

10  
2.uj.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

"ZARAGOZA"

## "CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN SOLUCIONES ACUOSAS CON ELECTROLITOS"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
BLANCA ESTELA MARTINEZ GUTIERREZ



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D.F.

1989



## **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.

## C O N T E N I D O

	P A G I N A
INTRODUCCION Y OBJETIVOS. - - - - -	I
I. GENERALIDADES . - - - - -	1
II. METODOS UTILIZADOS PARA LA PREDICION DE - PROPIEDADES TERMODINAMICAS. - - - - -	6
III. CALCULO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR. - - -	40
IV. ANALISIS DE RESULTADOS.- - - - -	46
V. CONCLUSIONES. - - - - -	75
BIBLIOGRAFIA. - - - - -	80
APENDICE. - - - - -	85

LISTA DE TABLAS

T A B L A	P A G I N A
1. Constantes E y F para la interacción entre Moléculas Iguales. - - - - -	14
2. Parámetros de Interacción ión. - - -	15
3. Valores estimados para los parámetros de Interacción Molécula-Ión. -	16
4. Parámetros de Interacción Molécula-Ión. - - - - -	18
5. Coeficientes para la constante de Henry. - - - - -	23
6. Efecto de la Temperatura en la constante de disociación de electrolitos debiles en agua. - - - - -	25
7. Parámetros para componentes puros. -	28
8. Contribuciones Polares o no Polares para los parámetros $\alpha$ y $\beta$ de cuatro gases Polares. - - - - -	30
9. Parámetros de interacción $c_{12}^{(0)}$ para mezcla Polar-Polar y Polar-No Polar.	31

## T A B L A

## P A G I N A

10. Determinación de la Presión del Punto de Rocío. - - - - -	49
11. Cálculo de la Presión del Punto de Burbuja. - - - - -	50
12. Cálculo de una destilación instantánea. - - - - -	51
13. Composición de la Alimentación al Tanque Flash. - - - - -	52
14. Presión del Punto de Burbuja de la Mezcla. - - - - -	53
15. Presión del Punto de Rocío de la Mezcla. - - - - -	54
16. Cálculo de la destilación instantánea a 0.85 atm. - - - - -	55
17. Cálculo de la destilación instantánea a 0.55 atm. - - - - -	56
18. Cálculo de la destilación instantánea a 0.365 atm. - - - - -	57
19. Presión en el Punto de Burbuja de la Mezcla. - - - - -	58

## T A B L A

## P A G I N A

20. Presiones Parciales en el sistema - NH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O a 293.15°K. - - -	71
21. Presiones Parciales en el Sistema - NH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O a 333.15°K. - - -	72
22. Presiones Parciales en el Sistema - NH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O a 323.5 y 353.15°K.	73
23. Presiones Parciales en el Sistema - NH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O a 383.15 y 393.15°K.	74

LISTA DE FIGURAS

F I G U R A	P A G I N A
1. Diagrama de Bloques General del - Sistema TIDES. - - - - -	44
2. Diagrama de Bloques Especificos - del Sistema TIDES. - - - - -	45
3. Sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ a $60^\circ\text{C}$ . - - - - -	61
4. Sistema $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $50^\circ\text{C}$ . - - - - -	62
5. Sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $50^\circ\text{C}$ . - - - - -	63
6. Sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ a $80^\circ\text{C}$ . - - -	65
7. Sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ entre una tem peratura de 50 y $80^\circ\text{C}$ . - - - - -	66
8. Sistema $\text{SO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ a $90^\circ\text{C}$ . - - -	67
9. Sistema $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ a $60^\circ\text{C}$ . - - -	69

## INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

En las refinerías petroquímicas y plantas industriales se utiliza el agua como enfriador y lavador. Una aplicación directa es en el proceso de gasificación de carbón natural, donde el agua es usada para apagar el gas de un reactor empacado, en el cual es procesado, aquí el agua absorbe pequeñas cantidades de  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ , hidrocarburos ligeros y fenol, además de  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  y  $SO_2$ . Otras corrientes que se pueden presentar en los lavadores son:  $NH_3-H_2S-H_2O$ ,  $NH_3-CO_2-H_2O$  y  $NH_3-SO_2-H_2O$ , en las cuales el  $NH_3$  está en muy bajas concentraciones. Para el diseño de estos equipos se requiere predecir el equilibrio líquido-vapor de soluciones acuosas con electrolitos débiles-volátiles. En 1983 E.M. Pawlikowski presentó el sistema TIDES para predecir el equilibrio líquido-vapor de este tipo de soluciones. En base a este trabajo se definirón los siguientes objetivos:

- Predecir el Equilibrio líquido-vapor de soluciones electrolíticas débiles-volátiles en medio acuoso.
- Entender y aplicar adecuadamente los principios termodinámicos en los que se basa la predicción de propiedades de soluciones con electrolitos débiles-volátiles tanto para el equilibrio físico como para el químico.
- Desarrollo y adaptación del sistema TIDES.
- Determinar mediante el sistema TIDES:



- a) La Presión de Burbuja de un líquido, conociendo la Temperatura y su composición.
  - b) La Presión de Rocío de un vapor, conociendo la temperatura y su composición.
  - c) Tanque Flash. Conociendo la Presión, Temperatura y Composición del líquido alimentado a un Tanque Flash, determinar la composición del líquido y vapor generado.
- Analizar los resultados obtenidos en base al trabajo realizado por Pawlikowski (1983) y su aplicación a datos experimentales disponibles.

El trabajo está formado por: El Capítulo I en donde se da un enfoque general de las ecuaciones que existen para predecir los coeficientes de actividad de las soluciones electrolíticas, en el Capítulo II se dan todas las consideraciones realizadas por Pawlikowski, así como un resumen de los métodos utilizados en este trabajo para la predicción de propiedades como el coeficiente de actividad media iónico, volúmenes molares parciales, coeficientes de fugacidad de los gases, el Capítulo III es el Cálculo de Equilibrio Líquido-Vapor, en el Capítulo IV se presenta un Análisis de Resultados de los ejemplos dados por Pawlikowski y de datos experimentales, después se dan las Conclusiones y la Bibliografía, al final de este hay un APENDICE, el cual contiene generalidades sobre electrolitos, solventes y soluciones electrolíticas.

## I. GENERALIDADES.

Dentro de la industria Química se procesan una serie de soluciones que en su mayoría se ven influenciadas en su comportamiento por la presencia de componentes iónicos, los cuales afectan el equilibrio químico y físico del proceso. Para el diseño y operación de estos procesos se requieren amplios rangos de aplicabilidad en concentraciones, temperaturas y presiones, esta es la causa por la cual ha aumentado el estudio acerca de soluciones electrolíticas.

En una solución electrolítica van a estar presentes los iones siempre y cuando el solvente sea lo suficientemente polar para permitir la disociación del electrolito (una descripción más amplia es dada en el APENDICE). Además de encontrar a los electrolitos como componentes en una corriente de alguna planta, también pueden ser utilizados como agentes que ayuden a promover la separación de un compuesto, encontramos varios tipos de equilibrios entre la fase líquida y otra fase, algunos ejemplos son:

En una mezcla líquida podemos realizar un aumento de temperatura de ebullición si agregamos un electrolito o para romper el azeotropo de una solución a destilar. Para aumentar o disminuir solubilidad de un gas no electrolito en una solución acuosa por la presencia de una o más sales (remoción de ácido-gas). Como es la reducción de niveles de contaminación en las aguas efluentes de una planta.

Para equilibrio de fase líquida-líquida comúnmente se usan extracciones del tipo de intercambio iónico.

En equilibrio líquido-sólido en la purificación de sales por cristalización o predicción del punto de fusión de salmueras de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$  a altas concentraciones manejadas en la industria petrolera. La recuperación de metales por medio de intercambiadores iónicos. Eliminación de metales pesados en aguas residuales.

Durante el análisis de un equilibrio de fases de un sistema en general, las principales propiedades termodinámicas a definir son las propiedades en exceso de la fase líquida en especial la energía libre de Gibbs de la cual por relaciones termodinámicas es posible definir el coeficiente de actividad medio iónico, los volúmenes molares parciales en exceso, entalpías, entropías, capacidades caloríficas. La ecuación a utilizar tiene que ser capaz de predecir estas propiedades a una temperatura y presión dadas.

Para la predicción de las propiedades termodinámicas podemos elegir un modelo molecular o un modelo empírico. Un modelo basado en teoría molecular va a enfocarse a tratar de representar todos los tipos de fuerzas que existen entre las partículas en la solución. Un modelo empírico es obtenido a partir de proponer una serie de curvas y realizar el ajuste de datos experimentales para obtener los coeficientes de estas. Realmente no es posible hacer un corte categórico entre estos dos tipos de modelos, porque podemos tener una expresión que esté basada en

mecánica estadística y obtener sus parámetros mediante un ajuste de -  
datos experimentales.

A continuación se darán una serie de características predominantes -  
para ecuaciones aplicables a soluciones electrolíticas en orden crono-  
lógico.

H.P. MEISSNER, J.W. TESTER y C.L. KUSIK en 1972 presentaron un método -  
gráfico para predecir el coeficiente de actividad medio iónico en fun-  
ción de la fuerza iónica para el caso de soluciones que cubran un -  
amplio rango de concentraciones (diluidas o saturadas). Posteriormente  
propusieron una ecuación para evaluar el coeficiente de actividad -  
del agua en una solución con electrolitos del tipo 1:1, (NaCl, HF, KOH)  
y otro modelo pero aplicable a sistemas multisoluto.

En 1973 L.A. BROMLEY publicó una correlación para electrolitos fuertes  
en medio acuoso (binario y multisoluto) usando un solo parámetro para  
cada sal.

K.H. PITZER en 1973 presentó un artículo para predecir el coeficiente-  
de actividad y osmótico para sistemas electrolíticos binarios y multi-  
componentes. Para sistemas binarios se requerían dos parámetros que -  
dependen de la concentración de la sal en la solución y de la tempera-  
tura de ésta. Para sistemas multisolutos además de los parámetros bi-  
narios tienen parámetros para tomar en cuenta las interacciones entre-  
iones del mismo signo y un parámetro ternario.

En 1982 C.C. CHEN, H. I. BRITT, J.F. BOSTON y L.B. EVANS proponen un modelo electrolítico de composición local para la energía libre de Gibbs en exceso. Basado en la ecuación de K.H. Pitzer (1973) y el modelo de composición local de H. Renon y J.M. Prausnitz (1968) aplicables a sistemas binarios y multisoluto, utilizando dos parámetros por cada sal, estos parámetros no son función de la temperatura.

BALL, FUSTER y RENON en 1985 generan un modelo aplicable a soluciones electrolíticas fuertes (binarias y multicomponentes) con la característica de manejar solo dos parámetros y no incrementarlos cuando se tiene un sistema multisoluto. Su ecuación es una modificación al modelo de Cruz y Renon 1978 (modelo basado en el modelo NRTL).

Todos los modelos anteriores tienen una característica general, que están basados en un modelo primitivo, la ecuación de Debye-Hückel 1923, la cual trata de representar el comportamiento de un electrolito en base a las cargas de los iones disueltos en solución, la temperatura y la constante dieléctrica del solvente y además son aplicables a sistemas líquidos que contienen electrolitos fuertes. El objetivo general de este trabajo es predecir el equilibrio líquido-vapor de un sistema electrolítico cuyo solvente es el agua, basados en el trabajo realizado por E.M. Pawlikowski, E.G. Azevedo y J.M. Prausnitz en 1983 con la característica de que los electrolitos disueltos en los sistemas a estudiar son electrolitos débiles, por lo tanto, se requerirán constantes de disociación de cada uno y una ecuación que tome en cuenta que no solo hay iones en solución de electrolito sino también molé-

culas neutras. Para el caso de la fase vapor se requerirá un método - que sea capaz de predecir los coeficientes de fugacidad en mezclas que contengan componentes polares y no polares.

## II. METODOS UTILIZADOS PARA LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Debido a que cada día es más alarmante la cantidad de contaminantes - que emiten las industrias del petróleo e industrias químicas, se ha dirigido la atención ahora a la recuperación de electrolitos débiles de las corrientes efluentes de estas plantas como medida anticontaminante. Los electrolitos débiles volátiles de mayor importancia a nivel industrial son: amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y aunque en menor grado el dióxido de azufre y el ácido cianhídrico, generalmente estos efluentes además de electrolitos débiles y agua contienen pequeñas cantidades de gases como el nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, argón, etano, eteno y propano dependiendo de donde proviene el efluente ya sea de un lavador, o un enfriador. En general se requiere predecir el equilibrio líquido-vapor de un sistema acuoso que contenga cualquiera de estos componentes y obtener con ello las propiedades generales necesarias para realizar el diseño de un equipo como son las composiciones en la fase líquida y en la fase vapor, presión y temperatura.

En este capítulo se hablará de las consideraciones y propiedades que es necesario definir para cuando se tiene un sistema en equilibrio líquido-vapor que contiene electrolitos débiles volátiles y gases en solución acuosa, como son: los coeficientes de actividad, volúmenes mo

lares parciales de los gases inertes en el agua y el coeficiente de -  
fugacidad de los gases.

Las consideraciones que se tomarán para caracterizar un equilibrio -  
líquido-vapor de soluciones con electrolitos débiles volátiles son:

1. El Balance de Masa para un electrolito débil en el agua será: la -  
cantidad total del soluto presente en una solución es igual a la -  
suma de la cantidad de electrolito molecular (no disociado) más -  
la cantidad de electrolito iónico (disociado) por ejemplo, para -  
el amoniaco será:

$$m_{\text{TOTAL NH}_3} = m_{\text{NH}_3 \text{ molecular}} + m_{\text{NH}_3 \text{ disociado (NH}_4^+)} \quad (1)$$

donde  $m$  es la molalidad (moles/Kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

2. Para un electrolito débil, la razón de concentraciones para las -  
especies iónicas y moleculares es determinada por la constante de  
ionización.

$$K_i = \frac{a_i^{+v_+} a_i^{-v_-}}{a_i^{v_i}} \quad (2)$$



donde:

$\nu_i$  : es el coeficiente estequiométrico (anión (-), catión (+), compuesto).

$K_i$  : es la constante de disociación de la especie i (gmol i/Kg de  $H_2O$ ).

$a_i$  : es la actividad de la especie i (gmol/Kg de  $H_2O$ ).

Esta actividad es relacionada con la molalidad  $m$  a través del coeficiente de actividad (Ver APENDICE).

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (3)$$

3. La neutralidad de la fase líquida es dada por la concentración total de los iones positivos y es igual a la concentración total de los iones negativos.

$$\sum z_i m_i = 0 \quad (4)$$

$z_i$  : carga eléctrica de la especie iónica i

4. Para un soluto en forma molecular el equilibrio entre la fase vapor y la fase líquida:

$$Y_i P \phi_i = m_i \gamma_i H_i P^{oc} \quad (5)$$

- $H_i$  : Constante para electrolito molecular en agua corregida por la  $P_{H_2O}^{sat}$  (atm\*Kg/gmol).  
 $P$  : Presión total de sistema (atm).  
 $Y_i$  : Fracción mol de la fase vapor (adim).  
 $\phi_i$  : Coeficiente de fugacidad de la fase vapor (adim).  
 $\gamma_i$  : Coeficiente de actividad (adim).  
 $P^{oc}$  : Corrección de Poyting.  
 $P_{H_2O}^{sat}$  : Presión de vapor del agua en la saturación (atm).

Para el agua el equilibrio de fase está dada por:

$$y_w \phi_w P = a_w P_{H_2O}^{sat} \quad (6)$$

$P_{H_2O}^{sat}$  : Presión de saturación del agua pura a la temperatura del sistema.

El coeficiente de actividad de cada compuesto será evaluado con el método de Pitzer que se explicará a continuación y este es el método utilizado en el trabajo de E.M. Pawlikowski, E.G., Azevedo y J.M. Prausnitz, en 1983.

K.H. PITZER en 1973 presentó un artículo para predecir el coeficiente de actividad y osmótico para soluciones electrolíticas con fuerzas iónicas no mayores al 6M. En este artículo presenta las bases teóricas y desarrollo de las ecuaciones tanto para sistemas binarios como multisoluto, en la cual se requieren para sistemas binarios dos parámetros B y C que dependen del tipo de sal, evaluados a 25°C, B en función de la fuerza iónica y se calcula a partir de la relación entre los parámetros  $B^{(0)}$ ,  $B^{(1)}$  y la molalidad del sistema, el parámetro C no es función de la fuerza iónica. Para el caso de sistemas multisoluto se introducen dos parámetros más que representan las interacciones entre iones del mismo signo ( $\theta_{MN}$ ) y entre ternas de iones ( $\psi_{KMN}$ ) para cada sal que exista. Pitzer publica artículos con diferentes colaboradores con el objeto de extender o mejorar la predicción de su modelo, generó a partir de datos experimentales las Tablas de los parámetros  $B^{(0)}$ ,  $B^{(1)}$  y C para soluciones binarias, para el caso, de sistemas multisoluto ajustó  $\theta_{ij}$  y  $\psi_{ijk}$ . Introduce otros parámetros para mejorar la predicción de solutos del tipo 2:2. También generó ecuaciones para usar los parámetros  $B^{(0)}$  y  $B^{(1)}$  a diferentes temperaturas al igual que la constante de Debye-Hückel.

Del trabajo de Pitzer se tomó la ecuación para predecir el coeficiente de actividad de una sal en una mezcla que contiene electrolitos en medio acuoso:

$$\ln \gamma_i = - A \phi Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right)$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \sum_{j \neq w} m_j \left( B_{ij}^{(0)} + \frac{B_{ij}^{(1)}}{2I} \right) \left( 1 + 2 \sqrt{I} \right) \exp(-2 \sqrt{I}) \\
& + \frac{Z_i^2}{4I^2} \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_j m_k B_{ij}^{(1)} \left( 1 + 2 \sqrt{I} + 2I \right) \exp(-2 \sqrt{I}) \quad (7)
\end{aligned}$$

donde:

- $\gamma_i$  = Coeficiente de actividad de la especie  $i$
- $A\theta$  = Constante de Debye-Hückel
- $Z_i$  = Carga eléctrica de la especie iónica  $i$
- $I$  = Fuerza iónica (gmol/Kg de  $H_2O$ )
- $m_j, m_k$  = Molalidad de la especie iónica  $i$  (gmol/Kg de  $H_2O$ )
- $B_{ij}^{(0)}, B_{ij}^{(1)}, B_{ij}^{(1)}$  = Parámetros binarios del Método de Pitzer

haciendo las mismas consideraciones que se realizaron en el trabajo de T.J. Edwards, G. Maurer y J.M. Praustnitz, 1978.

Para interacciones molécula-molécula se tiene:

Para especies moleculares iguales se usó una ecuación en función de la temperatura para diferentes moléculas que se manejan en este trabajo:

$$B_{i-i}^{(0)} = E + F/T \quad (8)$$

en la Tabla (1) se dan los valores de las constantes de la ecuación anterior.

Para especies moleculares diferentes se propone la siguiente ecuación.

$$B_{ij}^{(0)} = \frac{1}{2} (B_{ii}^{(0)} + B_{jj}^{(0)}) \quad (9)$$

y el parámetro que representa las interacciones entre iones de carga diferente será determinado por:

$$B_{\pm}^{(0)} = B_{+}^{(0)} + B_{-}^{(0)} \quad (10)$$

los valores de estos se dan en la Tabla (2) despreciando la posible variación de estos con la temperatura, también se considera que las interacciones que hubiese entre iones del mismo signo valdrían cero.

El parámetro que representa las interacciones entre molécula-ión se sugiere sea calculado por dos contribuciones:

$$B_{\text{mole-i3n}} = B_{\text{mol3cula}} + B_{\text{i3n}} \quad (11)$$

algunos son funci3n de la temperatura. En la Tabla (3) se muestran algunos valores o ecuaciones determinados por T.J. Edwards, G. Maurer y J.M. Praustnitz, 1978.

El par3metro  $B_{\pm}^{(1)}$  se determina en base a  $B_{\pm}^{(0)}$  por la ecuaci3n:

$$B_{\pm}^{(1)} = 0.018 + 3.06 B_{\pm}^{(0)} \quad (12)$$

por regla general todas estas matrices son sim3tricas:  $i_j = j_i$ ; mole - i3n = i3n - mole, i3n 1 - i3n 2 = i3n 2 - i3n 1. Algunos valores del par3metro  $B_{\pm}^{(0)}$  se muestran en la Tabla 4.

Se puede ver que se requiere evaluar la constante de Henry en la ecuaci3n (5) que representa el equilibrio entre la fase vapor y la fase lquida para el componente  $i$ . Esta constante es independiente de la composici3n, es dependiente de la temperatura y en menor grado de la presi3n. La dependencia con la temperatura para los diferentes gases que se manejan es expresada por medio de una ecuaci3n semiemp3rica que

Tabla (1). Constante E y F para la interacción entre Moléculas  
Iguales.

	E(Kg/mol)	F(Kg/mol)*K
NH <sub>3</sub>	-0.026	12.26
CO <sub>2</sub>	0.4922	149.20
H <sub>2</sub> S	-0.2106	61.59
SO <sub>2</sub>	0.2275	0.0
HCN	-0.8919	, 278.86

Tabla (2). Parámetros de Interacción ión.

ION	$B_+^{(0)}$ , $B_-^{(0)}$	(Kg/mol)
$\text{NH}_4^+$	-0.028	
$\text{HCO}_3^-$	-0.049	
$\text{CO}_3^{=}$	-0.034	
$\text{HS}^-$	0.074	
$\text{S}^{=}$	0.007	
$\text{HSO}_3^-$	-0.035	
$\text{SO}_3^{=}$	-0.017	
$\text{CN}^-$	-0.025	
$\text{NH}_2\text{COO}^-$	0.078	
$\text{H}^+$	0.120	
$\text{OH}^-$	0.088	



Tabla (3). Valores estimados para los Parámetros de Interacción  
Molécula-Ión

Molécula-ión	$B_{m-ión}^{(0)}$	(Kg/mol)
$NH_3 - NH_4^+$		0.0
$NH_3 - HCO_3^-$	$0.135 - 1.165 \cdot 10^{-3} T + 2.05 \cdot 10^{-6} T^2$	
$NH_3 - CO_3^{=}$		0.06
$NH_3 - HS^-$	$0.16 - 1.24 \cdot 10^{-3} T + 2.20 \cdot 10^{-6} T^2$	
$NH_3 - S^{=}$		0.032
$NH_3 - HSO_3$		-0.038
$NH_3 - SO_3^-$		0.044
$NH_3 - CN^-$		-0.043
$NH_3 - NH_2COO^{=}$		0.0
$NH_3 - H^+$		0.015
$NH_3 - OH^-$	$0.227 - 1.47 \cdot 10^{-3} T + 2.6 \cdot 10^{-6} T^2$	
$CO_2 - NH_4^+$	$0.037 - 2.38 \cdot 10^{-4} T + 3.83 \cdot 10^{-6} T^2$	
$CO_2 - HS^-$		0.0
$CO_2 - S^{=}$		0.053
$CO_2 - HSO_3^-$		-0.03

Tabla (3). Valores estimados para los Parámetros de Interacción  
Molécula-Ión (Continuación).

Molécula-Ión	$B_{m-i\acute{o}n}^{(0)}$ (Kg/mol)
CO <sub>2</sub> - CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0
CO <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.068
CO <sub>2</sub> - CN <sup>-</sup>	-0.036
CO <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0.017
CO <sub>2</sub> - OH <sup>-</sup>	$0.26 - 1.62 \cdot 10^{-3} T + 2.89 \cdot 10^{-6} T^2$
CO <sub>2</sub> - H <sup>+</sup>	0.033
H <sub>2</sub> S - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$0.120 - 2.46 \cdot 10^{-4} T + 3.99 \cdot 10^{-6} T^2$
H <sub>2</sub> S - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.037
H <sub>2</sub> S - CO <sub>3</sub> <sup>-</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>-</sup>	0.051
H <sub>2</sub> S - CN <sup>-</sup>	-0.049
H <sub>2</sub> S - MH <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>	$0.26 - 1.72 \cdot 10^{-3} T + 3.07 \cdot 10^{-6} T^2$
H <sub>2</sub> S - HS <sup>-</sup>	0.0
H <sub>2</sub> S - S <sup>-</sup>	0.0
SO <sub>2</sub> - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.05

Tabla (4). Parámetros de Interacción Molécula-Ión.

Molécula-Ión	$B_{\pm}^{(0)}$ (Kg/mol)
SO <sub>2</sub> - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.86
SO <sub>2</sub> - CO <sub>3</sub> <sup>==</sup>	0.94
SO <sub>2</sub> - HS <sup>-</sup>	-0.58
SO <sub>2</sub> - S <sup>=</sup>	0.28
SO <sub>2</sub> - CN <sup>-</sup>	-1.06
SO <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	-0.79
SO <sub>2</sub> - H <sup>+</sup>	0.0
SO <sub>2</sub> - OH <sup>-</sup>	0.08
SO <sub>2</sub> - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0
SO <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> <sup>==</sup>	0.0

es manejada posteriormente.

La dependencia de la constante de Henry con la presión es expresada - por:

$$\ln \frac{H^P}{H^{(P_w^S)}} = \ln \frac{H^{(P_w^S)}}{H^{(P_w^S)}} + \frac{\bar{v}_a^{\infty} (P - P_w^S)}{RT} \quad (13)$$

donde:

- $\frac{H^P}{H^{(P_w^S)}}$  : la constante de Henry a la presión del sistema.
- $\frac{H^{(P_w^S)}}{H^{(P_w^S)}}$  : la constante de Henry evaluada a la presión de saturación (atm\*Kg/gmol).
- $\frac{\bar{v}_a^{\infty}}{a}$  : volumen molar parcial de soluto a dilución infinita (cc/gmol).
- T : temperatura absoluta del sistema (°K)
- R : constante universal de los gases (cc\*atm/°K\*gmol).

En seguida se explicará el método a usar para predecir el volumen molar parcial a dilución infinita.

S.W. BRELVI y J.P. O'CONNELL (1972) observaron que para todos los líquidos el producto de la compresibilidad del líquido con la temperatura podría ser expresado con un alto grado de exactitud como una simple función de la densidad.

$$\ln \left( 1 + \frac{1}{\rho kRT} \right) = -0.42704 (\bar{\rho} - 1) + 2.089 (\bar{\rho} - 1)^2 - 0.42367 (\bar{\rho} - 1)^3 \quad (14)$$

$\rho$  : densidad (gmol/cc).

$k$  : compresibilidad isotérmica de líquido ( $\text{atm}^{-1}$ )

$R$  : constante general de los gases ideales ( $\text{cc} \cdot \text{atm} / ^\circ\text{K} \cdot \text{gmol}$ ).

$T$  : temperatura absoluta ( $^\circ\text{K}$ )

$\bar{\rho}$  : densidad reducida (adim.)

Para un soluto (1) a dilución infinita en un solvente (2) y el volumen molar parcial de (1) en (2) está dado por la siguiente ecuación:

$$\left( \frac{\bar{v}_1^*}{k_2^* RT} \right) = 1 - C_{12}^* \quad (15)$$

$\bar{v}_1^*$  : volumen molar parcial del soluto ( $\text{cc/gmol}$ )

$C_{12}^*$  : parámetro que correlaciona las interacciones de corto alcance (adim.)

$k_2^\circ$  : compresibilidad isotérmica del solvente ( $\text{atm}^{-1}$ )

Los valores de  $C_{12}^\circ$  pueden ser calculados usando la ecuación (15) y los valores experimentales de volúmenes molares parciales para una amplia variedad de pares soluto (1)-solvente(2), los autores investigan la variación de  $C_{12}^\circ$  con la densidad reducida del solvente y se vió que era similar para todos los pares soluto (1)-solvente (2). Por lo tanto - fue posible que se hiciera una correlación generalizada consistente de dos factores, uno en función de la densidad reducida del solvente y el otro en función del tamaño molecular relativo del soluto solvente expresado por los volúmenes característicos.

$$\ln \left( C_{12}^\circ \left( \frac{v_2^*}{v_1^*} \right)^{0.62} \right) = - 2.4467 + 2.12074 \bar{\rho} \quad (16)$$

$$2.0 \leq \bar{\rho} \leq 2.785$$

$$= 3.02214 - 1.87085 \bar{\rho} + 0.719955 \bar{\rho}^2$$

$$2.785 \leq \bar{\rho} \leq 3.2 \quad (17)$$

donde:  $\bar{\rho} = \rho \cdot v_2^*$

$v_1^*$ ,  $v_2^*$  : volumen característico ( $\text{cm}^3$ )

la densidad del solvente puro por su volumen característico es usada en la ecuación (15), (16) y (17). Con las tres ecuaciones anteriores podemos evaluar los volúmenes molares parciales de los gases de nuestro interés.

Como se mencionó también se requiere la constante de Henry en función de la temperatura absoluta (atm\*kg/mol) que es calculada a partir de la siguiente expresión.

$$\ln H_a = D_1 + D_2/T + D_3 \ln T + D_4 T \quad (18)$$

Los valores de  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  y  $D_4$  se muestran en la Tabla 5, para los gases de nuestro interés.

Para predecir el equilibrio químico (ec(2)) se requiere de la constante de equilibrio de disociación  $\underline{K}$  en unidades de molalidad (moles de soluto por kilogramo de agua) en función de la temperatura, la cual está dada por:

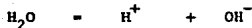
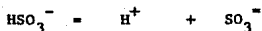
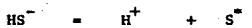
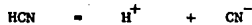
$$\ln \underline{K} = \frac{A}{T} + A_2 \ln T + A_3 T + A_4 \quad (19)$$

Tabla (5). Coeficientes para las constantes de Henry.

	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
NH <sub>3</sub>	160.559	-8621.06	-25.6767	0.035388
H <sub>2</sub> S	-403.658	7056.07	74.6926	-0.14529
CO <sub>2</sub>	1082.370	-34417.2	-182.28	0.25159
SO <sub>2</sub>	60.538	-5160.40	-7.61	0.0



los parámetros  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$  son dados en la Tabla 6 y fueron obtenidos en el trabajo realizado por D. Beautier, G. Maurer y J.M. Prausnitz en 1970 para las siguientes reacciones de interés.



Tabla(6). Efecto de la temperatura en la constante de disociación de electrolitos débiles en agua.

Electrolito	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
$NH_3$	-3335.7	1.4971	-0.0370566	2.76
$CO_2$	-12092.1	-36.7816	0.0	235.482
$HCO_3^-$	-12431.7	-35.4819	0.0	220.067
$H_2S$	-12995.4	-33.5471	0.0	218.590
$HS^-$	$K = 0.018 \text{ Kw}$			
$SO_2$	-637.396	0.0	-0.0151339	-1.96211
$HCN$	-9945.53	0.0	-0.0495786	26.9191
$H_2O$	-13445.9	-22.4773	0.0	140.932
$HSO_3^-$	$K = 1.02 * 10^{-2}$			

Otra propiedad requerida también en la ecuación (5) es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor, la cual depende de la Temperatura, Presión y Composición de la fase vapor. Para la predicción de esta propiedad el Método propuesto es el de Ryaji-Nakamura, - Gerrit J.F. Breedveld y John M. Praustnitz de 1976, ya que es aplicable a mezclas de gases que contienen componentes no polares y polares - en un rango amplio de temperatura y para presiones cercanas a las - 5000 psia.

La ecuación propuesta es la de Carnahan Starling (1972):

$$P = \frac{RT}{v} \left( \frac{1 + \xi + \xi^2 - \xi^3}{(1 - \xi)^3} - \right) \frac{a}{v(v+c)} \quad (20)$$

- P : Presión (atm.)  
v : Volumen molar (cm<sup>3</sup>/gmol)  
T : Temperatura absoluta (\*K)  
R : Constante Universal de los gases (cm<sup>3</sup>\*atm/gmol\*°K)  
ξ : Densidad reducida = b/4v (adim.)  
b : Parámetro que refleja el tamaño de centro de la molécula  
a : Parámetro de refleja la magnitud de las fuerzas de atracción  
c : Constante positiva independiente de la temperatura

estos parámetros dependen de la temperatura

$$a = \alpha + \beta/T \quad (21)$$

$$\log b = -\gamma - \delta/T \quad (22)$$

En la Tabla 7 se dan las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  para componentes puros. Se consideró que para mezclas la ecuación es la misma que para fluidos puros excepto que las constantes ahora dependen de la composición  $Y$ . El suscrito "M" significa mezcla, el suscrito "i" es un componente y las relaciones lineales propuestas son:

$$b_M = \sum_{i=1}^m Y_i b_i \quad (23)$$

$$c_M = \sum_{i=1}^m Y_i c_i \quad (24)$$

La dependencia de la composición de "a" es dada por la relación cuadrática:

$$a_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (Y_i Y_j a_{ij}) \quad (25)$$

Tabla (7). Parámetros para componentes puros. <sup>a</sup>

Gas	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta \cdot 10^4$
H <sub>2</sub>	0	0.2107	5.57	1.5853	1.335
Ar	0	1.3931	21.17	1.3169	2.201
N <sub>2</sub>	0	1.5324	8.56	1.2458	1.199
CO	0	1.3276	34.82	1.2709	0.808
CO <sub>2</sub>	0	3.1693	253.17	1.2340	0.467
CH <sub>4</sub>	0	2.4328	17.09	1.2146	1.089
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	4.7617	129.99	1.0774	0.696
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	4.9758	326.02	1.0208	1.307
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	7.2010	762.25	0.9294	0.792
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	7.6434	1023.4	0.8829	0.923
H <sub>2</sub> O	0.01	3.1307	1161.7	1.5589	0.593
NH <sub>3</sub>	0.01	2.6435	561.63	1.3884	1.470
H <sub>2</sub> S	0	3.6194	454.32	1.1823	1.699
SO <sub>2</sub>	0.017	2.8730	1815.4	1.1043	2.721

a. Unidades. c (lt/gmol),  $\alpha$  atm\*lt<sup>2</sup>/gmol<sup>2</sup>

$\beta$  (atm\*lt<sup>2</sup>/gmol<sup>2</sup>\*°K,  $\gamma$  adim,  $\delta$  1/°K

donde:

$$a_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij}/T \quad (26)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \alpha_{ij}^{(1)} \quad (27)$$

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \quad (28)$$

Las constante  $\alpha_{ij}$  y  $\beta_{ij}$  reflejan las fuerzas intermoleculares de atracción entre la molécula "i" y la molécula "j". Cuando "i" o "j" son no polares, solamente dos parámetros son necesarios ya que  $\alpha_{ij}^{(1)} = \beta_{ij}^{(1)} = 0$ . Para evaluar  $\alpha_{ij}^{(1)}$ ,  $\beta_{ij}^{(1)}$  y  $\beta_{ij}^{(0)}$  se propuso:

$$\alpha_{ij}^{(1)} = \left( \alpha_i^{(1)} \alpha_j^{(1)} \right)^{1/2} \quad (29)$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \left( \beta_i^{(1)} \beta_j^{(1)} \right)^{1/2} \quad (30)$$

$$\beta_{ij}^{(0)} = 1/2 \left( \beta_i^{(0)} + \beta_j^{(0)} \right) \quad (31)$$

Tabla (8). Contribuciones Polares y no Polares para Los Parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de cuatro gases polares <sup>a</sup>.

Gas	$\alpha_i$ (0)	$\alpha_i$ (1)	$\beta_i$ (0)	$\beta_i$ (1)
H <sub>2</sub> O	1.06	2.07	8.4	1153.3
NH <sub>3</sub>	1.83	0.81	13.3	584.3
H <sub>2</sub> S	2.52	1.10	16.6	437.7
SO <sub>2</sub>	2.86	0.01	21.9	1793.5

a Las mismas Unidades que en la Tabla (4).

Tabla (9). Parámetros de interacción  $\alpha_{12}^{(0)}$  para mezclas Polar-Polar.

Los números entre paréntesis son estimados <sup>a</sup>.

Mezclas	$\alpha_{12}^{(0)}$
H <sub>2</sub> O - NH <sub>3</sub>	(1.4)
H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> S	2.2
H <sub>2</sub> O - SO <sub>2</sub>	(1.7)
NH <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> S	(2.1)
NH <sub>3</sub> - SO <sub>2</sub>	(2.3)
H <sub>2</sub> S - SO <sub>2</sub>	(2.7)

a Las mismas Unidades que en la Tabla (4).



Tabla (9). Parámetros de Interacción  $\alpha_{12}^{(0)}$  para mezclas Polar-No Polar.  
 Los números entre paréntesis son estimados <sup>a</sup>.

No Polar	$\alpha_{12}^{(0)}$ Polar			
	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	(0.8)	0.80	(0.9)	(0.8)
Ar	1.86	(1.9)	(2.1)	(2.0)
N <sub>2</sub>	2.19	1.18	2.02	(2.0)
CO	(2.2)	(2.0)	(3.1)	(2.1)
CO <sub>2</sub>	4.36	(3.1)	2.8	(3.3)
CH <sub>4</sub>	2.89	2.76	3.09	(2.6)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.57	(3.4)	(3.9)	(3.8)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.54	(3.7)	3.9	(3.9)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6.00	(4.4)	(4.6)	(4.6)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.75	(4.5)	4.6	(4.7)

<sup>a</sup> Las mismas Unidades que en la Tabla (4).

Para propósitos de este trabajo se definió a un componente no polar - (debilmente polar) como uno cuyo momento dipolo es cero o menor de - 0.8 D. En la Tabla 8 se dan los valores de las constantes  $\alpha_i^{(0)}$ ,  $\alpha_i^{(1)}$ ,  $\beta_i^{(0)}$  y  $\beta_i^{(1)}$  para cuatro compuestos polares. En la Tabla 9 - se muestran los parámetros  $\alpha_{12}^{(0)}$  para mezclas binarias de componen - tes polares y mezclas que contienen un componente polar y un no po - lar.

$$\ln \phi_k = \frac{4\xi - 3\xi^2}{(1-\xi)^3} + \left(\frac{b_k}{b_m}\right) \left(\frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3}\right)$$

$$- \frac{2}{RTv} \left( \sum_{j=1}^m Y_i a_{kj} \right) \left( \sum_{n=1}^5 \frac{(-1)^n}{(n+1)} \left( \frac{C_M}{v} \right)^n + 1 \right)$$

$$+ \left( \frac{amCk}{RTv^2} \left( \sum_{n=1}^4 \frac{(-1)^n (n+1)}{(n+2)} \left( \frac{C_M}{v} \right)^n + \frac{1}{2} \right) - \ln Z \right) \quad (32)$$

$\phi_k = f_k / (Y_k P)$  : coeficiente de fugacidad del componente k en fase gas. (adim.)

- $\xi$  : Densidad Reducida. (adim.)  
 $b_k$  : Parámetro de la ecuación de estado del componente k (lt/gmol)  
 $R$  : Constante Universal de los Gases Ideales (lt\*atm/K\*gmol).  
 $T$  : Temperatura Absoluta (°K).  
 $v$  : Volumen (lt/gmol).  
 $Y_i$  : Fracción mol del gas.  
 $a_{k_j}$  : Parámetro de la ecuación de estado para mezcla  $k_j$ .  
 $C_M$  : Constante de la ecuación de estado para mezcla.  
 $Z$  : Factor de compresibilidad.

En la industria petroquímica y plantas industriales se manejan procesos físicos y químicos donde se requieren secciones de purificación de productos y algunas veces de materias primas para ésta casi siempre se encontrarán sistemas en equilibrio líquido vapor y la gran mayoría de las veces se tienen que tener los valores correspondientes de temperatura, presión y composición: en el punto en que aparece la primera gota del líquido (punto de rocío) o la primera burbuja de vapor (punto de burbuja) o habiendo fijado la temperatura y presión, las composiciones de la fase líquida y vapor (tanque flash) para poder realizar el diseño de los equipos utilizados en estas secciones una de las propiedades importantes a definir es la razón de vaporización en el equilibrio conocido como "k" de equilibrio.

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad (33)$$

$X_i$  = composición de la fase líquida.

$Y_i$  = composición de la fase vapor.

Tanque Isotérmico.

El equilibrio líquido-vapor existente entre el punto de burbuja y el punto de rocío para una mezcla está determinado por la temperatura y presión del sistema. Si se alimentan  $F$  moles al tanque con una composición molar  $Z_i$ , y entalpia  $H_F$  se obtendrán  $L$  moles de líquido cuya composición molar será  $X_i$  con entalpia es  $H_L$  y  $V$  moles de fase vapor con entalpia  $H_V$ , cuya fracción mol es  $Y_i$ ,

Los Balances de Materia y Energía:

$$\text{Global} \quad L + V = F \quad (34)$$

$$\text{Por componente:} \quad Z_i F = X_i L + Y_i V \quad (i=1, \dots, n) \quad (35)$$

$$\text{Energía} \quad H_F F + Q = H_V V + H_L L \quad (36)$$

despejando la cantidad de líquido de la ecuación (34) y sustituyéndola en la ecuación (35) se obtiene:

$$Z_i F = X_i(F-V) + Y_i V \quad (37)$$

si se sustituye el valor de  $X_i$ , obtenido de la constante de equilibrio

$K_i = Y_i/X_i$  se obtiene:

$$Y_i = \left( \frac{Z_i K_i}{1 + V/F (K_i - 1)} \right) \quad (i=1, \dots, n) \quad (38)$$

Se define a  $\beta = V/F$ , como la relación entre la cantidad de moles de va por generado y la cantidad de moles alimentadas, la ecuación (38) quedaría:

$$Y_i = \left( \frac{Z_i K_i}{1 + \beta (K_i - 1)} \right) \quad (i=1, \dots, n) \quad (39)$$

con la definición de la constante de equilibrio la composición del líquido sería:

$$X_i = \left( \frac{Z_i}{1 + \beta (K_i - 1)} \right) \quad (i=1, \dots, n) \quad (40)$$

la suma de composiciones en la fase vapor es igual a uno, al igual que las de la fase líquida  $\sum Y_i = 1, \sum X_i = 1$ . Para obtener los valores de  $X_i, Y_i$  de un sistema definimos la función  $F_x$  para la fase líquida como:

$$F_x = \sum_i X_i - 1 = 0 \quad (41)$$

y para la fase vapor  $F_y$ :

$$F_y = \sum_i Y_i - 1 = 0 \quad (42)$$

una función global  $F = F_x - F_y$ :

$$F = \sum_i \left( \frac{Z_i (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} \right) = 0 \quad (43)$$

teniendo esta función puede ser utilizado un Método iterativo como el de Newton-Raphson.

$$\beta_{j+1} = \beta_j - \frac{F}{\frac{dF}{d\beta}} \quad (44)$$

para encontrar el valor de  $\beta$  que satisface las condiciones de presión, temperatura y composición.

Uno de los casos particulares de un Flash Isotérmico es la determinación de la Presión de Burbuja en la cual se especifican las composiciones de la fase líquida ( $X_i$ ) y la Temperatura (T) para obtener la composición de la fase vapor ( $Y_i$ ) y la presión.

La función a converger será  $F_y$ :

$$F_y(P) = \sum K_i X_i - 1 = 0 \quad (45)$$

en este caso  $Z_i = X_i$  y  $V/F = 0$ . El nuevo valor de P de acuerdo al método de Newton-Raphson, será:

$$P_{j+1} = P_j - \frac{F_y(P)}{\sum \left( \frac{\partial K_i}{\partial P} \right) X_i} \quad (46)$$

En el segundo caso se conoce la fracción mol de la fase vapor ( $Y_i$ ) y la temperatura (T), se tiene que obtener la composición de la fase líquida ( $X_i$ ) y la presión (P). De la ecuación general  $Z_i = Y_i \cdot V/F = 1.0$ ; se tiene:

$$F_x(P) = \sum Y_i / K_i - 1 = 0 \quad (47)$$

el nuevo valor de P de acuerdo al Método de Newton-Raphson será:

$$P_{j+1} = P_j - \frac{F_x(P)}{\sum \left( \frac{\partial K_i}{\partial P} \right) \frac{Y_i}{K_i^2}} \quad (48)$$



### III. CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Para el diseño de equipos en donde coexisten la fase vapor y la fase líquida en equilibrio se requiere de la predicción de propiedades como la presión, temperatura o composiciones en un Flash, en el punto de burbuja o rocío de la mezcla. En este Capítulo se presenta la metodología para la realización de cálculos de los anteriores casos y en sistemas que contienen electrolitos débiles volátiles en fase acuosa es decir, se darán los diagramas de bloques del programa presentado en este trabajo, así como la descripción de cada una de las subrutinas que lo forman:

#### Programa Principal.

Realiza la inicialización de variables a utilizar posteriormente y hace el llamado de las subrutinas de acuerdo al cálculo ha realizar:

- a) Flash
- b) Presión de Burbuja
- c) Presión de Rocío

#### READIN.

Contiene los datos almacenados como son: el nombre de los electrolitos y los iones que generan y de los gases. El sistema contiene los siguientes compuestos e iones:

## Electrolitos e Iones

$\text{NH}_3$   
 $\text{NH}_4^+$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{HCO}_3^-$   
 $\text{CO}_3^{=}$   
 $\text{H}_2\text{S}$   
 $\text{HS}^-$   
 $\text{S}^{=}$   
 $\text{SO}_2$   
 $\text{HSO}_3^-$   
 $\text{SO}_3^{=}$   
 $\text{HCN}$   
 $\text{CN}^-$   
 $\text{NH}_2\text{COO}^-$   
 $\text{H}^+$   
 $\text{OH}^-$   
FENOL  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

## Gases

$\text{NH}_3$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{S}$   
 $\text{SO}_2$   
 $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{HCN}$   
 $\text{H}_2$   
Ar  
 $\text{N}_2$   
CO  
 $\text{CH}_4$   
 $\text{C}_2\text{H}_4$   
 $\text{C}_2\text{H}_6$   
 $\text{C}_3\text{H}_6$   
 $\text{C}_3\text{H}_8$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$   
COS

Lee las especificaciones del problema a tratar y asigna ciertos -  
valores a identificadores que se utilizarán en las subrutinas.

FLAGS.

Establece las restricciones que tiene el programa en cuanto a tem  
peratura.

PARAM.

Almacena y asigna todos los parámetros que son necesarios para -  
evaluar el coeficiente de actividad.

EWEQU.

Calcula y almacena el valor de las constantes de Equilibrio en -  
función de la temperatura.

DEWPT.

Da los valores de inicialización de la fase líquida para el cálcu  
lo de la presión de burbuja.

FLASH.

Ejecuta la inicialización para las composiciones de la fase líqui  
da y la vapor para cálculos de un Flash.

VALUE.

Evalúa las matrices para iterar con el método de Newton-Raphson.

MANTIV.

Realiza la inversión de las matrices y resuelve el sistema de -  
ecuaciones.

RHNRV.

Evalúa las constantes de Henry en función de la temperatura.

PVMOL.

Determina los volúmenes molares parciales de los gases en el agua a la temperatura del sistema.

FUGCO 1.

Evalúa los coeficientes de fugacidad de la fase gas.

DHPARA.

Subrutina que evalúa la constante de la ecuación de Debye-Hückel en función de la temperatura.

LIQFUG.

Evalua las fugacidades de la fase vapor de todos los gases incluyendo los inertes.

WRITIT.

Imprime los resultados obtenidos y los datos de la alimentación.

En la figura (1) y (2) se muestran los diagramas de Bloques General y Específico de este programa.

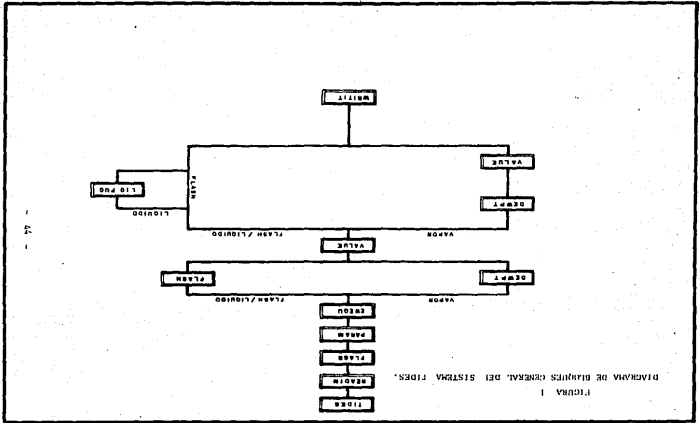


FIGURA 1  
 DIAGRAMA DE BIENFES GENERAL DEL SISTEMA FIBER.

FIGURA 1  
DIAGRAMA DE BLOQUES GENERAL DEL SISTEMA TIDES.

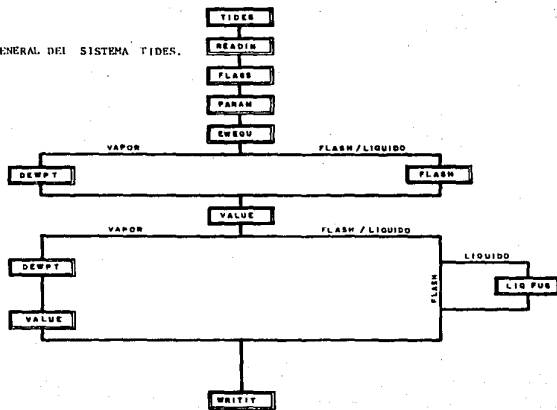
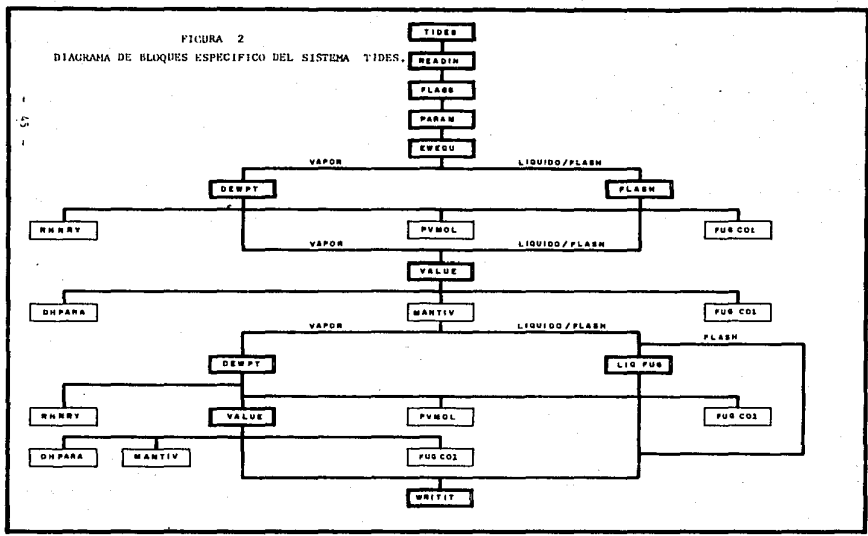


FIGURA 2  
 DIAGRAMA DE BLOQUES ESPECIFICO DEL SISTEMA TIDES.



#### IV. ANALISIS DE RESULTADOS

Los ejemplos realizados en este trabajo son: el cálculo de la Presión de Burbuja, Presión de Rocío y el líquido y vapor generado en el Flash. Además se probaron datos experimentales de sistemas binarios- y multicomponentes que incluyeran los compuestos manejados en este programa, evaluando para estos casos sus desviaciones relativas medidas.

El cálculo de la presión del Punto de Rocío, como se puede ver en la Tabla 10, la cual incluye la temperatura del sistema y las fracciones mol de la fase vapor constituida por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$ . Los resultados obtenidos es la concentración del líquido para este caso, así como la presión.

Para el caso de la determinación de la presión del Punto de Burbuja se alimentaron las concentraciones (moles de soluto/kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ) y la temperatura. Este líquido contiene una gran proporción del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La presión a la que se evapora esta mezcla es de 5.27 atm y se muestra también la presión parcial del vapor generado en la Tabla 11.

También se llevó a cabo un Flash isotérmico a una temperatura de 321.9°K



y una presión de 41.63 atm., a una mezcla líquida que está formada por  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  y  $H_2O$ . En la Tabla 12 se presenta la concentración y la presión parcial de la fase líquida y vapor respectivamente.

Para los tres cálculos anteriores se determinó que los resultados son congruentes con el trabajo de E.M. Pawlikowski 1983.

Una aplicación directa es el proceso de gasificación de carbón natural, el agua es usada para apagar el gas de un reactor empacado donde es procesado. Durante el proceso de apagado el agua absorbe cantidades significativas de  $NH_3$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ , antes de regresar el agua al tratamiento. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas: Un Flash isotérmico para eliminar el  $CO_2$  seguido por un lavador de  $NH_3$  y  $H_2S$ . La remoción de  $CO_2$  en el tanque Flash es del 60%.

- (a) Si la alimentación de  $NH_3$  al lavador es un líquido saturado a  $70^\circ C$ , determinar las condiciones de operación del tanque. Los datos se muestran en la Tabla 13.
- (b) Si en vez de retornar la corriente, de agua se recircula el producto del líquido del Flash al apagador. Cual es la cantidad de agua que se tiene que adicionar para reemplazar el agua perdida en fase vapor.

El tanque opera isotérmicamente, por lo tanto debemos de determinar la

presión de éste. Para el sistema TIDES se tiene que conocer la presión y temperatura, por lo que podemos especificar la presión y por ensayo - error obtener la presión requerida. Esta presión está en el rango de la presión del punto de burbuja, la cual se muestra en la Tabla 14 y la del punto de Rocío indicada en la Tabla 15 de la alimentación. Se realiza - ron dos predicciones más en este rango, uno a 0.85 atm (Tabla 16) y - otra a 0.55 atm (Tabla 17). Con la curva generada la presión propuesta es de 0.365 atm y se obtiene un 60% de vaporización del CO<sub>2</sub> (Tabla 18).- Se puede ver también que se tiene la razón de productos vapor-alimenta - ción, cuyo valor es de 0.010173.

Moles de Líquido.

$$0.98993 (55.8519) = 55.2894$$

Moles de Vapor.

$$55.8519 - 55.2894 = 0.5625$$

en la fase vapor la fracción mol de agua es de 0.8243, por lo tanto

$$0.8243 (0.5625) = 0.47 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

Tabla (10). Determinación de la Presión del Punto de Rocío.

INGENIERO PROFESIONAL  
D. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA TEMPERATURA = 434.90 KELVIN

COMPONENTE	FRACCION MOL DE VAPOR
CO2	.11439
H2S	.48901-002
NH3	.63732-003
HCN	.18061-003
SO2	.20735-004
H2O	.36306
H2	.13195
N2	.24923
CO	.11439
ARGON	.31162-002
CN4	.14452-001
C2H4	.36203-002

RESULTADOS FINALES

COMPONENTE	FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			CORR. POINT.
	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIV.	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD		
NH3	.13229-001	1.0021	.13174-001	.97361		1.0161
NH4+	.31904-001	.70369				
CO2	.16152-001	.99979	2.1925	.97278		1.0182
HC03-	.21834-002	.74397				
CO3-	.15974-006	.25837				
H2S	.26899-002	1.0013	.93726-001	.96294		1.0195
H3-	.75468-003	.73531				
S-	.90100-010	.25730				
SO2	.40784-004	.98811	.39837-003	.97284		1.0226
HSO3-	.34962-001	.69728				
SO3--	.69798-002	.23550				
HCN	.15451-002	.98932	.34617-002	1.0384		1.0000
CN-	.40721-004	.69931				
NH2COO-	.13212-005	.72498				
H+	.18285-005	.73309				
OH-	.31998-005	.72154				
H2	.45403-002	2.5291	1.0289	1.0140		547.74
N2	.52429-002	4.7769	1.0120	1.0195		488.27
CO	.28074-002	2.1925	1.0122	1.0199		762.17
ARGON	.65678-004	.59728-001	1.0101	1.0175		886.29
CN4	.39157-003	.27700	1.0019	1.0207		687.07
C2H4	.21110-003	.69398-001	.97558	1.0740		315.57
ACTIVIDAD DEL H2O		.99764			PRES.VAP H2O	6.7032
PRESION TOTAL			17.167			

CANTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3 DISOCIACION CO2 DISOCIACION DE HC03 DISOCIACION DE H2S DISOCIACION DE H2  
 .63756-005 .13523-006 .33927-010 .27624-206 .52746-013  
 DISOCIACION DE SO2 DISOCIACION H2SO3 DISOCIACION DE HCN DISOCIACION DE NH2COO DISOCIACION DE

.81273-003 .98040-007 .24969-007 .44377-001 .31013-011  
 DISOCIACION DEL FENOL .55602-009

Tabla (11). Cálculo de la Presión de Burbuja.

TESIS PROFESIONAL  
S. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA      TEMPERATURA =      347.15      KELVIN

COMPONENTE	CONCENTRACION ESTEREOMETRICA
CO2	.20600-002
NH3	.27095
MCM	.23400-003
H2S	.42700-003
SO2	.22636
H2	.98410-003
N2	.10865-002
CO	.74470-003
ARGON	.29400-004
CH4	.64200-004
C2H4	.47300-004

RESULTADOS FINALES

FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			
COMPONENTE	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIV.	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD	CORR. POINT.
NH3	.90519-003	.98370	.10019-003	.99360	.99465
NH4+	.27004	.56444			
CO2	.14947-002	.99493	.11767	.98938	.99397
HC03-	.56382-003	.69605			
CO3=	.12156-006	.13060			
H2S	.36711-003	1.0328	.80561-002	.98836	.99353
H3+	.79888-004	.67864			
S=	.78196-012	.12766			
SO2	.42612-004	.97228	.12613-003	.99251	.99251
HS03-	.18324	.55467			
SO3--	.43082-001	.12359			
MCM	.28241-003	.99966	.16341-003	1.0000	1.0000
CM-	.15947-005	.56216			
NH2COO-	.13600-005	.66245			
H+	.27918-005	.66759			
OH-	.16306-006	.62119			
H2	.38410-003	1.1728	1.0000	.99535	1323.6
N2	.10865-002	2.3332	.79965	.99352	2129.5
CO	.74470-003	1.1229	1.0000	.99340	1425.6
ARGON	.29400-004	.45330-001	.99205	.99421	1544.1
CH4	.64200-004	.77888-001	.99751	.99113	1200.4
C2H4	.47300-004	.19275-001	.99110	.99204	609.80
ACTIVIDAD DEL H2O		.99254			PRES. VAP. H2O      .30470
PRESION TOTAL			5.2661		

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION CO2	DISOCIACION DE HCO3	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS
.17464-004	.49738-006	.75701-017	.23297-006	.34459-014
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION HSO2	DISOCIACION DE MCM	DISOCIACION DE NH2CO	H2CO H2CO3 DISOCIACION DE
.46672-002	.98040-007	.39421-004	2.5597	.19061-012

DISOCIACION DEL FENOL      .38611-000

Tabla (12). Cálculo de una destilación instantánea.

TESIS PROFESIONAL  
A. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA                      TEMPERATURA =                      321.90                      KELVIN

COMPONENTE	MOLIS EN ALIMENTACION
NH3	40.010
H2S	26.670
SO2	30.000
H2O	300.000
H2	1572.6
CH4	303.67
C2H6	19.600
C3H8	12.900

RESULTADOS FINALES

FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			
COMPONENTE	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIVIDAD	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD	COEF. POINT.
NH3	.27544-001	1.2059	.16658-002	.93600	1.0469
NH4+	7.5092	.17692			
H2S	.67415-002	4.9579	.56540	.95716	1.0571
HS-	.52549-001	1.1256			
S=	.16179-006	.30811-003			
SO2	.26079-009	.44478	.20699-006	.98231	1.0665
HSO3-	.92353-001	.83519-001			
SO3--	1.6319	.30490-002			
H+	.16727-006	.63660			
OH-	.70215-006	.63333			
H2	.24234-001	33.734	1.0270	1.0496	1372.5
CH4	.59826-002	6.5138	.92701	1.0003	1012.7
C2H6	.41709-003	.42042	.93485	1.0211	671.50
C3H8	.18736-003	.27671	.84474	1.0941	1137.4
ACTIVIDAD DEL H2O	.95091			PRES. VAP. H2O	.11424

PRESION TOTAL                      41.632

RAZON DE VAPOR/ALIMENTACION                      .34545

CONTANTES DE EQUILIBRIO  
 DISOCIACION DE NH3                      DISOCIACION CO2                      DISOCIACION DE HCO3                      DISOCIACION DE H2S                      DISOCIACION DE HS  
 .18710-004                      .52044-006                      .00521-014                      .13911-006                      .00158-015  
 DISOCIACION DE SO2                      DISOCIACION HSO3-                      DISOCIACION DE HEN                      DISOCIACION DE NH2COH                      DISOCIACION CO  
 .72307-002                      .29340-007                      .21951-003                      3.3592                      .47949-011  
 DISOCIACION DEL FENOL                      .22431-009

Tabla 13.  
Composición de la Alimentación  
al Tanque Flash

Soluto	Concentración (Mol/Kg de H <sub>2</sub> O)
NH <sub>3</sub>	0.150
H <sub>2</sub> S	0.00929
CO <sub>2</sub>	0.1426

Tabla 13.  
Composición de la Alimentación  
al Tanque Flash

Soluto	Concentración (Mol/Kg de H <sub>2</sub> O)
NH <sub>3</sub>	0.150
H <sub>2</sub> S	0.00929
CO <sub>2</sub>	0.1426

Tabla (14). Presión del Punto de Burbuja de la Mezcla.

TESIS PROFESIONAL  
B. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA      TEMPERATURA =.      343.15      KELVIN

COMPONENTE	CONCENTRACION ESTEQUEOMETRICA
CO2	.14267
NH3	.15000
H2S	.92900-002

RESULTADOS FINALES

COMPONENTE	FASE LIQUIDA		FASE VAPOR		
	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIVI	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD	CORR. POINT.
NH3	.10797-001	1.0046	.10613-002	.99570	.99874
NH4+	.13545	.74714			
CO2	.15139-001	.99924	1.1101	.99532	.99853
HCO3-	.12332	.74921			
CO3=	.38400-003	.21892			
H2S	.16900-002	1.0114	.36174-001	.79445	.99248
HS-	.76000-002	.73396			
S=	.89720-009	.21647			
NH2COO-	.37544-002	.73244			
H+	.11297-006	.73128			
OH-	.27244-003	.69666			
ACTIVIDAD DEL H2O		.99501	PRES. VAP H2O		.34716
PRESION TOTAL			1.4558		

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION CO2	DISOCIACION DE HCO3	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS
.17797-004	.50755-006	.75231-013	.26992-006	.79467-014
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION HS03	DISOCIACION DE HCN	DISOCIACION DE NH2COO	DISOCIACION DE H+
.10023-002	.98040-007	.51884-008	2.7302	.15772-012
DISOCIACION DEL FeNO	.35982-009			



Tabla (15). Presión del Punto de Rocío de la Mezcla.

TESIS PROFESIONAL  
R. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA TEMPERATURA = 343.15 KELVIN

COMPONENTE	FRACCION MOL DE VAPOR
CO2	.25532-002
NH3	.26357-002
H2S	.16633-003
H2O	.99459

RESULTADOS FINALES

COMPONENTE	FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			CORA. POINT.
	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIVI	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD		
NH3	.85156-002	1.0002	.83004-003	.99900		1.0000
NH4+	.37229-002	.03909				
CO2	.10804-004	1.0003	.78909-003	.99946		1.0000
HCO3-	.21934-002	.93996				
CO3=	.75610-004	.77129				
H2S	.24427-005	1.0001	.51476-004	.99863		1.0000
HS-	.26401-003	.93872				
S=	.34398-009	.77116				
NH2COO-	.51009-004	.94017				
H+	.28341-008	.93872				
OH-	.62213-004	.93782				

ACTIVIDAD DEL H2O .99975

PRES. VAP H2O .99746

PRESION TOTAL .30906

CONTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION DE HCO3	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS
.17797-004	.50755-006	.75231-010	.26982-006
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION HSO3	DISOCIACION DE HCN	DISOCIACION DE NH2COO
.50028-002	.93040-007	.51384-008	2.7302
DISOCIACION DEL FENOL	.35782-009		.15772-012

Tabla (16). Cálculo de la destilación instantánea a 0.85 atm.

TESIS PROFESIONAL  
H. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA                      TEMPERATURA = 343.15    KELVIN

COMPONENTE	MOLES EN ALIMENTACION
CO2	.14260
NH3	.15000
H2S	.92900-002
H2O	55.550

RESULTADOS FINALES

COMPONENTE	FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			CORR. POINT.
	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIVI	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD		
NH3	.19112-001	1.0044	.18749-002	.99735		1.0006
NH4+	.12494	.75136				
CO2	.71199-002	1.0009	.52161	.99765		1.0007
HCO2-	.11007	.75469				
CO3=	.62656-003	.23015				
H2S	.90347-003	1.0112	.19277-001	.99657		1.0007
HS-	.76907-002	.73958				
S=	.16413-008	.22764				
NH2COO-	.59218-002	.73864				
H+	.38651-007	.73891				
OH-	.51433-005	.70429				
	ACTIVIDAD DEL H2O	.99536			PRES.VAP H2O	.30766
		PRESION TOTAL	.85000			
	RAZON DE VAPOR/ALIMENTACION	.55134-003				
CONTANTES DE EQUILIBRIO						
DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION CO2	DISOCIACION DE HCO3	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS		
.17777-004	.50755-006	.75231-010	.26922-006	.73443-014		
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION HSO3	DISOCIACION DE HCN	DISOCIACION DE NH2CO	DISOCIACION DE HS		
.50028-002	.93040-007	.51884-008	2.7307	.15772-012		
DISOCIACION DEL FENOL	.35982-009					

Tabla (17). Cálculo de la destilación instantánea a 0.55 atm.

TESIS PROFESIONAL  
J. C. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA · TEMPERATURA = 743.15 °K/LVIN

COMPONENTE	MOLES EN ALIMENTACION
CO2	.14260
NH3	.15000
H2S	.92900-002
H2O	55.553

RESULTADOS FINALES

FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			CORR. PUNTO
COMPONENTE	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIV.	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD	
NH3	.32159-001	1.0044	.31509-002	.99971	1.0003
NH4+	.10917	.75880			
CO2	.31468-002	1.0022	.23053	.99860	1.0002
HC03-	.91302-001	.76371			
CO3=	.93046-003	.24937			
H2S	.45213-003	1.0099	.96206-002	.99766	1.0003
HS-	.72370-002	.74891			
S=	.27484-003	.24695			
NH2COO-	.82787-002	.75001			
H+	.30305-007	.75011			
OH-	.96304-005	.71735			
ACTIVIDAD DEL H2O		.99573	PRES. VAP. H2O		.10756

PRESION TOTAL .55000

RAZON DE VAPOR/ALIMENTACION .16607-302

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION CO2	DISOCIACION DE HC03	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS
.17797-004	.50755-006	.75231-015	.26982-006	.22408-014
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION H2O3	DISOCIACION DE HCN	DISOCIACION DE NH2COO	DISOCIACION DE H2O
.59023-002	.95040-007	.51934-008	3.7302	.15772-012
DISOCIACION DEL FENOL	.35982-009			

Tabla (18). Cálculo de la Destilación instantánea a 0.365 atm.

TESIS PROFESIONAL  
D. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA · TEMPERATURA = 543.15 KELVIN

COMPONENTE	MOLES EN ALIMENTACION
CO2	.14260
NH3	.15000
H2S	.92900-002
H2O	55.350

RESULTADOS FINALES

FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			CORR. POINT.
COMPONENTE	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIV.	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD	
NH3	.61130-001	1.0039	.60018-002	.99350	1.0001
NH4+	.71327-071	.78399			
CO2	.68113-003	1.0034	.49913-001	.99925	1.0001
HC03-	.54270-001	.79144			
CO3*	.12813-002	.31335			
H2S	.12076-003	1.0060	.25572-002	.99839	1.0001
HS-	.52351-002	.77802			
S*	.46237-008	.31145			
NH2COO-	.92334-002	.78472			
H+	.10299-007	.73147			
OH-	.25801-004	.75687			

ACTIVIDAD DEL H2O .99651

PRES. VAP H2O .30740

PRESION TOTAL .36500

RAZON DE VAPOR/ALIMENTACION .10173-001

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION CO2	DISOCIACION DE HCO3	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS
.17797-004	.50755-006	.75231-010	.26792-006	.28456-014
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION HS03	DISOCIACION DE HCN	DISOCIACION DE NH2CO	H2ODISOCIACION DE
.10028-002	.98040-007	.51884-008	2.7302	.15772-017
DISOCIACION DEL FENOL	.35932-007			

Tabla (19). Presión en el Punto de Burbuja de la Mezcla.

TECNOLOGIA PROFESIONAL  
U. E. MARTINEZ

RESULTADOS DEL SISTEMA TIDES

ESPECIFICACIONES DE ENTRADA      TEMPERATURA =      293.15      KELVIN

COMPONENTE	CONCENTRACION ESTEQUIOMETRICA
CO2	.4000
H2S	1.2200
NH3	2.6200
CO	.16000-002
CH4	.30000-002

RESULTADOS FINALES

COMPONENTE	FASE LIQUIDA		FASE VAPOR			CORR. POINT.
	CONCENTRACION	COEF. DE ACTIVIDAD	PRESION PARCIAL	FUGACIDAD		
NH3	.97259	1.0145	.41782	.96001	.95395	
NH4+	1.4368	.52264				
CO2	.28357-001	1.0654	3.9306	.97196	.98191	
HCO3-	.20471	.57398				
CO3=	.63189-002	.15533-001				
H2S	.11121	1.1782	4.4047	.95448	.93062	
HS-	1.1088	.56773				
S=	.11327-004	.15002-001				
NH2COO-	.16061	.42682				
H+	.83219-007	.86934				
OH-	.19517-004	.47224				
CO	.16000-002	2.0557	1.0082	.98023	12.3.9	
CH4	.30000-002	3.3658	.99753	.97944	10.1.3	
ACTIVIDAD DEL H2O			.93392	PRES. VAP H2O		1.9506
PRESION TOTAL			16.133			

CONTANTES DE EQUILIBRIO

DISOCIACION DE NH3	DISOCIACION CO2	DISOCIACION DE HCO3	DISOCIACION DE H2S	DISOCIACION DE HS
.11777-004	.30127-006	.60438-010	.34753-006	.14512-013
DISOCIACION DE SO2	DISOCIACION H2O3	DISOCIACION DE HCN	DISOCIACION DE NH2COO	DISOCIACION DE HCO3
.13335-002	.99040-007	.17348-007	.55208	.10321-011
DISOCIACION DEL FENOL	.62595-009			

es la cantidad que se tiene que reemplazar de agua para la alimentación de este caso.

R.C. REID, J.M. PRAUSNITZ y B.E. POLING (1987), en su libro presentan la predicción de un sistema que contiene  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$  usando el sistema TIDES, los resultados se pueden ver en la Tabla 19, los cuales concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

Posteriormente el sistema se utiliza con diferentes datos experimentales de sistemas binarios, ternarios (multicomponentes). Para comparar los valores calculados con los experimentales se obtuvo para cada sistema la desviación relativa media absoluta en por ciento definida como:

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{cal}_j} - P_{\text{exp}_j}}{P_{\text{exp}_j}} \right| \quad (100.0) \quad (49)$$

$\sigma$  : desviación relativa media

$P$  : presión parcial del componente  $j$

$n$  : número total de datos experimentales

Sistema  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Los datos experimentales fueron obtenidos por Macriss en 1964 y Clif - ford - Hunter en 1973 a una temperatura de  $373.15^\circ\text{K}$  en un rango de pre

siones de 0.24 a 9.19 atm. La presión parcial del amoniaco se calculó con una desviación media de 8.81, como se muestra en la figura (3), - la desviación de la curva calculada con respecto a los puntos experimentales es positiva, existe una buena predicción de este sistema en un rango de molalidad de 0.006 hasta 0.04, a mayores molalidades la desviación relativa porcentual es mayor del 20%.

#### Sistema $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Este sistema fue estudiado en 1925 por Sherwood y en 1934 por Johnstone y Prausnitz a una temperatura de  $323.15^\circ\text{K}$  en un rango de presiones parciales del  $\text{SO}_2$  de 0.0017 a 0.603 atm., la desviación media relativa fue de 26.18. Como se puede ver en la figura (4), los valores calculados tienen una desviación negativa con respecto a los valores experimentales, además la predicción es confiable a molalidades menores de 0.05, observándose un máximo en la desviación media de 50% a una molalidad de  $\text{SO}_2$  de 0.23.

#### Sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Los estudios realizados por Houghton, McLean y Ritchie en 1957 para el sistema  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  a  $323.15^\circ\text{K}$  y en un rango de presión parcial de  $\text{CO}_2$  - de 1.0 a 36.0 atm., se muestra en la figura (5) y se obtuvo una desviación media relativa de 5.77. Al igual que el sistema anterior el comportamiento de los datos calculados son respecto a los datos experimentales

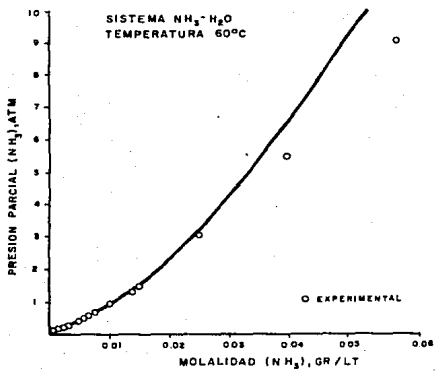


FIGURA 3.



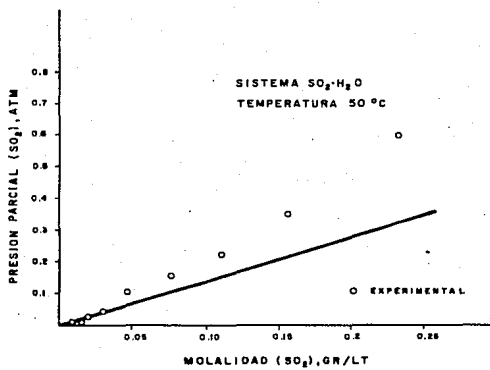


FIGURA 4.

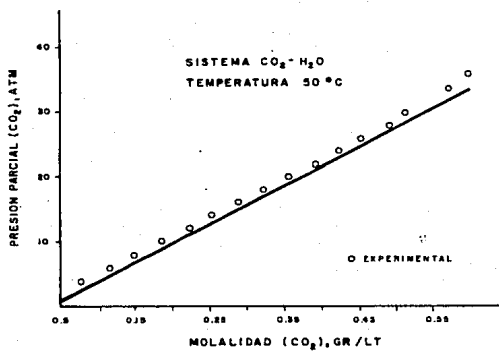


FIGURA 5.

tales, fue negativo, en este sistema existe una alta confiabilidad de predicción ya que los valores puntuales de desviaciones relativas oscilan entre 4.1 y 6.7% hasta molalidades de 0.6.

Sistema  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ .

El sistema constituido por  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  a  $353.15^\circ\text{K}$  fue analizado por el API en 1975, en un rango de relación de molalidades de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$  de 0.989 a 4.10, se obtuvo una desviación media para la presión parcial del  $\text{NH}_3$  de 14.68 y para el  $\text{H}_2\text{S}$  de 120.52 el comportamiento de este sistema se puede observar en la figura (6). Este mismo sistema fue estudiado a nivel experimental por Ginzburg en 1966 en un rango de temperaturas de  $330.75^\circ\text{K}$  a  $348.25^\circ\text{K}$ , en el cual se obtuvo una desviación media de 155.89 para la presión parcial del  $\text{H}_2\text{S}$  y 12.61 para la presión total. Su comportamiento se observa en la figura (7), el rango de relación de molalidades  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$  fue de 1.5 a 7.0. En los dos casos las desviaciones de los valores calculados con respecto a las experimentales son negativas. En este sistema se manejan molalidades para el  $\text{NH}_3$  desde 1.0 molal hasta 22.6 molal y para el  $\text{H}_2\text{S}$  desde 1.0 molal hasta 8 molal. La desviación relativa máxima tuvo un valor de 570%. En este sistema no se puede fijar un nivel de confiabilidad ya que hay variaciones muy grandes en la predicción aún a bajas relaciones  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ .

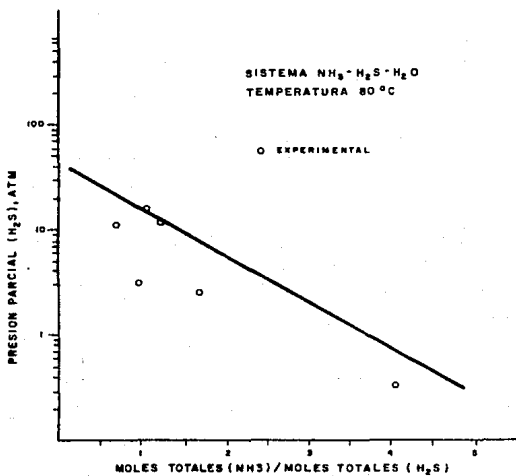


FIGURA 6.

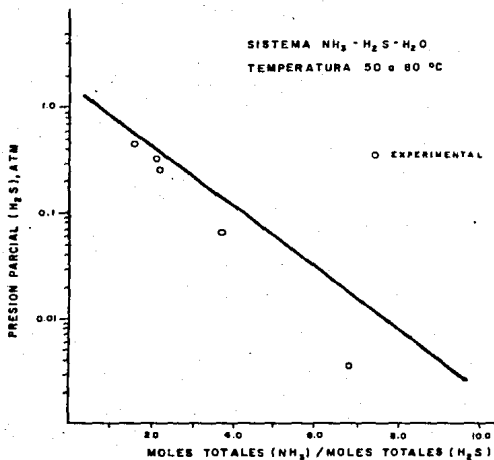


FIGURA 7.

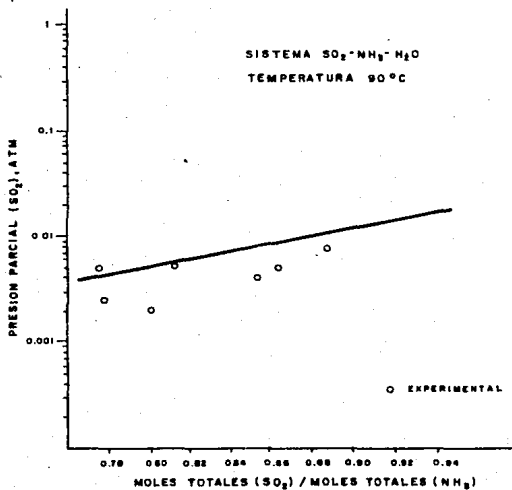


FIGURA 8.

Sistema  $\text{NH}_3 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

En 1963 T. Boublik realizó un estudio para la mezcla  $\text{NH}_3 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  a  $363.15^\circ\text{K}$  en un rango de relación de molalidades de  $\text{NH}_3/\text{SO}_2$  de 3.27 a 8.45. Los resultados obtenidos por el sistema TIDES para la presión parcial del  $\text{NH}_3$  y del  $\text{SO}_2$  muestran una desviación negativa con respecto a los datos experimentales, la desviación media para el  $\text{NH}_3$  fue de 84.98 y para el  $\text{SO}_2$  de 33.09. Como se puede observar en la figura (8). Se manejaron molalidades máximas para el  $\text{NH}_3$  de 8.45 y para el  $\text{SO}_2$  de 6.55, la desviación relativa máxima para la presión parcial del  $\text{NH}_3$  fue de 90% y para la del  $\text{SO}_2$  fue de 60%. En este sistema tampoco se puede hablar de un rango de confiabilidad ya que hay oscilación en las desviaciones en todo el rango de relación  $\text{SO}_2/\text{NH}_3$  manejada.

Sistema  $\text{CO}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

En 1960 E. Otsuka, S. Yoshimuri realizaron un estudio experimental del sistema  $\text{CO}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  a una temperatura de  $353.15^\circ\text{K}$  en un rango de relación de molalidades de 0.5 a 0.7, la desviación media obtenida para la presión parcial de  $\text{CO}_2$  es de 196.7 y para el  $\text{NH}_3$ , 53.7, también el comportamiento de los valores calculados fue negativo, ver figura (9). La desviación relativa porcentual máxima para el  $\text{CO}_2$  fue de 570% y para el  $\text{NH}_3$  de 80%, para este sistema se disponía de una molalidad máxima de  $\text{CO}_2$  de 5 y para el  $\text{NH}_3$  de 9.4. La desviación relativa porcentual aumenta conforme la relación  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  más grande.

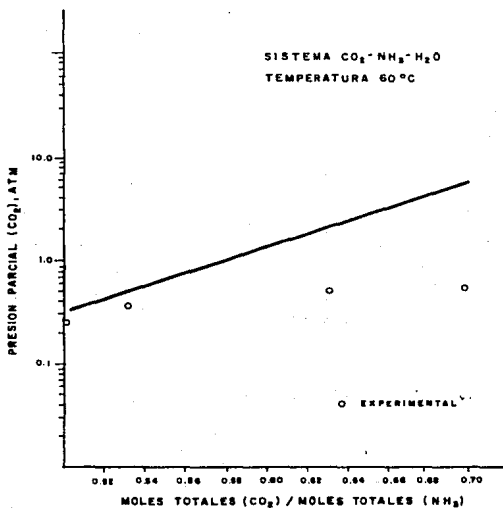


FIGURA 9.



Sistema  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ .

Badger y Silver en 1938 experimentaron con una mezcla multicomponente de  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  a  $293.15^\circ\text{K}$  a diferentes concentraciones de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , la predicción de sus presiones parciales se muestra en la Tabla 20, la desviación media relativa fue de 10.68 para el  $\text{NH}_3$ , 65.44 para el  $\text{CO}_2$  y para el  $\text{H}_2\text{S}$  de 43.04. También se realizaron cálculos a  $333.15^\circ\text{K}$  con una desviación media de 53.86 para el  $\text{NH}_3$ , 353.93 para el  $\text{CO}_2$  y 208.18 para el  $\text{H}_2\text{S}$ , en este caso la obtención de datos experimentales fue realizada por Mason y Kao en 1978 y se muestran en la Tabla 21. En las Tablas 22 y 23 se presentan datos de este sistema en un rango de temperaturas de  $323.15$  a  $393.15^\circ\text{K}$ , con desviaciones medias para el  $\text{NH}_3$  de 42.29, para el  $\text{CO}_2$  de 140.62 y para el  $\text{H}_2\text{S}$  de 185.61. El trabajo experimental fue realizado por Cordon y Wilson en 1978. Analizando las desviaciones medias para cada componente se puede ver que el compuesto con mayor desviación es de  $\text{CO}_2$ , después el  $\text{H}_2\text{S}$  y por último el  $\text{NH}_3$ , ya que la desviación relativa máxima del  $\text{CO}_2$  fue de 1039%, para el  $\text{H}_2\text{S}$  de 500% y para el  $\text{NH}_3$  de 90%. También se puede apreciar que en todos los datos experimentales disponibles la concentración de  $\text{NH}_3$  es muchas veces mayor a la del  $\text{CO}_2$  y la molalidad del  $\text{CO}_2$  en su mayoría mayor a la del  $\text{NH}_3$ . La máxima molalidad de  $\text{NH}_3$  que se encontró fue de 31, para el  $\text{CO}_2$  de 5.6 y para el  $\text{NH}_3$  de 7.635.

Tabla 20. Presiones Parciales en el Sistema

$\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  a  $293.15^\circ\text{K}$ <sup>a</sup>

Concentración			Presiones Parciales * 10 <sup>4</sup>					
NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>		CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S	
			EXP.	CALC.	EXP.	CALC.	EXP.	CALC.
1.231	0.424	0.196	54.08	47.26	19.08	29.63	42.24	61.10
1.236	0.507	0.201	38.42	34.72	46.05	62.85	67.37	94.79
1.450	0.517	0.407	31.84	34.31	48.68	82.01	165.26	244.25
1.076	0.515	0.046	35.79	32.94	48.03	56.94	-,-	18.97
1.439	0.665	0.396	20.26	18.35	172.37	284.52	354.87	494.55
1.132	0.681	0.100	17.76	15.97	159.87	269.27	69.61	108.92
1.234	0.694	0.199	17.24	15.31	172.37	324.47	146.58	253.28
1.238	0.712	0.203	17.11	14.02	250.00	380.40	200.70	287.12
1.234	0.725	0.199	11.71	13.14	269.10	424.36	298.70	302.22
1.235	0.771	0.200	11.84	10.35	384.21	633.24	360.30	398.68
1.126	0.794	0.095	9.34	8.80	462.50	737.03	160.53	204.66
1.122	0.815	0.091	-,-	7.77	563.68	890.53	-,-	224.27
1.129	0.825	0.098	-,-	-,-	593.42	981.39	-,-	-,-
1.222	0.840	0.091	7.24	6.66	-,-	1124.20	171.84	265.89
1.129	0.844	0.098	7.50	6.50	-,-	1172.40	222.50	295.88

<sup>a</sup> La concentración en (moles de soluto/Kg de H<sub>2</sub>O), presión parcial (atm).

Tabla 21. Presiones Parciales en el Sistema

$\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  a 333.15 °K<sup>a</sup>

$\text{NH}_3$	<u>Concentración</u>		<u>Presiones Parciales * 10<sup>4</sup></u>					
	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NH}_3$		$\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{S}$	
			EXP.	CALC.	EXP.	CALC.	EXP.	CALC.
2.076	1.516	0.064	193.82	75.22	9888.20	3097.20	416.32	1184.20
2.098	1.601	0.052	178.82	65.14	9711.80	40623.00	306.45	1141.20
1.954	1.471	0.040	150.53	68.66	9104.00	32626.00	300.00	775.16
2.160	1.581	0.050	180.26	77.36	9280.30	31831.00	295.13	924.35
1.795	1.022	--	289.50	80.30	2370.80	27241.00	--	--
2.043	1.050	--	169.20	192.03	8401.30	4099.7	--	--

<sup>a</sup> Las unidades de concentración (moles de soluto/Kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ) y presión parcial (atm).

Tabla 22. Presiones Parciales en el Sistema  
 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  a  $323.15^\circ\text{K}$  y  $353.15^\circ\text{K}^{\text{a}}$

<u>Concentración</u>			<u>Temperatura = 323.15°K</u>					
$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NH}_3$		$\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{S}$	
			EXP.	CALC.	EXP.	CALC.	EXP.	CALC.
7.355	2.305	3.633	40.130	16.24	315.66	2118.30	1489.74	10126.00
17.385	4.568	6.362	346.32	163.62	714.50	206.60	711.58	9106.80
1.565	0.057	0.178	647.40	62.35	3.026	0.28	11.58	3.58
			<u>Temperatura = 353.15°K</u>					
7.570	2.005	4.051	216.32	91.12	2122.37	5743.10	5210.80	26342.00
2.063	0.029	0.173	201.84	256.83	10.00	0.87	26.84	9.99
5.965	2.769	2.330	125.13	39.06	4544.21	24050.00	3401.31	21854.00
5.212	2.541	1.889	168.03	34.31	4550.92	21029.00	3312.89	14778.00
1.081	0.210	0.085	134.74	91.14	861.84	44.23	24.211	190.89
0.561	0.476	0.096	--	5.19	3206.05	5726.50	323.82	495.92
0.780	0.142	0.518	10.26	17.77	456.45	532.92	775.53	1059.60
0.599	0.396	0.051	38.82	13.15	596.58	1544.60	62.63	101.21
3.088	1.141	1.281	134.74	40.53	1299.34	3982.30	1782.24	3813.20
30.589	5.550	7.635	2863.95	3251.30	197.24	79.12	1115.66	6703.40

<sup>a</sup> Las unidades de concentración (moles de soluto / Kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ), presión parcial (atm).

Tabla 23. Presiones Parciales en el sistema  
 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  a  $383.15^\circ\text{K}$  y  $393.15^\circ\text{K}^a$

<u>Concentración</u>			<u>Temperatura = 383.15°K</u>					
$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$		Presiones Parciales * $10^3$			
			EXP.	CALC.	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	EXP.	CALC.
2.383	0.847	1.297	376.18	126.21	7863.82	16129.0	6074.74	9399.10
0.573	0.562	0.119	20.40	24.49	12033.80	21007.0	1054.34	1195.00
0.609	0.073	0.169	131.97	113.91	222.50	319.39	226.58	239.75
7.578	3.353	1.711	464.61	343.35	13210.70	17680.0	5823.03	10278.00
3.099	1.835	0.920	741.45	130.19	13142.63	38968.0	9482.90	8259.1
			<u>Temperatura = 393.15°K</u>					
2.259	0.099	0.174	965.92	800.62	136.05	110.68	88.42	79.82
0.264	0.236	0.140	25.13	17.31	9027.11	13027.0	2136.05	1827.8
0.892	0.446	0.320	123.16	97.23	7394.47	11966.0	1952.37	2124.40
0.106	0.011	0.022	21.45	30.07	76.71	101.9	29.47	46.81
0.084	0.028	0.084	61.32	6.58	990.50	1487.6	740.79	1044.2

<sup>a</sup> Las unidades de concentración (moles de soluto/Kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ), presión parcial (atm).

## CONCLUSIONES

Los objetivos se cumplieron ya que:

- Se realizó la predicción de equilibrios líquido-vapor de soluciones acuosas que contienen electrolitos débiles volátiles.
- Adaptación del sistema TIDES.
- Se determinó mediante el sistema TIDES:
  - a) La presión de Burbuja de un líquido conociendo la temperatura y composición del líquido.
  - b) La presión de Rocío de un vapor conociendo la temperatura y composición del vapor.
  - c) La composición del líquido y el vapor generado de un Tanque Flash cuando se conoce la Temperatura, Presión y Composición del líquido alimentado.
- Se analizaron los resultados obtenidos para los ejemplos presentados por Pawlikowki y se utilizó el Sistema TIDES para predecir sistemas con datos experimentales disponibles.

Las conclusiones generadas en este trabajo para el cálculo del equili-

brío líquido-vapor en soluciones acuosas multisoluto con electrolitos débiles volátiles y otros gases, realizada en amplios rangos de temperaturas y concentraciones son:

- El Método utilizado para predecir el comportamiento de los solutos volátiles (Pitzer, 1982) aplica a electrolitos fuertes, en donde - por su alta disociación no se considera la existencia de moléculas neutras solo de iones. Este trabajo maneja electrolitos débiles - por lo tanto se tienen moléculas neutras en el sistema, el efecto de estas solo se consideró dependiente de la temperatura, además - que se realizaron una serie de simplificaciones como son las siguientes:

- \* Se despreció el parámetro de interacción ternario entre iones.
- \* En algunos casos se desprecia la variación de los parámetros binarios con la temperatura, siendo que Pitzer publicó sus funcionalidades.
- \* No se toma en cuenta la variación de los parámetros binarios - con la concentración de soluto; Pitzer presenta que sí existe una dependencia.

- Por otra parte se puede ver que el límite de temperaturas son función de los alcances de las correlaciones de la constante de equilibrio químico ( $K$ ) y de la constante de Henry, que es de aproximadamente 170°C.

- Con referencia a la presión, la restricción la da el método de Nakamura para la predicción de coeficientes de fugacidad la cual es de 300 atm.

- Las mezclas que puede manejar el sistema TIDES contienen  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ , hidrocarburos ligeros, fenol,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ . Como se comenta las aguas de deshecho de una refinería petroquímica contienen este tipo de compuestos, en equipos como los lavadores de agua, los cuales operan entre 30 y 40°C y en casos muy extremos la temperatura máxima llega a ser de 150°C. El sistema TIDES sirve para predecir los equilibrios líquido-vapor necesarios en este rango de temperaturas.

- Las desviaciones relativas medias porcentuales por tipo de sistema para los experimentales elegidos presentaron los siguientes valores:

Sistema Binario	13.6
Sistema Ternario	106.16
Sistema Cuaternario	122.63

los cuales fueron obtenidos de la suma de desviaciones relativas de los sistemas disponibles entre el número de sistemas, como un indicador de que tan buena es la predicción del sistema TIDES.



Como lo denotan los valores conforme aumenta el número de componentes es más difícil predecir el comportamiento de un sistema. En cuanto al componente que genera una mayor desviación relativa media se concluyó que: para sistemas binarios el  $\text{SO}_2$  es el compuesto que da más problemas aún a presiones tan bajas como 1 atm. Los tres sistemas ternarios contienen en común además, de agua,  $\text{NH}_3$  y el compuesto que presentó mayor desviación aún a muy bajas presiones fue el  $\text{CO}_2$ . El sistema cuaternario que se estudió es un amplio rango de temperaturas y presiones se obtiene que el  $\text{CO}_2$  es el compuesto que genera mayor problema en la predicción.

El porque de las desviaciones medias relativas tan grandes se debe a las simplificaciones realizadas por Pawlikowski, más que nada al aumentar el número de componentes, existirá un mayor número de moléculas neutras que interactúan y también existirá una relación mayor entre pares de iones y ternas de iones, de los diferentes compuestos. Al utilizar este sistema con datos experimentales que caen dentro del rango de aplicación de temperaturas y presiones se comprobó que es válido solo a muy bajas concentraciones, y la falta de una mayor disponibilidad de datos experimentales impidió comprobar más su rango de validez. El comportamiento global de predicción del sistema con respecto a los datos experimentales es de sobrepredicción en las presiones parciales de los componentes, esto es que hay una mayor cantidad de componente en fase vapor que en líquido, por lo tanto el electrolito no se está disociando hasta el grado en que debiera.

Una posible ampliación a este trabajo será el lograr predecir propiedades térmicas tales como la entalpia, capacidad calorífica que se utilizan en el diseño de equipos como cambiadores de calor, bombas y compresores a partir de las relaciones termodinámicas que existen entre el coeficiente de actividad y propiedades como la entalpia y el volumen.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

BIBLIOGRAFIA

1. API Data 1975.
2. F.X. Ball, W. Furst y H. Renon.  
"An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Model of Chen. (1982) and Pitzer (1973)"  
AIChE Journal, Vol. 31 No. 3, Págs. 392, 1985.
3. D. Beutier y H. Renon.  
"Reprensation of  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  Vapor-Liquid Equilibria".  
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 17, No. 3, 1978.
4. T. Boublik, K. Dvorak, E. Halá y V. Schaver.  
Collect. Czech. Chem. Commun, Vol. 28,  
pág. 1971, 1963.
5. S.W. Brelvi y J.P. O'Connell.  
"Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids".  
AIChE Journal, Vol. 18, No. 6, págs. 1239, 1972.
6. L.A. Bromley.  
"Thermodynamic properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions".  
AIChE Journal, Vol. 19, No. 2, págs. 313, 1973.

7. Ch. Chen, H.I. Britt, J.I. Boston y L.B. Evans  
"Local Composition Model for Excess Gibbs  
Energy of Electrolytes Systems".  
AIChE Journal, Vol. 28, No. 4, pág. 588, 1982.
8. I.L. Clifford y E. Hunter.  
"The System Ammonia-Water at Temperature  
Up to 150° and at pressure up to twenty atmospheres".  
J. Phys. Chem., Vol. 37, pág. 101, 1973.
9. J.L. Cruz y H. Renon.  
"A New Thermodynamics Representation of Binary  
Electrolyte Solutions non ideality in the whole  
Range of Concentrations".  
AIChE Journal, Vol. 24, No. 5, pág. 817, 1978.
10. T.J. Edwards, G. Maurer, J. Newman y J.M. Prausnitz  
"Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent aqueous  
Solutions of Volatile Weak Electrolytes".  
AIChE Journal, Vol. 24, pág. 966, 1978.
11. T.J. Edwards, J. Newman y J.M. Prausnitz  
"Thermodynamics of aqueous Solutions containing  
Volatile Weak Electrolytes".  
AIChE Journal, Vol. 21, No. 2, pág. 248, 1975.
12. D.M. Ginzburg, M.S. Pikulina y V.P. Litvin.  
Zh. Prikl. Khim., Vol. 38, No. 9, pág. 2371, 1966.

13. G. Houghton, A.M. Mclean y P.D. Ritchie.  
"Compressibility, fugacity and Water-Solubility  
of carbon dioxide in the region 0.36 atm.  
and 0-100°C".  
Chem. E. Sci., Vol. 6, pág. 132, 1957.
14. H.G. Johnstone y P.W. Leppia.  
"The Solubility of sulfuric dioxide at low  
partial pressures. The orinization constant  
and heat of ionization of sulfurous acid".  
J.A.C.S., Vol. 56, pág. 2233, 1934.
15. R.A. Macriss, B.E. Eakin, R.T. Ellington y J. Huebler.  
"Physical and Thermodynamic properties of  
ammonia-water by mixtures".  
Inst. Gas Tech. Res. Bull., Vol. 34, 1964.
16. H.P. Meissner y J.W. Tester.  
"Activity Coefficients of Strong Electrolytes in  
Aqueous Solutions".  
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 11, pág. 128, 1972.
17. H.P. Meissner y C.L. Kusik.  
"Activity Coefficients of Strong Electrolytes in  
Multicomponent Aqueous Solutions".  
AIChE J., Vol. 18, pág. 294, 1972.
18. R. Nakamura, G.J.F. Breedveld y J.M. Prausnitz.  
"Thermodynamics Properties of Gas Mixtures  
Containing Common polar and nonpolar Components".  
Ing. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 15, No. 4, 1976.

19. E. Otsuka, S. Yoshimuri, M. Yakabe y S. Inove  
Equilibrium of the  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  System".  
Kogyu. Kagaku, Zasshi, Vol. 62, pág. 1214, 1960.
20. E.M. Pawlikowski, E.G. Azevedo y J.M. Prausnitz.  
"Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Mixtures  
of Weak, Volatile Electrolytes and other Gases".  
Información Personal, Ing. Celestino Montiel Maldonado.
21. K.S. Pitzer.  
"Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical  
Basis and General Equations".  
J. Phys. Chem., Vol. 77, pág. 268, 1973.
22. K.S. Pitzer y G. Mayorga.  
"Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity  
and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes  
with One or Both Ions Univalent".  
J. Phys. Chem., Vol. 77, pág. 2300, 1973.
23. K.S. Pitzer y G. Mayorga.  
"Thermodynamics of Electrolytes. III.  
Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes".  
J. Sol. Chem., Vol. 3, pág. 539, 1974.
24. K.S. Pitzer y J.J. Kim.  
"Thermodynamics of Electrolytes. IV.  
Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes".  
J.A.C.S., Vol. 96, pág. 5701, 1974.

25. R.C. Reid, J.M. Prausnitz y B.E. Poling  
"The Properties of Gases and Liquids".  
Mc Graw-Hill, pág. 375, 4<sup>a</sup> Edición, 1987.
26. T.K. Sherwood.  
"Solubilities of sulfur dioxide and  
ammonia in water".  
I. & E.C., Vol. 17, No. 7, pág. 745, 1925.

## APENDICE

### Cantidad Molar Parcial.

Es el incremento en alguna propiedad termodinámica extensiva de un sistema a presión y temperatura constante cuando 1 mol de componente  $Y_i$  es adicionada en una cantidad infinita al sistema, el potencial químico de un componente  $Y_i$  es la energía de Gibbs molar parcial del componente  $Y_i$ .

### Coeficiente de Actividad.

Es la razón de la actividad con la concentración de un componente  $Y_i$  en una mezcla o solución, el coeficiente de actividad representa una medida de la desviación de la conducta ideal de una solución.

### Coeficiente de Actividad Media.

Es una medida del cambio de energía de Gibbs cuando un electrolito es transferido de un solvente a otro solvente a dilución infinita.

### Formación de Iones (rompimiento).

Iones que por un proceso de solvatación incrementa (decrementa) la -



estructura de un solvente puro.

Fuerza Electromotriz.

Es la diferencia de potencial de los electrodos de una celda galvánica cuando pasa corriente eléctrica a través de la celda.

Ionófero.

Es un compuesto electrolítico que en estado puro existe como un cristal iónico y forma iones en solución por descomposición de los iones antes formados.

Ionógeno.

Es un compuesto electrolítico que en estado puro existe como una molécula neutral y los iones se forman en solución por una reacción química con moléculas de solvente.

Mezcla o Solución Ideal.

Una mezcla o solución ideal no presenta ningún cambio en volumen, entalpía y capacidad calorífica, cuando la mezcla o solución es hecha de componentes inicialmente separados.

### Presión Osmótica.

La presión adicional aplicada a una solución para mantener el equilibrio con un solvente puro que esté en contacto con la solución a través de una membrana permeable solamente para moléculas de solvente.

### Propiedad en Exceso.

Es la diferencia entre la propiedad experimental y el valor hipotético calculado para una mezcla o solución ideal a la misma temperatura, presión y composición.

### Potencial Químico.

Es el contenido de energía de Gibbs de un componente  $Y_i$  de una mezcla o solución. Es el cambio en la energía de Gibbs total de un sistema a temperatura y presión constantes cuando 1 mol de componente  $Y_i$  se adiciona en una cantidad infinita a un sistema.

### Solvatación.

Es el proceso de carga de iones de un electrolito posterior a la dissociación completa en el vacío a iones en solución rodeados de moléculas de solvente orientadas.

Solvente Aprótico.

Es un solvente incapaz de actuar como donador de protones, un solvente aprótico puede actuar como un donador de electrones o aceptor. - (Acido-Base de Lewis).

Solvente prótico.

Estos solventes son capaces de reaccionar como donadores o aceptores de protones (Acido-Base de Brönsted).

Las soluciones electrolíticas son soluciones de componentes electrolíticos en solventes puros o mezclas de tal forma que las soluciones pueden llegar a ser conductores de electricidad en la cual la corriente es llevada por el movimiento de iones. Estos exhiben propiedades específicas debido a una disociación más o menos completa de los solutos en iones. Las soluciones electrolíticas acuosas se encuentran en numerosos procesos biológicos, bioquímicos, geológicos y técnicos. Las soluciones electrolíticas no acuosas son estudiadas intensivamente con respecto a sus propiedades para su aplicación a nuevas tecnologías tales como: baterías de alta energía, electro-deposición, síntesis electro-orgánicas.

## Clasificación de Electrolitos.

Los electrolitos pueden ser clasificados en dos categorías: ionófe -  
ros y ionógenos, independientemente de su estequiometría. La este -  
quiometría nos sirve para hacer arreglos formales en clases de acuer -  
do a la valencia de sus cationes o aniones. Un electrolito del tipo  
 $C_{\nu+}^{Z+} A_{\nu-}^{Z-}$  compuesto de un catión  $C_{\nu+}^{Z+}$  con valencia  $Z+$  y un anión -  
 $A_{\nu-}^{Z-}$  con valencia  $Z-$  es referida como un electrolito binario -  
( $Z+ : Z-$ ) por ejemplo,  $HCl$  (1:1),  $CdCl_2$  (2:1) y  $CdSO_4$  (2:2). Los -  
electrolitos binarios contienen solamente un tipo de catión y anión -  
la correspondencia con los ternarios ( $NaHSO_4$ ) o compuestos electrolít -  
ticos más complejos cumpliéndose la neutralidad  $\sum \nu_i Z_i = 0$ .

### 1. Ionóferos.

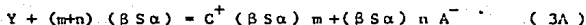
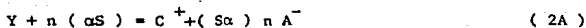
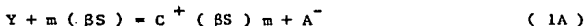
Los ionóferos son sustancias que existen como cristales iónicos  
en estado puro como los haluros de alkali metales. Cuando se -  
disuelven en un solvente, los ionóferos están al principio to -  
talmente disociados en la solución y sus iones son solvatados. -  
Sin embargo, la asociación de pares de iones y agregados de -  
iones mayores con y sin la inclusión de moléculas de solvente -  
puede ocurrir en algunos solventes dependiendo de la concentra -  
ción de electrolito y de la permitividad del solvente.

## 2. Ionógenos.

Los ionógenos tales como minerales o ácidos carboxílicos forman-  
iones solamente por una reacción química con moléculas de solvent  
te. La solución de ácido perclórico en ácido acético glacial -  
necesita de un mecanismo de dos etapas para formación de ionóge-  
nos. El proceso de ionización seguida de un proceso de disocia-  
ción.

### Clasificación de Solventes.

Para clasificar un solvente se toman en cuenta dos aspectos: propiedad  
des volumétricas y si se tiene la capacidad de donador o aceptor de -  
protones o electrones. Un solvente puede actuar como un centro básic-  
co (aceptor  $\beta S$ ), un centro ácido (donador  $\alpha S$ ), o como ambos ( $\alpha S \beta$ ). -  
La solvatación de un electrolito  $Y = C^+ A^-$  ocurrirá de la siguiente -  
manera:



La estabilización de cationes y/o aniones por las moléculas de solvente (solvatación) es importante para entender las propiedades de soluciones electrolíticas. El número promedio de partículas solvatadas,  $n$  o  $m$  en las ecuaciones (1A), (2A) ó (3A) depende de la naturaleza del solvente y del soluto.

Varios intentos se han realizado para clasificar los solventes de acuerdo a sus propiedades ácido-base, los cuales pueden ser usados como una medida de su capacidad de interactuar con otras especies. Cuatro grupos de solventes se generaron en base a las propiedades de donador o aceptor.

1. Solvente prótico (agua, alcoholes, amidas, ácidos carboxílicos).
2. Solventes apróticos (amidas apróticas, nitrilos y cetonas).
3. Solventes donadores de electrones con baja permitividad (éteres).
4. Solventes inertes (hidrocarburos, hidrocarburos clorados).

#### Termodinámica de Soluciones Electrolíticas.

##### A. Fundamentales.

Las soluciones electrolíticas son un sistema de una sola fase con  $k$  componentes. La energía interna ( $U$ ) de tales sistemas es expresada-

como una función de variables extensivas como la entropía (S), volumen (V) y cantidad de sustancias del componente  $Y_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, k$ ) - ( $n_i$ ) se generan las siguientes relaciones:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) \quad (4A)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) \quad (5A)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) \quad (6A)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) \quad (7A)$$

$$0 = -SdT + VdP - \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i) \quad (8A)$$

donde la temperatura (T), presión (P) y potencial químico ( $i=1, 2, \dots, k$ ) - ( $\mu_i$ ) son variables intensivas del sistema las cuales pueden ser combinadas para obtener variables extensivas. La ecuación (8A) es la ecuación de Gibbs-Duhem, (H) es la entalpía, (A) la energía de Helmholtz, (G) es la energía de Gibbs.

Para el uso en cálculos termodinámicos del potencial químico a tempe-

ratura y presión constante,  $\mu_i$  ( $\partial G / \partial n_i$ ) P, T,  $n_j \neq n_i$  es dividida -  
 en dos partes:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^\ominus(P, T) + RT \ln (a_i/a_i^\ominus) \quad (9A)$$

$\mu^\ominus$  es el potencial de referencia a (P, T) y  $a_i^\ominus$  es la actividad de referencia. Los estados de referencia más usados para soluciones son: -  
 para el solvente puro  $\mu_s^\ominus(P, T) = \mu_s^*$  y para el soluto Y el estado es-  
 a dilución infinita  $\mu_y^\ominus(P, T) = \mu_y^\infty(P, T)$ .

La fracción mol del solvente  $X_s$  es igual a la unidad para los dos es-  
 tados.

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^\ominus(P, T) + RT \ln (x_i f_i) \quad (10A)$$

$$i = S \text{ o } Y$$

$$\ominus = * \text{ o } \infty$$

$$\mu_i^\ominus(P, T) = \lim_{X_s \rightarrow 1} (\mu_i(P, T) - RT \ln X_i) \quad (11A)$$

$$\lim_{X_s \rightarrow 1} f_i = 1.0$$



La fracción mol  $X_i$  del solvente se define como:

$$X_i = n_i / \sum n_i \quad (12A)$$

y el coeficiente de actividad  $f_i$  como:

$$a_i = X_i f_i \quad (13A)$$

A una solución cuyos coeficientes de actividad tienen el valor de uno y son independientes de la fracción mol, se la llama solución ideal, el coeficiente de actividad de una solución real puede ser interpretado con la ayuda del potencial químico en exceso  $\mu_i^{ex}$  con referencia a la solución ideal.

$$\mu_i(P,T) - \mu_i^{id}(P,T) = \mu_i^{ex}(P,T) = RT \ln f_i \quad (14A)$$

La ecuación de Gibbs - Duhem (ecuación (8A)) nos muestra la dependencia mutua de los coeficientes de actividad de una solución a presión y temperatura constante.

$$\sum_{i=1}^k (n_i d\mu_i) = RT \sum_{i=1}^k (n_i d(\ln a_i))$$

$$= RT \sum_{i=1}^k n_i d(\ln f_i) = 0 \quad (15A)$$

## B. Soluciones Electrolíticas.

Si el solvente Y en un sistema binario es un compuesto electrolítico de una catión  $C^{Z+}$  de valencia  $Z+$  y un anión  $A^{Z-}$  de valencia  $Z-$  ( $Y = C^{Z+} \nu_+ A^{Z-} \nu_-$ ) la forma del potencial químico para el soluto - está basado en potenciales químicos de los iones simples o sea de su anión y catión por medio de la siguiente relación:

$$\mu_Y(P,T) = \nu_+ \mu_+(P,T) + \nu_- \mu_-(P,T) \quad (16A)$$

donde:

$$\mu_+(P,T) = \mu_+^\infty(P,T) + RT \ln (\gamma_+ f_+) \quad (17A)$$

$$X_+ = \nu_+ X_y \quad (18A)$$

$$\mu_-(P,T) = \mu_-^\infty(P,T) + RT \ln (X_- f_-) \quad (19A)$$

$$X_- = \nu_- X_y \quad (20A)$$

En las ecuaciones (17A), (18A), (19A) y (20A) la fracción mol  $X_y$  no es la fracción estequiométrica usual ecuación (12A), es una fracción-mol que toma en cuenta la disociación de un componente electrolítico en sus iones.

$$X_y = \frac{ny}{ns + v ny} \quad ; \quad X_s = \frac{ns}{ns + v ny} \quad ( 21A )$$

$$X_s + X_y = 1 \quad ( 22A )$$

sustituyendo la ecuación (17A) y (19A) en la ecuación (16A) se obtiene el potencial químico del electrolito Y.

$$\mu_y (P,T) = \mu_y^\infty (P,T) + v RT \ln(X \pm f \pm) \quad ( 23A )$$

$$v = v_+ + v_- \quad ( 24A )$$

$$\mu_y = \lim_{X \rightarrow 1} (\mu_y (P,T) - v RT \ln(X \pm)) \quad ( 25A )$$

$$\lim_{X_{\pm} \rightarrow 1} f_{\pm} = 1$$

la fracción mol media es  $X_{\pm}$  y el coeficiente de actividad media iónica es  $f_{\pm}$ , los cuales se definen por medio de la siguiente relación:

$$X_{\pm} = (X_{+}^{\nu_{+}} X_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \quad (26A)$$

$$f_{\pm} = (f_{+}^{\nu_{+}} f_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \quad (27A)$$

Para la selección de escalas de concentración en lugar de la fracción mol se requiere realizar cambios en los potenciales de referencia y - en los coeficientes de actividad:

**Escala Molal:**

$$\mu_{\pm}(P,T) = \mu_{\pm}^{\infty(m)}(P,T) + \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad (28A)$$

Escala Molar:

$$\mu_y (P,T) = \mu_y^{\infty(c)} (P,T) + \nu RT \ln (C_{\pm} \gamma_{\pm})$$

En las ecuaciones (28A) y (29A)  $\mu_y^{\infty(m)}$  y  $\mu_y^{\infty(c)}$  son los potenciales de referencia a dilución infinita,  $m_{\pm}$  y  $c_{\pm}$  son las molalidades medias (moles por kilogramo de solvente) y molaridad media (moles por decímetro cúbico de solución),  $\gamma_{\pm}$  y  $\gamma_{\pm}^c$  son los correspondientes coeficientes de actividad en escala molal y molar todos están basados en las relaciones de la ecuación (26A) y (27A). Para realizar un cambio de escala de concentración a otro se tienen las siguientes formulas de conversión.

$$\mu_y^{\infty} (P,T) = \mu_y^{\infty(m)} (P,T) - \nu RT \ln M_s$$

$$= \mu_y^{\infty(c)} (P,T) - \nu RT \ln (10^3 M_s/d_s) \quad (30A)$$

$$X_{\pm} = \frac{M_s}{1 + M_s \nu_{m\pm} / Q} \quad m_{\pm}$$

$$= \frac{10^3 M_s}{d + 10^3 (\nu M_s - M_y) C_{\pm} / Q} \quad C_{\pm} \quad (31A)$$

$$f_{\pm} = (1 + M_s \nu_{m\pm} / Q) \gamma_{\pm}$$

$$= \frac{d + 10^3 (\nu M_s - M_y) C_{\pm} / Q}{d_s} \gamma_{\pm} \quad (32A)$$

donde  $Q = (\nu_+ \nu_-)^{1/\nu}$ ,  $M_s$  y  $M_y$  son los pesos moleculares del solvente y del soluto respectivamente,  $d_s$  y  $d$  son las densidades del solvente y de la solución, respectivamente. Estas formulas de conversión son válidas si las unidades son del Sistema Internacional, todas las cantidades son diferentes excepto para la concentración molar  $C$  - la que tradicionalmente se da en moles por decímetro cúbico.

A la presión de 1 atm y temperatura de 298.15°K el potencial químico  $\mu_i^\ominus$  es llamado potencial químico estándar. Los potenciales químicos de iones simples son referidos a el potencial químico de un protón - en solución acuosa la cual arbitrariamente se fija como cero. -  
 $\mu_{H^+}^\infty (aq) (P = 1 \text{ atm y } T = 298.15^\circ K) = 0.$

#### Equilibrio Iónico.

Si el componente electrolítico no está completamente disociado ( $\alpha$ , - grado de disociación) como sucede con los electrolitos ionogénicos, - o si existe una asociación parcial de iones con pares de iones en la solución, la ecuación (16A) puede ser reemplazado por la siguiente - relación:

$$\begin{aligned} \mu_y (P,T) &= \alpha v_+ \mu_+^i (P,T) + \alpha v_- \mu_-^i (P,T) \\ &+ (1 - \alpha) \mu_X^i (P,T) \end{aligned} \quad (33A)$$

donde  $\mu_+^i$ ,  $\mu_-^i$  y  $\mu_X^i$  son, respectivamente, los potenciales de catión libres, aniones libres y especies X, la cual es el ionogéno no - disociado o el par de iones.

El equilibrio entre especies X y cationes y aniones libres,  $\nu_+ C^{Z+} + \nu_- A^{Z-} \rightleftharpoons X$ , genera la siguiente condición de equilibrio:

$$\mu^i X (P,T) - \nu_+ \mu_+^i (P,T) - \nu_- \mu_-^i (P,T) = 0 \quad (34A)$$

Combinando las ecuaciones (33A) y (32A) y tomando en cuenta las definiciones de  $C_{\pm}^i$  y  $\mu^{\infty}(c)$

$$C_{\pm}^i = \alpha C_{\pm} \quad (35A)$$

$$\mu y^{\infty}(c) = \mu y^{\infty}(c) \quad (36A)$$

El potencial químico de un electrolito Y

$$\mu y (P,T) = \mu y^{\infty}(c) (P,T) + \nu RT \ln(\alpha C_{\pm} Y_{\pm}^i) \quad (37A)$$

la cual es idéntica a la ecuación (32A) donde:



$$Y_{\pm} = \alpha Y_{\pm}$$

( 38A )

La condición de equilibrio aplicado a la ecuación (33A) se obtiene:

$$\begin{aligned} \mu_X^{\infty(c)}(P,T) - \nu_+ \mu_+^{\infty(c)}(P,T) - \nu_- \mu_-^{\infty(c)}(P,T) \\ = -RT \ln \frac{C_X \quad Y_X}{C_{\pm} \quad Y_{\pm}^{\nu}} \end{aligned} \quad ( 39A )$$

El lado izquierdo de la ecuación (39A) es la energía de Gibbs molar  $\Delta G_A^{\infty}$  de formación de las especies X y para los iones en forma separada, el lado derecho es la constante de equilibrio ya sea de asociación ( $K_A^{(c)}$ ) o de disociación ( $K_D^{(c)}$ ) el superescrito (c) indica escala de concentración molar.

#### E. Actividad de Solvente y Coeficiente Osmótico.

En soluciones diluidas ( $X_s \approx 1$ ) la actividad y el coeficiente de actividad del solvente son aproximadamente la unidad cuando se tienen

variaciones en la concentración del electrolito. El coeficiente osmótico molar  $\phi$ , y el coeficiente osmótico racional  $g$  es dada por:

$$\phi = - ( \ln a_s ) / \nu_m M_s \quad ( 40A )$$

$$g = ( \ln a_s ) / \ln X_s \quad ( 41A )$$

sustituyendo la ecuación (15A) de Gibbs-Duhem con la ecuación (10A) y (28A) se obtiene:

$$\frac{1}{M_s} d(\ln a_s) + \nu_m d(\ln m \gamma_{\pm}) = 0 \quad ( 42A )$$

sustituyendo la ecuación (40A) en la ecuación (42A) se obtiene la ecuación básica para calcular el coeficiente de actividad del soluto a partir de la actividad del solvente y viceversa:

$$d(m \phi) = dm + m d(\ln \gamma_{\pm}) \quad ( 43A )$$

realizando la integración:

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \, d(\ln \gamma_{\pm}) \quad (44A)$$

o

$$\ln \gamma_{\pm} = (\phi - 1) - \int_0^m \left( \frac{1 - \phi}{m} \right) dm \quad (45A)$$

esta ecuación es válida para electrolitos disociados completa e incompletamente nada más  $\gamma_{\pm}$  es reemplazo por  $\alpha \gamma_{\pm}$ .