\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^c n_j^L \mu_j^L + \sum_{j=1}^c n_j^L \sum_{k=1}^E \pi_k^m j_k = 0 \quad (A-19)$$

donde el número de ecuaciones es igual a  $3 + E$  con las incógnitas  $N_V$ ,  $N_L$ ,  $\pi_e$  y  $\pi_k$  con  $k=1, \dots, E$ .

Resolviendo este sistema de ecuaciones dando las composiciones supuestas de  $n_j^V$  y  $n_j^L$  obtenemos las variables  $N_V$ ,  $N_L$ ,  $\pi_e$  y  $\pi_k$  y utilizando las ecuaciones (A-14) y (A-15) calculamos los números de moles  $N_j^V$  y  $N_j^L$  los cuales representan una primera aproximación a la composición en la cual, la energía libre de Gibbs es mínima. Ahora, estas  $N_j^V$  y  $N_j^L$  son utilizadas como las  $n_j^V$  y  $n_j^L$  y el procedimiento es repetido únicamente hasta que:

$$|N_j^V - n_j^V| < \delta = 1 \times 10^{-4} \quad j=1, \dots, c'$$

$$|N_j^L - n_j^L| < \delta = 1 \times 10^{-4} \quad j=1, \dots, c$$

APENDICE B

PROGRAMA "MIEL"

.APENDICE B  
PROGRAMA MIEL

DATOS DE ENTRADA Y SUBPROGRAMAS NECESARIOS Y RELACIONADOS CON  
EL PROGRAMA MIEL (ELECTROLITOS)

El programa "MIEL" (Minimización de la Energía Libre) en la parte para tratamiento de electrolitos, es utilizado para predecir el equilibrio líquido-vapor en soluciones acuosas conteniendo uno o más electrolitos débiles volátiles, determinando la composición molar de las especies iónicas y/o moleculares en cada una de las fases presentes en el sistema al equilibrio, cuando se alimentan datos de temperatura, presión y carga molar.

Los datos de entrada requeridos por el Programa son:

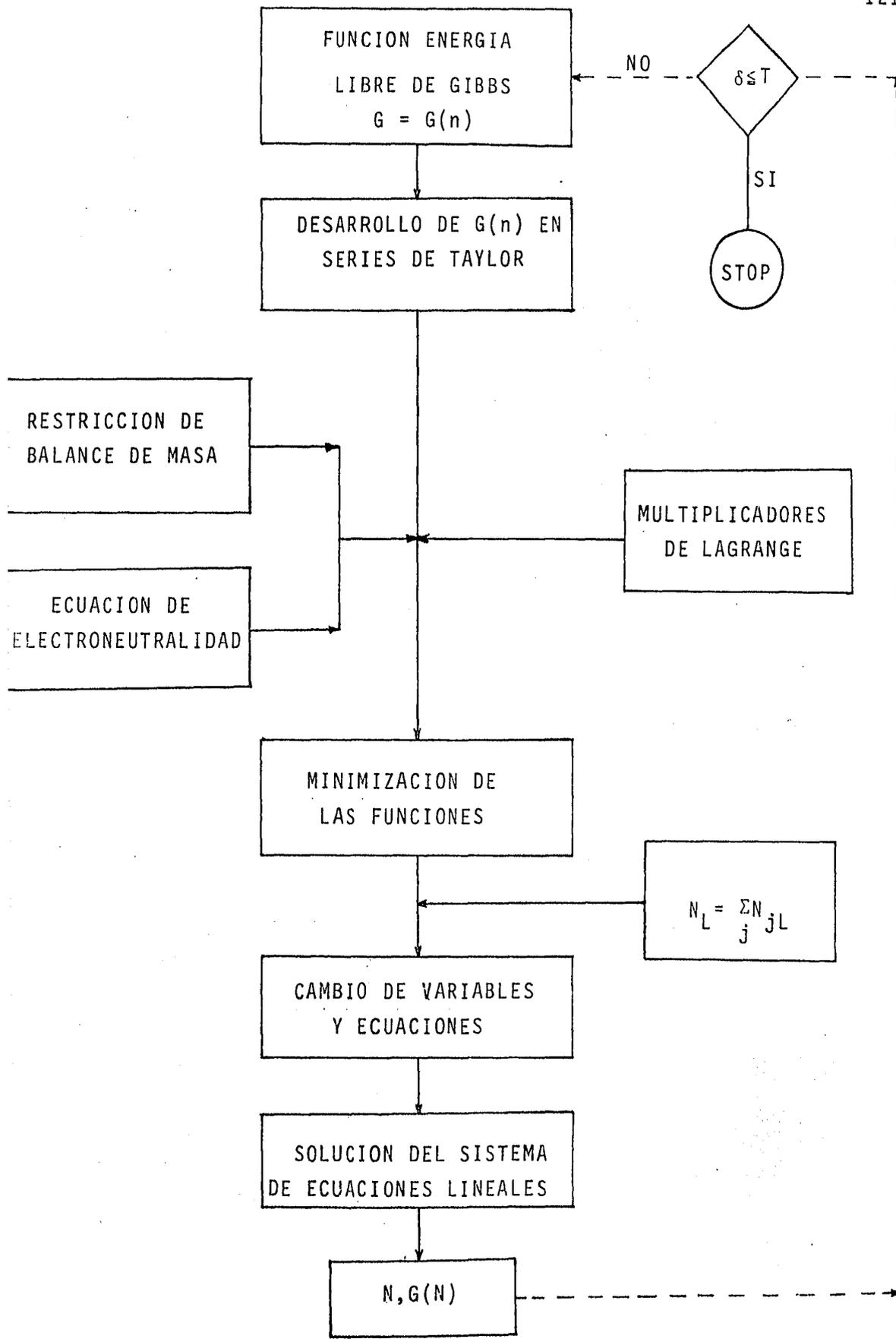
REQUIM	Condiciona el tipo de cálculo según haya o no <u>reac</u> <u>ción</u> química.
	= 0 Equilibrio de fases sin reacción química
	= 5 Equilibrio líquido-vapor con soluciones electrolíti- cas.
SISTEM	Establece el tipo de sistema que se trabaja.
	= 1 Vapor
	= 2 Líquido
	= 3 Líquido-vapor
MODELO	Establece el modelo termodinámico que será utilizado
	= 4 Edward
IC	= Número de componentes totales
ICPRIM	= Número de componentes iónicos
IK	= Número de elementos diferentes (C,H,O,etc.)
IPPRIM	= Número de fases incluyendo iones (en este caso = 1)
IP	= Número de fases totales (en este caso = 2)
MJK(J,K)	= Matriz átomo
	Representa el número de moles del elemento K en el compuesto J.

- RNJL (J,L) = Matriz del número de moles de alimentación.  
Representa el número de moles del componente J en la fase L.
- NC = Número de componentes moleculares.
- IZJ(J) = Carga iónica de la especie J.
- IPR = Nivel de impresión de resultados (IPR=0,1,...,5)
- T = Temperatura en Kelvin
- P = Presión en bares
- TEXT = Nombre del sistema
- EPS1, EPS2 = Criterios de convergencia
- R(J) = Radio de giro
- FHIS(J) = Factor de polaridad
- TB(J) = Temperatura de ebullición normal
- TC(J) = Temperatura crítica
- PC(J) = Presión crítica
- VC(J) = Volúmen crítico
- ZC(J) = Factor de compresibilidad crítico
- IDEAL = 0 Utiliza reacciones viriales  
= 1 Considera gas ideal
- ITMAX1,  
ITMAX2 = Número máximo de iteraciones
- IVIR = 1 Utiliza coeficientes viriales
- IDEN(I) = Identifica qué tipo de componente es (Ej. gas permanente,  $\text{CO}_2$ , o  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- NUME(I) = Identificador del componente de que se habla.  
(1.- $\text{H}_2\text{O}$ , 2.- $\text{NH}_3$ , 3.- $\text{CO}_2$ , etc.)

SUBPROGRAMAS NECESARIOS PARA LA PREDICCIÓN  
CON EL PROGRAMA "MIEL" (Electrolitos)

NEWTON	Coordina el proceso iterativo en la minimización de la energía libre de Gibbs.
BALATO	Evalúa la ecuación de restricción de balance de átomo.
ELENE	Evalúa la ecuación restrictiva de electroneutralidad.
FUGIBB	Evalúa la función energía libre de Gibbs.
DEREVA	Arma la matriz del sistema de ecuaciones a resolver cuando hay equilibrio químico y de fases.
ESTIMA	Estima las condiciones iniciales considerando únicamente equilibrio de fases.
PVAP	Calcula las presiones de vapor a la temperatura del sistema.
CAMOL	Calcula el número de moles del componente J en la fase L, después de resuelto el sistema de ecuaciones.
SIMUL	Resuelve el sistema de ecuaciones.
POTEN	Calcula los potenciales químicos.
FUGACI	Coordina el cálculo de fugacidades.
COEVIR	Calcula la fugacidad utilizando coeficientes viriales.
FUGAO	Calcula la fugacidad en el estado de referencia.
MAXMIN	Realiza las operaciones pertinentes cuando se obtienen moles negativos.
DERIVA	Arma la matriz del sistema de ecuaciones a resolver cuando hay sólo equilibrio de fases.
SOLELE	Coordina el cálculo del equilibrio en la fase acuosa.
EQUIL	Calcula las constantes de equilibrio.
EDWARD	Calcula las fugacidades en la fase acuosa.
MOLMOL	Calcula los parámetros molécula-molécula.
IONION	Calcula los parámetros ión-ión.
MOLION	Calcula los parámetros molécula-ión.
ORTOGO(ASIGNA, XMULTI, MULESC, SUMA)	Determinan si hay dependencia o independencia lineal entre las restricciones.
HENRY	Calcula las constantes de Henry.

- PVHRO      Calcula la presión de vapor del agua.
- VOLMOL     Calcula el volumen molar a dilución infinita.
- LIBRE      Calcula las energías libres de Gibbs de formación de todas las especies en su estado de referencia.



APENDICE C

POTENCIAL QUIMICO EN EL ESTADO DE REFERENCIA

## APENDICE C

### POTENCIAL QUIMICO EN EL ESTADO DE REFERENCIA

El sistema de trabajo, está formado por tres tipos de componentes que son: el disolvente (agua), los solutos moleculares y los solutos iónicos; los estados de referencia elegidos para tales especies en este estudio son los siguientes:

- a) Para el agua y especies moleculares existentes en la fase vapor, sus potenciales químicos en el estado de referencia son tomados como los potenciales químicos en el estado gas ideal a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.
- b) En la fase acuosa existen tres tipos de componentes y el estado de referencia para cada uno de ellos es el siguiente:
  - i) Para el disolvente (agua), es el potencial químico del agua en estado puro a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.
  - ii) Para las especies iónicas y moleculares, es el potencial químico en una solución ideal hipotética ( $\gamma_j^* = 1$ ) a molaridad unidad, la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.

Por convención, la consideración de que la energía libre de Gibbs de formación en el estado de referencia para las especies elementales es cero, permite tomar a  $\mu_j^{oV}$  y  $\mu_j^{oL}$  como  $\Delta G_f^{oV}$  y  $\Delta G_f^{oL}$  respectivamente, esto es, como la energía libre de formación del componente "j" a la temperatura del sistema y presión de una atmósfera.

C-I CALCULO DE LAS ENERGIAS LIBRES DE GIBBS  
DE FORMACION

A partir de la definición de energía libre de Gibbs:  $G = H - TS$  aplicada a una reacción química en el estado de referencia a temperatura constante para la formación de compuestos, se obtiene:

$$\Delta G_{f_T}^{\circ} = \Delta H_{f_T}^{\circ} - T\Delta S_{f_T}^{\circ} \quad (C-1)$$

donde las entalpías estándar de formación son calculadas mediante la expresión (32):

$$\Delta H_{f_T}^{\circ} = \Delta H_{f_{298}}^{\circ} + [H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}]_{\text{comp.}} - [H^{\circ}_{i_T} - H^{\circ}_{i_{298}}]_{\text{elem.}} \quad (C-2)$$

y las entropías de formación para el estado de referencia a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{f_T}^{\circ} = S^{\circ}_{T_{\text{comp.}}} - \sum_{i=1}^n \nu_i S^{\circ}_{i_T \text{ elem.}} \quad (C-3)$$

Estas ecuaciones son válidas tanto para las especies iónicas como para las moleculares; los términos particulares que les corresponden a cada una de ellas son obtenidos en la siguiente forma:

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298} = \int_{298}^T C_p dT \quad (C-4)$$

por otro lado:

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} \quad (C-5)$$

la capacidad calorífica es calculada bajo las siguientes consideraciones:

para gases y elementos puros se tiene:

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \quad (C-6)$$

para los iones presentes en la fase líquida, es utilizada la ecuación:

$$C_p = bT \quad (C-7)$$

las constantes a, b y c para las especies correspondientes son obtenidas de las tablas 31 a 33.

Realizando las sustituciones e integraciones correspondientes, se obtiene para la ecuación (C-1):

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{fT_{\text{comp.}}} &= \Delta H^\circ_{f298_{\text{comp.}}} + a_{\text{comp.}}(T-298) + \frac{b_{\text{comp.}}}{2}(T^2 - 298^2) \\ &+ c_{\text{comp.}}(T^{-1} - 298^{-1}) - \sum_{i=1}^n v_i \left[ a_{\text{elem}}(T-298) + \frac{b_{\text{elem}}}{2}(T^2 - 298^2) \right. \\ &+ c_{\text{elem}}(T^{-1} - 298^{-1}) \left. \right] - T \left\{ S^\circ_{298_{\text{comp.}}} + a_{\text{comp.}} \ln \frac{T}{298} \right. \\ &+ b_{\text{comp.}}(T-298) + \frac{c_{\text{comp.}}}{2}(T^{-2} - 298^{-2}) - \sum_{i=1}^n v_i \left[ S^\circ_{298_{\text{elem}}} + \right. \\ &\left. + a_{\text{elem}} \ln \frac{T}{298} + b_{\text{elem}}(T-298) + \frac{c_{\text{elem}}}{2}(T^{-2} - 298^{-2}) \right] \left. \right\} \quad (C-8) \end{aligned}$$

que corresponde a la energía libre de Gibbs de formación en el estado gas ideal a la temperatura T, aplicable a cada una de las especies moleculares presentes en el sistema.

En cuanto los iones que se forman, tal evaluación está dada por:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{fT_{\text{ión}}} &= \Delta H^\circ_{fT_{\text{ión}}} + \sum_{i=1}^n v_i \left[ \frac{b_{\text{ion}}}{2}(T^2 - 298^2) \right] - \\ &\sum_{i=1}^n v_i \left[ a_{\text{elem}}(T - 298) + \frac{b_{\text{elem}}}{2}(T^2 - 298^2) + \right. \\ &\left. c_{\text{elem}}(T^{-1} - 298^{-1}) \right] - T \left\{ S^\circ_{298_{\text{ión}}} + b_{\text{ion}}(T - 298) - \right. \end{aligned}$$

TABLA No. 31

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS INORGANICAS  
EN EL ESTADO GAS IDEAL (34)

COMPUESTO	$\Delta H^\circ_{f298}$	$\Delta G^\circ_{f298}$	$C_p = a + bT \times 10^{-3} - cT^{-2} \times 10^5$		
			a	b	c
H <sub>2</sub> O	-57.796	-54.634	7.30	2.46	0.0
NH <sub>3</sub>	-11.02	- 3.94	7.11	6.00	0.37
CO <sub>2</sub>	-94.051	-94.255	10.57	2.10	2.06
H <sub>2</sub> S	- 4.93	- 8.02	7.81	2.96	0.46
SO <sub>2</sub>	-70.944	-71.748	11.04	1.88	1.84

TABLA No. 32

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS ELEMENTOS EN SU ESTADO  
DE REFERENCIA (34)

ELEMENTO	$C_p = a + bT \times 10^{-3} - cT^{-2} \times 10^5$		
	a	b	c
C(s)	4.03	1.14	2.04
H <sub>2</sub> (g)	6.52	0.78	-0.12
O <sub>2</sub> (g)	7.16	1.00	0.40
N <sub>2</sub> (g)	6.83	0.90	0.12
S(s)	3.58	6.24	0.00

TABLA No. 33

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS INORGANICAS EN  
SOLUCION ACUOSA (34)

COMPUESTO	Kcal/mol		$C_p = a + bT \times 10^{-3} - cT^{-2} \times 10^5$		
	$\Delta H^\circ_{f298}$	$\Delta G^\circ_{f298}$	a	b	c
H <sub>2</sub> O	-68.35	-56.687	12.65	11.38	1.73
CO <sub>2</sub>	-95.90	-92.20		106	
H <sub>2</sub> S	- 9.50	- 6.66		106	
SO <sub>2</sub>	-77.194	-71.871		84	
ION					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-31.67	-18.82		64.1	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-165.39	-140.26		-29.6	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-164.84	-126.47		- 200	
HS <sup>-</sup>	- 4.2	- 2.88		- 113	
S <sup>2-</sup>	7.9	20.50		- 321	
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-149.67	-126.15		36	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-431.9	-116.3		- 215	
OH <sup>-</sup>	- 54.97	- 37.594		- 110	

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \left[ S^{\circ}_{298, \text{elem}} + a_{\text{elem}} \ln \frac{T}{298} + b_{\text{elem}} (T-298) + \frac{c_{\text{elem}}}{2} (T^{-2} - 298^{-2}) \right] \quad (\text{C-9})$$

Para estas dos últimas ecuaciones, las diferencias de entropías en el estado de referencia a 298°K:  $S^{\circ}_{298, \text{comp}} - \sum_{i=1}^n \nu_i S^{\circ}_{i, 298, \text{elem}}$

y  $S^{\circ}_{298, \text{ion}} - \sum_{i=1}^n \nu_i S^{\circ}_{i, 298, \text{elem}}$  corresponden a sus respectivas

$\Delta S^{\circ}_{f, 298, \text{comp}}$  y  $\Delta S^{\circ}_{f, 298, \text{ion}}$ , donde, para ambos casos se calculan a partir de (C-1) como:

$$\Delta S^{\circ}_{f, 298} = \frac{\Delta H^{\circ}_{298} - \Delta G^{\circ}_{f, 298}}{298} \quad (\text{C-10})$$

Los datos  $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$  y  $\Delta G^{\circ}_{f, 298}$  se encuentran en las tablas 31 y 33.

$$\sum_{i=1}^n v_i \left[ S_{298, \text{elem}}^{\circ} + a_{\text{elem}} \ln \frac{T}{298} + b_{\text{elem}} (T-298) + \frac{c_{\text{elem}}}{2} (T^{-2} - 298^{-2}) \right] \quad (\text{C-9})$$

Para estas dos últimas ecuaciones, las diferencias de entropías en el estado de referencia a 298°K:  $S_{298, \text{comp}}^{\circ} - \sum_{i=1}^n v_i S_{i, 298, \text{elem}}^{\circ}$

y  $S_{298, \text{ion}}^{\circ} - \sum_{i=1}^n v_i S_{i, 298, \text{elem}}^{\circ}$  corresponden a sus respectivas

$\Delta S_{298, \text{comp}}^{\circ}$  y  $\Delta S_{298, \text{ion}}^{\circ}$ , donde, para ambos casos se calculan a par-

tir de (C-1) como:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ}}{298} \quad (\text{C-10})$$

Los datos  $\Delta H_{298}^{\circ}$  y  $\Delta G_{298}^{\circ}$  se encuentran en las tablas 31 y 33.

C-II RELACION DE  $\Delta G^\circ_f(\mu^\circ)$  CON LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para un sistema en el cual se está realizando una reacción química de la forma:



el cambio de energía libre de Gibbs es expresado por (33)

$$\Delta G = \Delta G^\circ_r + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (C-12)$$

donde las "a" representan las actividades respectivas de los reactivos A,B y los productos C,D; los exponentes a,b,c y d corresponden a los coeficientes estequiométricos de las especies químicas.

La relación de actividades, varía en función de las concentraciones de las especies químicas existentes en el medio, pero, cuando estas llegan a un estado de equilibrio, se cumple la condición:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (C-13)$$

donde K es la constante de equilibrio; además en dicho estado:

$$\Delta G = 0 \quad (C-14)$$

por lo tanto, la ec. (C-12) resulta ser:

$$\log_{10} K_p = - \frac{\Delta G^\circ_r}{2.302585 RT} \quad (C-15)$$

lo cual dá lugar a que:

$$K_p = 10 \left[ - \frac{\Delta G^\circ_r}{2.302585 RT} \right] \quad (C-16)$$

Esta ecuación permite que a partir de la evaluación de  $\Delta G_r^\circ$ , sea posible el cálculo de la constante de equilibrio K, o viceversa.

Por otro lado, en base a la expresión de energía libre de Gibbs en el estado de referencia para una reacción química:

$$\Delta G_r^\circ = \left[ \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta G_{i_f}^\circ \right]_{\text{prod}} - \left[ \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta G_{j_f}^\circ \right]_{\text{react}} \quad (\text{C-17})$$

al tener datos de  $\Delta G_r^\circ$  y  $\Delta G_f^\circ$  ya sea para los productos o los reactivos (i o j), mediante las ecuaciones correspondientes (C-8) o (C-9), se puede obtener el valor de la energía libre de Gibbs en el estado de referencia restante.

C-III RELACION DE  $\Delta G^\circ_f$  ( $\mu^\circ$ ) CON LA CONSTANTE DE HENRY

Cuando un sistema de dos fases se encuentra a la misma temperatura (T) y presión (P), la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie química es el mismo en ambas fases, es decir:

$$\mu_j^V = \mu_j^L \quad j=1, \dots, c' \quad (C-18)$$

donde, de las ecuaciones (17) y (18) resulta:

$$\mu_j^V = \mu_j^{\circ V} + RT \ln y_j \phi_j P \quad (C-19)$$

y de la (21) y (24):

$$\mu_j^L = \mu_j^{\circ L} + RT \ln m_j \gamma_j \quad j=2, \dots, c' \quad (C-20)$$

igualando estas dos últimas expresiones para cumplir con (C-18) se obtiene:

$$\mu_j^{\circ L} + RT \ln m_j \gamma_j = \mu_j^{\circ V} + RT \ln y_j \phi_j P \quad (C-21)$$

y de ahí:

$$\mu_j^{\circ L} - \mu_j^{\circ V} = RT \ln \frac{y_j \phi_j P}{m_j \gamma_j} \quad (C-22)$$

excluyendo especies iónicas y disolvente (agua), para considerar sólo las especies moleculares ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), si la concentración de estas tiende a cero, se cumplen las siguientes condiciones:

$$\text{cuando } m_j \rightarrow 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_j \rightarrow 1 \\ H_{jw} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{y_j \phi_j P}{m_j} \end{array} \right. \quad j=2, \dots, c' \quad (C-23)$$

por tanto, la ecuación (C-22) se convierte en:

$$\mu_j^{\circ L} = \mu_j^{\circ V} + RT \ln H_{jw} \quad j=2, \dots, c' \quad (C-24)$$

o bien:

$$H_{jw} = e^{\left[ \frac{1}{RT} \mu_j^{\circ L} - \mu_j^{\circ V} \right]} \quad j=2, \dots, c' \quad (C-25)$$

esto conduce finalmente, a que al tener datos de ambos potenciales químicos en el estado de referencia, puede obtenerse el valor de la constante de Henry para cada componente; o bien, al tener datos de dicha constante y de alguno de estos potenciales, se obtiene el valor del otro potencial químico.

APENDICE D

DETERMINACION DEL RANGO DE LA MATRIZ DE ATOMOS Y EL NUMERO  
DE REACCIONES DE IONIZACION INDEPENDIENTES

## APENDICE D

### DETERMINACION DEL RANGO DE LA MATRIZ DE ATOMOS Y EL NUMERO DE REACCIONES DE IONIZACION INDEPENDIENTES

Dada la composición inicial del sistema, escogemos las principales especies presentes en el sistema al equilibrio, la selección es a priori por un razonable análisis de cuales son las probables para estar presentes. La selección por supuesto varía con la temperatura, presión y alimentación seleccionada.

Para el sistema amoníaco-agua las especies seleccionadas para estar presentes al equilibrio son:



El número de componentes independientes usualmente puede ser tomado igual al número de elementos químicos diferentes presentes en el sistema de reacción. Aunque el número de componentes nunca puede ser más grande que el número de elementos químicos, en ocasiones puede ser menor.

El criterio analítico general para determinar el número de componentes independientes, es desarrollado en el siguiente proceso:

Construir una tabla de doble entrada, colocando en la columna cabecera los elementos químicos presentes en el sistema y enlistar las diferentes especies en la columna de la derecha. Para el sistema amoníaco-agua resulta lo siguiente:

	N	O	H
H <sub>2</sub> O	0	1	2
NH <sub>3</sub>	1	0	3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	0	4
OH <sup>-</sup>	0	1	1
H <sup>+</sup>	0	0	1

Las entradas, son los subíndices de cada uno de los elementos en las diferentes fórmulas químicas de los constituyentes del sistema. El número de componentes independientes en el sistema, es igual al orden del determinante diferente de cero más grande que pueda ser escrito de la tabla. Considerando la tabla como una matriz, el número de componentes independientes es igual al rango de esta matriz. Obviamente se empezará con determinantes de orden igual al número de columnas (elementos químicos), usando el total de columnas y un número igual de renglones cualesquiera.

Para el sistema amoníaco-agua en el cual tenemos cinco especies químicas y tres elementos químicos diferentes, partimos de una matriz de tres por tres obteniéndose lo siguiente:

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 4 \end{vmatrix} = -1 \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 4 \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 4 \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 3 \end{vmatrix} = -1$$

por lo tanto, el rango de la matriz de átomos es igual a tres, esto es:

$$\rho = 3$$

Ya que el número de especies químicas presentes en el sistema amoníaco-agua es igual a cinco y el rango de la matriz de átomos es igual a tres, obtenemos que en el sistema debe de haber sólo dos reacciones de ionización independientes, esto es:

$$R = c - \rho = 5 - 3 = 2$$

Las reacciones químicas que se proponen son las siguientes:



Considerando únicamente lo referente a la fase acuosa, las restricciones de balance de masa y electroneutralidad serían las siguientes:

$$c_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_4^+} \quad (\text{D-3})$$

$$m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} \quad (\text{D-4})$$

Si utilizamos las restricciones de balance de átomo y ecuación de electroneutralidad, tendríamos lo siguiente:

$$b_{\text{N}} = n_{\text{NH}_3}^i = n_{\text{NH}_3}^f + n_{\text{NH}_4^+}^f \quad (\text{D-5})$$

$$b_{\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^i = n_{\text{H}_2\text{O}}^f + n_{\text{OH}^-}^f \quad (\text{D-6})$$

$$b_{\text{H}} = 3n_{\text{NH}_3}^i + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^i = 3n_{\text{NH}_3}^f + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^f + 4n_{\text{NH}_4^+}^f + n_{\text{OH}^-}^f + n_{\text{H}^+}^f \quad (\text{D-7})$$

$$(+1)n_{\text{NH}_4^+}^f + (+1)n_{\text{H}^+}^f + (-1)n_{\text{OH}^-}^f = 0 \quad (\text{D-8})$$

Si consideramos que todas las especies se encuentran en la misma solución, es completamente equivalente hablar de molalidad, molaridad o número de moles, ya que es un factor lo que hace la diferencia entre ellas. Debido a esto la ecuación (D-3) es equivalente a la ecuación (D-5).

Por otro lado, si las ecuaciones (D-5) y (D-6) las sustituimos en la ecuación (D-7), obtenemos:

$$3n_{\text{NH}_3}^f + 3n_{\text{NH}_4^+}^f + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^f + 2n_{\text{OH}^-}^f = 3n_{\text{NH}_3}^f + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^f + 4n_{\text{NH}_4^+}^f + n_{\text{OH}^-}^f + n_{\text{H}^+}^f \quad (\text{D-9})$$

esta última ecuación se reduce a:

$$n_{\text{OH}^-}^f = n_{\text{NH}_4^+}^f + n_{\text{H}^+}^f \quad (\text{D-10})$$

la cual es igual a la ecuación (D-8) y es equivalente a la ecuación (D-4) por lo mencionado anteriormente.

De este desarrollo realizado, podemos concluir principalmente dos cosas: uno, que la introducción de las restricciones de balance de átomos y de electroneutralidad utilizadas en el criterio de minimización de la energía libre de Gibbs, es equivalente a la introducción de las restricciones de balance de masa y electroneutralidad usadas convencionalmente. Y dos, que para este sistema amoníaco-agua hay dependencia lineal entre las restricciones, ya que a partir de las restricciones del balance de átomos podemos llegar a la ecuación de electroneutralidad. Debido a esto la ecuación de electroneutralidad no es considerada para la solución de este sistema.

## SIMBOLOGIA

$a_w$	=	Actividad del agua
$A_1-A_4$	=	Constantes de la ecuación (79)
$A_\phi$	=	Parámetro de Debye-Hückel, ecuación (43)
$A_j$	=	Parámetro de la ecuación (47)
$b_k$	=	Número de moles del elemento k
$B_j$	=	Parámetro de la ecuación (47)
$B_{j1}, B_{j2},$ $B_{j3}, B_{j4}$	=	Parámetros de la ecuación (48)
$B_{ij}$	=	Segundo coeficiente virial caracterizando la interacción entre el par de moléculas "j" e "i"
$B$	=	Segundo coeficiente virial
$B^*$	=	Segundo coeficiente virial reducido ( $=BP_c/RT_c$ )
$B_{ww}$	=	Segundo coeficiente virial caracterizando la interacción entre dos moléculas de agua
$c$	=	Número de especies químicas
$c'$	=	Número de especies químicas excluyendo iones
$C$	=	Concentración estequiométrica
$C_j$	=	Parámetro de la ecuación (47)
$C_p$	=	Capacidad calorífica
$E$	=	Número de elementos
$E_j$	=	Parámetro de la ecuación (50)
$f_j^v$	=	Fugacidad de la especie "j" en la fase vapor
$f_j^L$	=	Fugacidad de la especie "j" en la fase líquida
$f_w^L$	=	Fugacidad del agua en la fase líquida
$f_w^\circ$	=	Fugacidad del agua en el estado de referencia
$F$	=	Función objetivo no restringida (ec. 29)
$F_j$	=	Parámetro de la ecuación (50)
$G$	=	Energía libre de Gibbs total
$H$	=	Entalpía
$H_{jw}$	=	Constante de Henry, atm·kg/mol
$H_{jw}(P)$	=	Constante de Henry del soluto molecular "j" a la presión(P)

$H_{jw}(P^S)$	=	Constante de Henry evaluada a la presión de saturación
$I$	=	Fuerza iónica = $\frac{1}{2}\sum Z_i m_i$
$k_{ji}$	=	Constante de interacción
$K_b$	=	Constante de disociación de equilibrio
$K_p$	=	Constante de equilibrio
$m_j$	=	Molalidad de la especie "j", moles de j/kg de agua
$m_{jk}$	=	Número de moles del elemento "k" en la especie "j"
$M_w$	=	Peso molecular del agua, 0.018 kg/mol
$n_j^v$	=	Número de moles supuestos de la especie j en la fase <u>va</u> por
$n_j^L$	=	Número de moles supuestos de la especie j en la fase <u>lí</u> quida
$n$	=	Número de moles
$N$	=	Número de moles después de la iteración del método de Newton
$N_j^v$	=	Númerno de moles determinados de la especie j en la fase vapor
$N_j^L$	=	Número de moles determinados de la especie j en la fase líquida
$N_v$	=	Número de moles totales en la fase vapor
$N_L$	=	Número de moles totales en la fase líquida
$P$	=	Presión
$P_w^S$	=	Presión de saturación del agua a la temperatura del sis tema
$P_c$	=	Presión crítica
$P_{cw}$	=	Presión crítica del agua
$Q$	=	Aproximación cuadrática de la energía libre de Gibbs
$\bar{R}$	=	Radio de giro, Å
$R$	=	Constante universal de los gases
$S$	=	Entropía
$T$	=	Temperatura absoluta
$T_c$	=	Temperatura crítica
$T_r$	=	Temperatura reducida ( $T_r = T/T_c$ )
$T_{cw}$	=	Temperatura crítica del agua

$V$	=	Volúmen
$V_c$	=	Volúmen crítico
$\bar{V}_w$	=	Volúmen molar parcial del agua
$\bar{V}_j^\infty$	=	Volúmen molar parcial del soluto molecular a dilución <u>in</u> finita
$y_j, y_i$	=	Fracciones mol de las especies moleculares $j$ e $i$ en la fase vapor
$z_j$	=	Carga iónica de la especie $j$
$z_w$	=	Constante característica del agua, 0.2338

## SIMBOLOS GRIEGOS

$\beta_{ji}^{(0)}, \beta_{ji}^{(1)}$	=	Parámetro de interacción binaria
$\delta$	=	Límite de tolerancia
$\Delta G$	=	Variación de la energía libre de Gibbs
$\Delta G_f^{\circ V}$	=	Energía libre de formación en el estado gas ideal a la presión de una atmósfera y temperatura del sistema
$\Delta G_f^{\circ L}$	=	Energía libre de formación en el estado solución ideal hipotética ( $\gamma_j^* = 1$ ) a molalidad unidad, temperatura del sistema y presión de 1 atm
$\phi_j^V$	=	Coefficiente de fugacidad de la especie j en la fase vapor
$\phi_w^S$	=	Coefficiente de fugacidad del agua en el estado de saturación
$\Phi$	=	Factor de polaridad
$\mu_j$	=	Potencial químico de la especie j
$\mu_j^{\circ}$	=	Potencial químico de la especie j en el estado de referencia
$\mu_w^L$	=	Potencial químico del agua en la fase líquida
$\mu_w^{\circ}$	=	Potencial químico del agua en el estado de referencia
$\nu$	=	Coefficiente estequiométrico
$\pi_k, \pi_e$	=	Multiplicadores de Lagrange
$\rho$	=	Rango de la matriz átomo; densidad del agua líquida a la temperatura del sistema
$\gamma_j$	=	Coefficiente de actividad molal

## SUBINDICES

- c = Crítica; número de especies químicas
- f = Denota formación de las especies a partir de sus elementos
- i,j = Especies o componentes
- k = Número de elemento
- L = Fase líquida
- r = Reducida; reacción química
- v = Fase vapor
- w = Agua

## SUPERINDICES

- i = Inicial
- f = Final
- L = Fase líquida
- v = Fase vapor
- ° = Estado de referencia
- \* = Convención asimétrica; forma reducida
- s = Saturación
- t = Total
- ∞ = Dilución infinita

## BIBLIOGRAFIA

1. Beychok, M.R., "Aqueous wastes from petroleum and petrochemical plants", Willey, London, 1967
2. Gantz, R.G., Oil gas J. 73, (20),80 (1975).
3. Vivanco, M.V. y Leyva, N.M. "Computation of phase and/or chemical equilibrium". Enviado a la revista Computers and Chemical Engineering. 1985
4. Edwards, T.J., Maurer, G., Newman, J. y Prausnitz, J.M. "Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes" AIChE J. 24(6), 966 (1978)
5. Edwards, T.J., "Thermodynamics of aqueous solutions containing one of more weak electrolytes", M.S. Thesis, Univ. of California, Berkeley, (1974).
6. Edwards, T.J., Newman, J. and Prausnitz, J.M., "Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes" AIChE J. 21(2),248 (1975).
7. Cruz, José Luis and Renon, Henry. "A new thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentrations", AIChE J. 24(5),817 (1978).
8. Pitzer, K.S., "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations" J. Phys. Chem., 77(2),268 (1973).
9. Gautam, R. and Seider, W.D., "Computation of phase and chemical equilibrium. Part I. Local and constrained minima in Gibbs free energy" AIChE J. 25(2), 991 (1979). Part III. Electrolytic solutions. AIChE J. 25(6), 1006 (1979).
10. Smith, J.M. and Van Ness, H.C. "Introduction to chemical engineering thermodynamics", Mc Graw Hill, Bock, Co. USA. 1975.
11. Mahan, B.H. "Química Curso Universitario", Fondo Educativo Interamericano, México, 1978.

12. Castellan, W.G. "Fisicoquímica" Fondo Educativo Interamericano, México, 1974.
13. Perry, Robert H.; Chilton, Cecil H. "Chemical Engineering Handbook" 5th Edition, Mc Graw Hill Book Co. 1973.
14. Ayres, H.G. "Análisis Químico Cuantitativo", Harla, México, 1970.
15. Strang, G. "Linear algebra and its applications", Academic Press, New York, 1976.
16. Salas, S. "Cálculo de una y varias variables" Tomo II, Ed. White, México.
17. Jenson, G.V. "Métodos matemáticos en ingeniería química" Ed. Alhambra, USA, 1969.
18. James, M.L. "Métodos numéricos aplicados a la computación digital con Fortran" Rep. y serv. de Ing., México, 1976.
19. Spencer, S. Adler, S. J. Chem. Eng. Data, 23, 82(1978).
20. Prausnitz, M.J. "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", Prentice Hall, USA, 1969.
21. Bromley, L.A., "Approximate individual ion values of  $\beta$  (or B) in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298.15°K" J.Chem. Thermo. 4,669 (1972).
22. Brønsted, J.N., "Studies on solubility IV" J. Am. Chem. Soc. 44,877,(1922); "The individual thermodynamic properties of ions" Ibid., 45,2898 (1923).
23. Pitzer, K.S. and Mayorga, G. "Thermodynamics of electrolytes II", J.Phys. Chem. 77, 2300 (1973).
24. Tarakad, R.R. and Danner, R.P., "An improved corresponding states method for polar fluids: Correlation of second virial coefficients" AIChE J. 2(5),685 (1977).

25. Thompson, W.H., "A molecular association factor for use in the extended theorem of corresponding states" Ph.D. Thesis the Pennsylvania State University, University Park, Pa (1966).
26. Prauznitz, M.J., Reid, C.R. and Sherwood, K.T. "The properties of gases and liquids", Mc Graw Hill Book, Co. USA. 1977 .
27. Peng, D., and Robinson, D.B. " A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(2), 59 (1976).
28. Soave, G. Chem. Eng. Sci. 27,1197 (1972).
29. Macriss, R.A., Eakin, B.E., Ellington, R.T. and Huebler, J. "Physical and thermodynamic properties of ammonia-water mixtures", Research Bulletin No.34, Sept.1964. Institute of gas technology Chicago, Illinois, 60616.
30. Selleck, F.T., Garmichael, L.T. and Sage, B.H. "Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system", Ind. Eng. Chem. 44(9), 2219 (1952).
31. Owens, J.L., Cunninham, J.R., Wilson, G.M., "Vapor-liquid equilibria for sour water systems at high temperatures", Research Report RR-65, Gas Processors Association, Tulsa, Ok, Aug. 1983.
32. Stull, D., Westrum, E. and Sinke, G. "The chemical thermodynamics of organic compounds" John Willey and Sons, USA, 1969.
33. Balzhiser, R.E., "Termodinámica química para ingenieros" Prentice Hall International, USA, 1974.
34. Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N. and Khodakovsky, I.L., "Handbook of thermodynamic data", USA, Geological Survey, PB-226-722 (1974).