REVISTA ENLACE QUÍMICO,
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
VOL 2 NO 6, NOVIEMBRE DEL 2009
No 04-2010-101813383300-102 ®

Uso de la Igualdad Aritmética-Geométrica en la Solución de Problemas de Equilibrio Químico

E. Elorza[1], F. Nava[2], V. García[1] y N.A. Mendoza[3]

(1) Universidad de Guanajuato, Departamento de Ingenierías en Minas, Metalurgia y Geología, U. de Gto. (2) CINVESTAV-IPN Carretera Saltillo-Monterrey km 13.5 Ramos Arizpe, Coahuila, México 25900. (3) Alumna de la Maestría en C. Aguas.
erelorza@quijote.ugto.mx

Abstract

These days computers are common tools, even housekeepers use them to administrate and plan ahead their expenses. So, activities like research and teaching are not exceptions, for these, powerful and small computers, commonly named Lap-Tops, are used to solve intricate and complicated problems that were enormous time consumed in the past. To solve chemical equilibrium problems where more than six species are involved, and where non-ideal conditions have to be considered is a task that necessarily demands the use of a mathematical method and a computer. Although there is available commercial software to quickly solve these problems, they are expensive and in some instances their use requires some training. In its absence is common to recur to solving methods like Newton-Raphson. The latter, however, because of the extremely big or small quantities generated during convergence to a solution can conduce either to an overburden or at an erroneous solution. This paper uses the so-called equilibrium constant approach in conjunction with the mass conservation to define a set of linear-non-linear equations that can then be solved by applying the "Arithmetic-Geometric Equality". The method transforms those linear equations to non-linear which can then be linearized in log space, this reduces the possibility of overburden and converges faster.

Resumen

Hoy día las computadoras son de uso común; aún las amas de casas suelen usarlas con fines de administrar y planear su gasto. De manera que, actividades como la investigación y enseñanza, no son la excepción; para éstas, pequeñas y poderosas computadoras, comúnmente llamadas Lap-tops, son usadas para resolver intrincados y complicados problemas que en el pasado consumían enorme cantidad de tiempo. Resolver problemas de equilibrio químico es una tarea que necesariamente demanda el uso de métodos numéricos y una computadora. Aun cuando existen una gran diversidad de softwares comerciales que fácil y rápidamente son capaces de resolver

estos problemas, en su mayoría son caros y en ocasiones su uso requiere de entrenamiento. A falta de ellos es común recurrir a métodos de solución como Newton-Raphson. Este último, sin embargo, debido a las muy grandes o pequeñas cantidades generadas durante el proceso de convergencia a una solución, puede conducir a un desbordamiento o a una solución errónea. Este artículo usa la llamada aproximación constante de equilibrio en conjunto con la de conservación de masa para definir una serie de ecuaciones no-lineales que son entonces resueltas aplicando la "Igualdad Aritmética-Geométrica", método que transforma las ecuaciones lineales en no-lineales, las cuales pueden ser entonces linearizadas en el espacio logarítmico, esto reduce la posibilidad de desbordamiento y el tiempo de convergencia.

Introducción.-

El equilibrio de un sistema cerrado puede definirse como un estado invariable con el tiempo. Encontrar la composición en el equilibrio de un sistema acuoso, tal como el que aquí se expone, constituye un problema matemático bastante laborioso y tedioso, el cual puede resumirse como: "Minimizar la energía libre de Gibbs del sistema sujeto a las restricciones de balance de masa"*(Elorza, 1975; Stumm y Morgan, 1981)*.

Con el transcurso del tiempo y el auge de las computadoras han sido desarrollados un sinnúmero de programas de computación para describir el equilibrio de sistemas acuosos, siguiendo cada una de estas diferentes aproximaciones[1]. El propósito de este artículo mostrar el uso de una alternativa más. En ésta, la llamada "aproximación de la constante de equilibrio" ha sido usada en conjunto con la conservación de masas para definir una serie de ecuaciones lineales y no-lineales, las cuales pueden ser resueltas aplicando la "IGUALDAD ARITMÉTICA-GEOMÉTRICA"*(Martins, 1982)*. Esta última transforma aquellas ecuaciones lineales a no-lineales, las que pueden entonces ser linearizadas en el espacio logarítmico.

Formulación.-

Con el fin de mostrar la alternativa propuesta se ha seleccionado el sistema de equilibrio complejo Ag-Fe-Cl-Na-H_2O. Para la formulación de nuestro problema fueron seguidos los siguientes pasos *(Butler, 1984)*:

Se definieron todas las posibles especies del sistema.
Se establecieron y escribieron las posibles reacciones entre estas especies, obteniéndose las constantes de equilibrio para relacionar estas con las actividades de las especies.
Se efectuaron los balances de materia para aquellas especies relevantes.
Se estableció el balance de cargas para expresar la electroneutralidad del sistema.

Los pasos arriba enumerados arrojaron un total de 17 especies desconocidas y el mismo número de ecuaciones lineales y no-lineales. Las ecuaciones no-lineales fueron directamente transformadas a ecuaciones lineales en el espacio logarítmico. Por otro lado la IGUALDAD ARITMÉTICA-GEOMÉTRICA fue usada para obtener ecuaciones no-lineales de los balances de materia y de la condición de electroneutralidad, las cuales pudieron ser entonces linearizadas en el espacio logarítmico en términos de ciertos factores de peso, no conocidos.

Dado que el sistema se utilizó para valorar la solubilidad de plata en una salmuera con férrico como oxidante, se definió que las especies cuya concentración será conocida o controlable serán:

Ag, Fe (III), Fe(II), Cl, Na

1.- Considerando estos elementos independientes y el examen detenido del sistema, nuestras especies en el sistema son:

Ag^+	Fe^{2+}	$FeCl^{2+}$
Na^+	$AgCl_{(s)}$	$FeCl_2^+$
H^+	$AgCl_{(aq)}$	$FeCl_{3(aq)}$
Cl^-	$AgCl_2^-$	$FeCl_4^-$
OH^-	$AgCl_3^{2-}$	$FeCl^+$
Fe^{3+}	$AgCl_4^{3-}$	$FeCl_2$

2.- Dado que se tienen dieciocho concentraciones desconocidas, y sólo se tienen cinco balances de masa y uno de cargas, entonces se requieren doce ecuaciones para describir el equilibrio del sistema. Estas últimas ecuaciones son:

$Ag^+ + Cl^- \equiv AgCl_{(s)}$ $\quad K_1 = 10^{9.75}$ $\quad$ E.1

$Ag^+ + Cl^- \equiv AgCl_{(aq)}$ $\quad K_2 = 10^{3.15}$ $\quad$ E.2

$Ag^+ + 2\,Cl^- \equiv AgCl_2^-$ $\quad K_3 = 10^{5.05}$ $\quad$ E.3

$Ag^+ + 3\,Cl^- \equiv AgCl_3^{2-}$ $\quad K_4 = 10^{5.05}$ $\quad$ E.4

$Ag^+ + 4\,Cl^- \equiv AgCl_4^{3-}$ $\quad K_5 = 10^{5.29}$ $\quad$ E.5

$Fe^{3+} + Cl^- \equiv FeCl^{2+}$ $\quad K_6 = 10^{1.53}$ $\quad$ E.6

$Fe^{3+} + Cl^- \equiv FeCl_2^+$ $\quad K_7 = 10^{2.25}$ $\quad$ E.7

$Fe^{3+} + 3\,Cl^- \equiv FeCl_{3(aq)}$ $\quad K_8 = 10^{1.16}$ $\quad$ E.8

$Fe^{3+} + 4\,Cl^{-} \equiv FeCl_4^{-}$ $\quad K_9 = 10^{-0.76}$ $\quad$ E.9

$Fe^{2+} + Cl^{-} \equiv FeCl^{+}$ $\quad K_{10} = 10^{0.74}$ $\quad$ E.10

$Fe^{2+} + 2\,Cl- \equiv FeCl_{2(aq)}$ $\quad K_{11} = 10^{0.97}$ $\quad$ E.11

$H^{+} + OH^{-} \equiv H_2O$ $\quad K_{12} = 10^{14}$ $\quad$ E.12

De estas reacciones de equilibrio, resultan una serie de ecuaciones no-lineales, cuya forma general es:

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_j} a_i^{\upsilon_{ij}} \quad j = 1,2,3,...,12 \qquad \text{E.13}$$

Donde:

- K_j = constante de equilibrio de la reacción j
- a_i = actividad de la especie i en la reacción j
- $<_{ij}$ = coeficiente estequiométrico para la especie i, el cual es positivo si se trata de un "producto" y negativo para un "reactante".
- N_j = número de especies en la reacción j.

Si el sistema es insaturado y el cloruro de plata AgCl está ausente, entonces la ecuación E.1 es eliminada quedando once expresiones de equilibrio. Asimismo la especie inerte de la salmuera, sodio (Na), debe ser tomada en cuenta debido a la consideración de electroneutralidad.

Por lo tanto los cinco balances de materia Ag, Fe(III), Fe(II), Cl y Na, así como la condición de electroneutralidad del sistema (balance de cargas), proveen de las diecisiete ecuaciones para resolver las diecisiete especies en solución. Debe observarse que para el equilibrio saturado con AgCl, la cantidad de plata en solución no puede ser restringida.

Ahora bien, dado que el método de solución empleado es la IGUALDAD ARITMÉTICA-GEOMÉTRICA, es conveniente asignar una variable simple desconocida para la magnitud de las cargas positivas y negativas del sistema. Por otro lado y con el fin de mantener un seguimiento a las especies desconocidas se usaron los siguientes números para designar a estas *(Martins, 1982)*:

Ag^{+}/ 1	Fe^{2+} / 7	$FeCl_2^{+}$ / 13
Na^{+}/ 2	$AgCl_{(aq)}$ / 8	$FeCl_{3(aq)}$ / 14
H^{+} / 3	$AgCl_2^{-}$ / 9	$FeCl_4^{-}$ / 15
Cl^{-} / 4	$AgCl_3^{2-}$ / 10	$FeCl^{+}$ / 16
OH^{-} / 5	$AgCl_4^{3-}$ / 11	$FeCl_2$ / 17

REVISTA ENLACE QUÍMICO,
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
VOL 2 NO 6, NOVIEMBRE DEL 2009
No 04-2010-101813383300-102 ®

Fe^{3+} / 6 $FeCl^{2+}$ / 12

3.- Balances de Materia:

Na_T =	$T = C_2$	E.14
Cl_T =	$T_2 = C_4 + C_8 + 2C_9 + 3C_{10} + 4C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + 2C_{14} + 4C_{15} + C_{16} + 2C_{17}$	E.15
$Fe(III)_T$ =	$T_3 = C_6 + C_{12} + C_{13} + C_{14} + C_{15}$	E.16
$Fe(II)_T$ =	$T_4 = C_7 + C_{16} + C_{17}$	E.17
$Ag(I)_T$ =	$T_6 = C_1 + C_8 + C_9 + C_{10} + C_{11}$	E.18

4.- Balances de cargas:

Positivas =	$T_5 = C_1 + C_2 + C_3 + 3C_6 + 2C_7 + 2C_{12} + C_{13} + C_{16}$	E.19
Negativas =	$T_5 = C_4 + C_5 + C_9 + 2C_{10} + 3C_{11} + C_{15}$	E.20

Las ecuaciones de acción de masas pueden ser escritas en términos de constantes de equilibrio, de tal manera que sean compatibles con las ecuaciones de balances de materia y carga.

$$K_2 = \frac{a_8}{a_1 a_4} = \frac{\gamma_8}{\gamma_1 \gamma_4} K_2' \qquad \text{E.21}$$

$$K_3 = \frac{a_9}{a_1 a_4^2} = \frac{\gamma_9}{\gamma_1 \gamma_4^2} K_3' \qquad \text{E.22}$$

$$K_4 = \frac{a_{10}}{a_1 a_4^2} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_1 \gamma_4^3} K_4' \qquad \text{E.23}$$

$$K_5 = \frac{a_{11}}{a_1 a_4^4} = \frac{\gamma_{11}}{\gamma_1 \gamma_4^4} K_5' \qquad \text{E.24}$$

REVISTA ENLACE QUÍMICO,
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
VOL 2 NO 6, NOVIEMBRE DEL 2009
No 04-2010-101813383300-102 ®

$$K_6 = \frac{a_{12}}{a_6 a_4} = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_6 \gamma_4} K_6^{'} \qquad \text{E.25}$$

$$K_7 = \frac{a_{13}}{a_6 a_4^2} = \frac{\gamma_{13}}{\gamma_6 \gamma_4^2} K_7^{'} \qquad \text{E.26}$$

$$K_8 = \frac{a_{14}}{a_6 a_4^3} = \frac{\gamma_{14}}{\gamma_6 \gamma_4^3} K_8^{'} \qquad \text{E.27}$$

$$K_9 = \frac{a_{15}}{a_6 a_4^4} = \frac{\gamma_{15}}{\gamma_6 \gamma_4^4} K_9^{'} \qquad \text{E.28}$$

$$K_{10} = \frac{a_{16}}{a_7 a_4} = \frac{\gamma_{16}}{\gamma_7 \gamma_4} K_{10}^{'} \qquad \text{E.29}$$

$$K_{11} = \frac{a_{17}}{a_7 a_4^2} = \frac{\gamma_{17}}{\gamma_7 \gamma_4^2} K_{11}^{'} \qquad \text{E.30}$$

$$K_{12} = \frac{1}{a_3 a_5} = \frac{1}{\gamma_3 \gamma_5} K_{12}^{'} \qquad \text{E.31}$$

En las anteriores ecuaciones, $K_j^{'}$ son las constantes de equilibrio de las reacciones en términos de concentraciones. Así, en términos generales se tiene:

$$K_j = K_j^{'} \prod_{i=1}^{N_j} \gamma_i^{\nu_{ij}} \qquad \text{E.32}$$

Donde:

$K_j^{'} =$ constantes de equilibrio en términos de concentraciones.

$\gamma_i =$ coeficiente de actividad de la especie i en la ecuación j.

De las que los valores de $K_j^{'}$ pueden ser obtenidos una vez que los coeficientes de actividad de las especies han sido estimados.

Solución de las Ecuaciones del Modelo.-

En la obtención de la solución de las ecuaciones del modelo es conveniente normalizar las especies en el sistema, con respecto a la concentración más alta esperada en el mismo; el cloro en

REVISTA ENLACE QUÍMICO,
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
VOL 2 NO 6, NOVIEMBRE DEL 2009
No 04-2010-101813383300-102 ®

este caso resulta ser el más aconsejable. Las ecuaciones normalizadas toman la forma:

$$\sum_{i=1}^{N_k} \alpha_{ik} Y_i = A_k \quad k = 1,2,\ldots 7 \qquad \text{E.32}$$

$$K'_j = \prod_{i=1}^{N_j} (Y_i T_2)^{\nu_{ij}} \quad j = 2,3,\ldots 12 \qquad \text{E.33}$$

Donde:

$Y_i = \dfrac{C_i}{T_2} =$	Concentración de la especie i normalizada con respecto a la concentración total de cloro.
$\alpha_{ik} =$	es el coeficiente asociado con la Y en el balance molar K.
$N_k =$	es el número total de especies consideradas en el balance.
$N_j =$	número total de especies involucradas en el balance molar K.

Debe hacerse notar que la normalización no es un paso estrictamente necesario; sin embargo, es aconsejable realizarlo, ya que de otra manera pudiera ocurrir que durante el proceso iterativo se tuviera un desbordamiento y en consecuencia una solución errónea.

Las ecuaciones normalizadas con respecto a la concentración de cloro toman la siguiente forma:

$$\frac{T_1}{T_2} = Y_2 \qquad \text{E.34}$$

$$\frac{T_2}{T_2} = Y_4 + Y_8 + 2Y_9 + 3Y_{10} + 4Y_{11} + Y_{12} + 2Y_{13} + 3Y_{14} + 4Y_{15} + Y \; + 2Y \qquad \text{E.35}$$

$$\frac{T_3}{T_2} = Y_6 + Y_{12} + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} \qquad \text{E.36}$$

REVISTA ENLACE QUÍMICO,
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
VOL 2 NO 6, NOVIEMBRE DEL 2009
No 04-2010-101813383300-102 ®

$$\frac{T_4}{T_2} = Y_7 + Y_{16} + Y_{17} \quad \text{E.37}$$

$$\frac{T_6}{T_2} = Y_1 + Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{11} \quad \text{E.38}$$

$$\frac{T_5}{T_2} = Y_1 + Y_2 + Y_3 + 3Y_6 + 2Y_7 + 2Y_{12} + Y_{13} + Y_{16} \quad \text{E.39}$$

$$\frac{T_5}{T_2} = Y_4 + Y_5 + Y_9 + 2Y_{10} + 3\,Y_{11} + Y_{15} \quad \text{E.40}$$

Ecuaciones de acción de masas:

$$K_2' = \frac{K_2}{K_{\gamma_2}} = \frac{C_8}{C_1 C_4} = \frac{Y_8}{Y_1 Y_4 T_2} \quad \text{E.41}$$

$$K_3' = \frac{K_3}{K_{\gamma_3}} = \frac{C_9}{C_1 C_4^2} = \frac{Y_9}{Y_1 Y_4^2 T_2^2} \quad \text{E.42}$$

$$K_4' = \frac{K_4}{K_{\gamma_4}} = \frac{C_{10}}{C_1 C_4^3} = \frac{Y_{10}}{Y_1 Y_4^3 T_2^3} \quad \text{E.43}$$

$$K_5' = \frac{K_5}{K_{\gamma_5}} = \frac{C_{11}}{C_1 C_4^4} = \frac{Y_{11}}{Y_1 Y_4^4 T_2^4} \quad \text{E.44}$$

$$K_6' = \frac{K_6}{K_{\gamma_6}} = \frac{C_{12}}{C_6 C_4} = \frac{Y_{12}}{Y_6 Y_4 T_2} \quad \text{E.45}$$

$$K_7' = \frac{K_7}{K_{\gamma_7}} = \frac{C_{13}}{C_6 C_4^2} = \frac{Y_{13}}{Y_6 Y_4^2 T_2^2} \quad \text{E.46}$$

$$K_8' = \frac{K_8}{K_{\gamma_8}} = \frac{C_{14}}{C_6 C_4^3} = \frac{Y_{14}}{Y_6 Y_4^3 T_2^3} \quad \text{E.47}$$

$$K_9' = \frac{K_9}{K_{\gamma_9}} = \frac{C_{15}}{C_6 C_4^4} = \frac{Y_{15}}{Y_6 Y_4^4 T_2^4} \quad \text{E.48}$$

$$K_{10}' = \frac{K_{10}}{K_{\gamma_{10}}} = \frac{C_{16}}{C_7 C_4} = \frac{Y_{16}}{Y_7 Y_4 T_2} \quad \text{E.49}$$

$$K_{11}' = \frac{K_{11}}{K_{\gamma_{11}}} = \frac{C_{17}}{C_7 C_4^2} = \frac{Y_{17}}{Y_7 Y_4^2 T_2^2} \quad \text{E.50}$$

$$K_{12}' = \frac{K_{12}}{K_{\gamma_{12}}} = \frac{1}{C_3 C_5} = \frac{1}{Y_3 Y_5 T_2^2} \qquad \text{E.51}$$

Como se observa poseemos ahora 18 ecuaciones, de las cuales 11 son lineales en el espacio logarítmico y el resto no. Para estas últimas definiremos la igualdad ARITMÉTICA-GEOMÉTRICA, la cual establece que *(Martins, 1982)*:

$$U_1 + U_2 + \ldots + U_n = \left(\frac{U_1}{\delta_1}\right)^{\delta_1} \left(\frac{U_2}{\delta_2}\right)^{\delta_2} \ldots \left(\frac{U_n}{\delta_n}\right)^{\delta n} \quad \text{E.52}$$

donde los U_i son positivos y reales y los $*_i$ son factores de peso –hasta el momento desconocidos- los cuales son fracciones positivas que satisfacen la condición:

$$\sum_{i=1}^{N} \delta_i = 1 \qquad \text{E.53}$$

Lo cual es verdad, sí y sólo sí:

$$\delta_i = \frac{U_i}{\sum_{i=1}^{N} U_i} \qquad \text{E.54}$$

Utilizando la anterior, es posible expresar los balances de masa y de cargas como ecuaciones no-lineales. Y posteriormente resolver estas y las ecuaciones de equilibrio en el espacio logarítmico, donde esta transformación da como resultado un sistema de ecuaciones lineales en dicho dominio.

Los balances molares y de cargas en su forma geométrica tienen por expresión:

$$\prod_{i=1}^{N_k} \left(\frac{\alpha_{ik} Y_i}{W_{ik}}\right)^{W_{ik}} = A_k \quad k = 1,2,\ldots 7 \qquad \text{E.55}$$

en la cual los factores de peso son simplemente las razones de los Y_i individuales a la suma de todos los Y_i del balance particular, es decir:

$$W_{ik} = \frac{\alpha_{ik} Y_i}{\sum_{i=1}^{N_k} \alpha_{ik} Y_i}$$

Por otro lado las expresiones de equilibrio pueden rescribirse en la forma general:

$$\frac{K_j^{'}}{T_2} = K_j^{"} = \Pi Y_i^{\nu_{ij}} \quad j = 2, \ldots 11 \qquad \text{E.56}$$

Tomar logaritmos de estas expresiones conduce a un sistema de ecuaciones lineales en el dominio logarítmico, donde los factores de peso W_{ik} no son conocidos a priori, pero son calculados una vez que se conocen los Y_i. La toma de logaritmos de estas relaciones lleva a expresiones de la forma:

$$\sum_{i=1}^{N_j} W_{ik} Ln Y_i = \sum_{i=1}^{N_j} W_{ik} Ln W_{ik} + Ln\, A_k \; k = 1, \ldots 7 \; \text{E.57}$$

$$\sum_{i=1}^{N_j} \nu_{ij} Ln Y_i = Ln\, K_j^{"} \quad j = 2, \ldots 12 \qquad \text{E.58}$$

A manera de ilustrar lo anterior y tomando como ejemplo la ecuación normalizada del balance de $Fe(II)_T$, que tiene por relación:

$$Fe(II)_T = \frac{T_4}{T_2} = Y_7 + Y_{16} + Y_{17} \qquad \text{E.59}$$

aplicamos la IGUALDAD ARITMÉTICA-GEOMÉTRICA, obteniéndose así la forma no-lineal:

$$\left(\frac{Y_7}{W_1}\right)^{W_i} \left(\frac{Y_{16}}{W_2}\right)^{W_2} \left(\frac{Y_{17}}{W_3}\right)^{W_3} = \frac{T_4}{T_2} \qquad \text{E.60}$$

en la que:

$$W_1 = \frac{Y_7}{Y_7 + Y_{16} + Y_{17}}$$

$$W_2 = \frac{Y_{16}}{Y_7 + Y_{16} + Y_{17}}$$

$$W_3 = \frac{Y_{17}}{Y_7 + Y_{16} + Y_{17}}$$

La ecuación E.60 puede ser linearizada tomando logaritmos, adquiriendo como forma final:

$$W_1 LnY_7 + W_2 LnY_{16} + W_3 LnY_{17} = \\ = \sum_{i=1}^{3} W_i LnW_i + LnT_4 - LnT_2 \qquad \text{E.61}$$

En el caso de las ecuaciones de acción de masas, la toma directa de logaritmos lleva a obtener ecuaciones lineales. Haciendo ello para la reacción entre plata y cloruro para dar cloruro de plata acuoso (E.41), se tiene:

$$K_2^{\prime} = \frac{K_2}{K_{\gamma_2}} = \frac{C_8}{C_1 C_4} = \frac{Y_8}{Y_1 Y_4 T_2} \qquad \text{E.62}$$

$$Ln K_2^{'} = LnY_8 - LnY_1 - LnY_4 - LnT_2 \qquad \text{E.63}$$

Igual procedimiento se sigue con el resto de los balances de materia y de carga, así como con los equilibrios, resultando un sistema de 18 ecuaciones lineales en el dominio logarítmico.

El sistema de ecuaciones lineales en las que los logaritmos de Y_i son desconocidos, es resuelto sucesivamente usando rutinas de matrices por medio de un programa de cómputo. En éste inicialmente a todos los Y_i les son asignados un valor de 1 y los factores de peso W_i son calculados; con estos se resuelve para determinar los nuevos logaritmos de Y_i. El proceso anterior es repetido hasta obtener que los valores de Y_i

SISTEMA Ag-Fe-Cl-Na-H2O

FUERZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN 4.65711816

CONCENTRACIONES INICIALES:

CONC. DE SODIO = 4.2776869 Moles/L
CONC. DE CLORURO = 5.74406164 Moles/L
CONC. DE Fe(III) = 0.44741337 Moles/L
CONC. DE Fe(II) = 2.38254E-04 Moles/L
CONC. DE PLATA = 2.38254E-04 Moles/L

Balance de Cargas (+) = 4.65320672

Balance de Cargas (-) = 4.65316268

TOTAL DE PLATA EN SOLUCIÓN = 2.38254E-04 Moles/L

ESPECIES	COEF. ACTIVIDAD	CONCENTRACIÓN	ACTIVIDADES
Ag (+)	1.19E+00	1.90E-11	2.26E-11
Na (+)	1.19E+00	4.28E+00	5.10E+00
H (+)	1.19E+00	1.23E-01	1.47E-01
Cl (-)	1.19E+00	4.64E+00	5.53E+00
OH (-)	1.19E+00	1.70E-12	2.02E-12
Fe (3+)	1.23E+01	3.13E-07	3.86E-06
Fe (2+)	2.86E+00	6.96E-08	1.99E-07
AgCl (aq)	8.90E-01	1.22E-07	1.08E-07
AgCl2 (-)	1.19E+00	2.44E-05	2.91E-05
AgCl3 (2-)	2.86E+00	5.43E-05	1.55E-04
AgCl4 (3-)	1.23E+01	1.59E-04	1.96E-03
FeCl (2+)	2.86E+00	3.40E-03	9.73E-03
FeCl2 (+)	1.19E+00	2.45E-01	2.92E-01
FeCl3	8.90E-01	1.84E-01	1.64E-01
FeCl4 (-)	1.19E+00	1.50E-02	1.79E-02
FeCl (+)	1.19E+00	1.64E-04	1.96E-04
FeCl2	8.90E-01	7.40E-05	6.59E-05

EL pH DE LA SOLUCIÓN ES = 0.83226

Figura 1

REVISTA ENLACE QUÍMICO,
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
VOL 2 NO 6, NOVIEMBRE DEL 2009
No 04-2010-101813383300-102 ®

convergan, lo cual se determina fijando como diferencia de una iteración a otra un valor de 0.01%.

La Tabla 1 muestra la forma matricial del sistema de ecuaciones en el sistema logarítmico. El diagrama de flujo del proceso de cálculo y una corrida muestra son resumidos en las páginas siguientes.

Tabla 1.- Forma matricial para la solución del equilibrio químico complejo del sistema Ag-Fe-Cl-Na-H_2O.

$$
\left[\begin{array}{cccccccccccccccccc}
 & W_1 & & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & W_1 & & & & W_2 & W_3 & W_4 & W_5 & W_6 & W_7 & W_8 & W_9 & W_{10} & W_{11} & \\
 & & & & & W_j & & & & & & W_2 & W_3 & W_4 & W_5 & & & \\
 & & & & & & W_j & & & & & & & & & W_2 & W_3 & \\
W_1 & W_2 & W_3 & & & W_4 & W_5 & & & & & W_6 & W_7 & & & W_8 & & -1 \\
 & & & W_1 & W_2 & & & & W_3 & W_4 & W_5 & & & & W_6 & & & -1 \\
W_1 & & & & & & & W_2 & W_3 & W_4 & W_5 & & & & & & & \\
-1 & & & -1 & & & & 1 & & & & & & & & & & \\
-1 & & & -2 & & & & & 1 & & & & & & & & & \\
-1 & & & -3 & & & & & & 1 & & & & & & & & \\
-1 & & & -4 & & & & & & & 1 & & & & & & & \\
 & & & -1 & & -1 & & & & & & 1 & & & & & & \\
 & & & -2 & & -1 & & & & & & & 1 & & & & & \\
 & & & -3 & & -1 & & & & & & & & 1 & & & & \\
 & & & -4 & & -1 & & & & & & & & & 1 & & & \\
 & & & -1 & & & -1 & & & & & & & & & 1 & & \\
 & & & -2 & & & -1 & & & & & & & & & & 1 & \\
 & & -1 & & -1 & & & & & & & & & & & & &
\end{array}\right]
\left[\begin{array}{c}
Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \\ Z_5 \\ Z_6 \\ Z_7 \\ Z_8 \\ Z_9 \\ Z_{10} \\ Z_{11} \\ Z_{12} \\ Z_{13} \\ Z_{14} \\ Z_{15} \\ Z_{16} \\ Z_{17} \\ Z_{18}
\end{array}\right]
=
\left[\begin{array}{l}
W_1 \mathrm{Log} W_1 + \mathrm{Log} T1 - \mathrm{Log} T2 \\
\sum_{i=1}^{8} W_i \mathrm{Log} W_i - W_3 \mathrm{Log} 2 - W_4 \mathrm{Log} 3 - W_5 \mathrm{Log} 4 - W_7 \mathrm{Log} 2 - W_8 \mathrm{Log} 3 - W_9 \mathrm{Log} 4 - W_{11} \mathrm{Log} 2 \\
\sum_{i=1}^{5} W_i \mathrm{Log} W_i + \mathrm{Log} T3 - \mathrm{Log} T2 \\
\sum_{i=1}^{3} W_i \mathrm{Log} W_i + \mathrm{Log} T4 - \mathrm{Log} T2 \\
\sum_{i=1}^{8} W_i \mathrm{Log} W_i - \mathrm{Log} T2 - W_4 \mathrm{Log} 3 - W_5 \mathrm{Log} 2 - W_6 \mathrm{Log} 2 \\
\sum_{i=1}^{6} W_i \mathrm{Log} W_i - \mathrm{Log} T2 - W_4 \mathrm{Log} 2 - W_5 \mathrm{Log} 3 \\
\sum_{i=1}^{5} W_i \mathrm{Log} W_i + \mathrm{Log} T6 - \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K2' + \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K3' + 2 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K4' + 3 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K5' + 4 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K6' + \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K7' + 2 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K8' + 3 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K9' + 4 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K10' + \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K11' + 2 \mathrm{Log} T2 \\
\mathrm{Log} K12' + 2 \mathrm{Log} T2
\end{array}\right]
$$

El uso de este método de solución en conjunto con la computadora facilita un trabajo que en otras circunstancias sería arduo y laborioso.

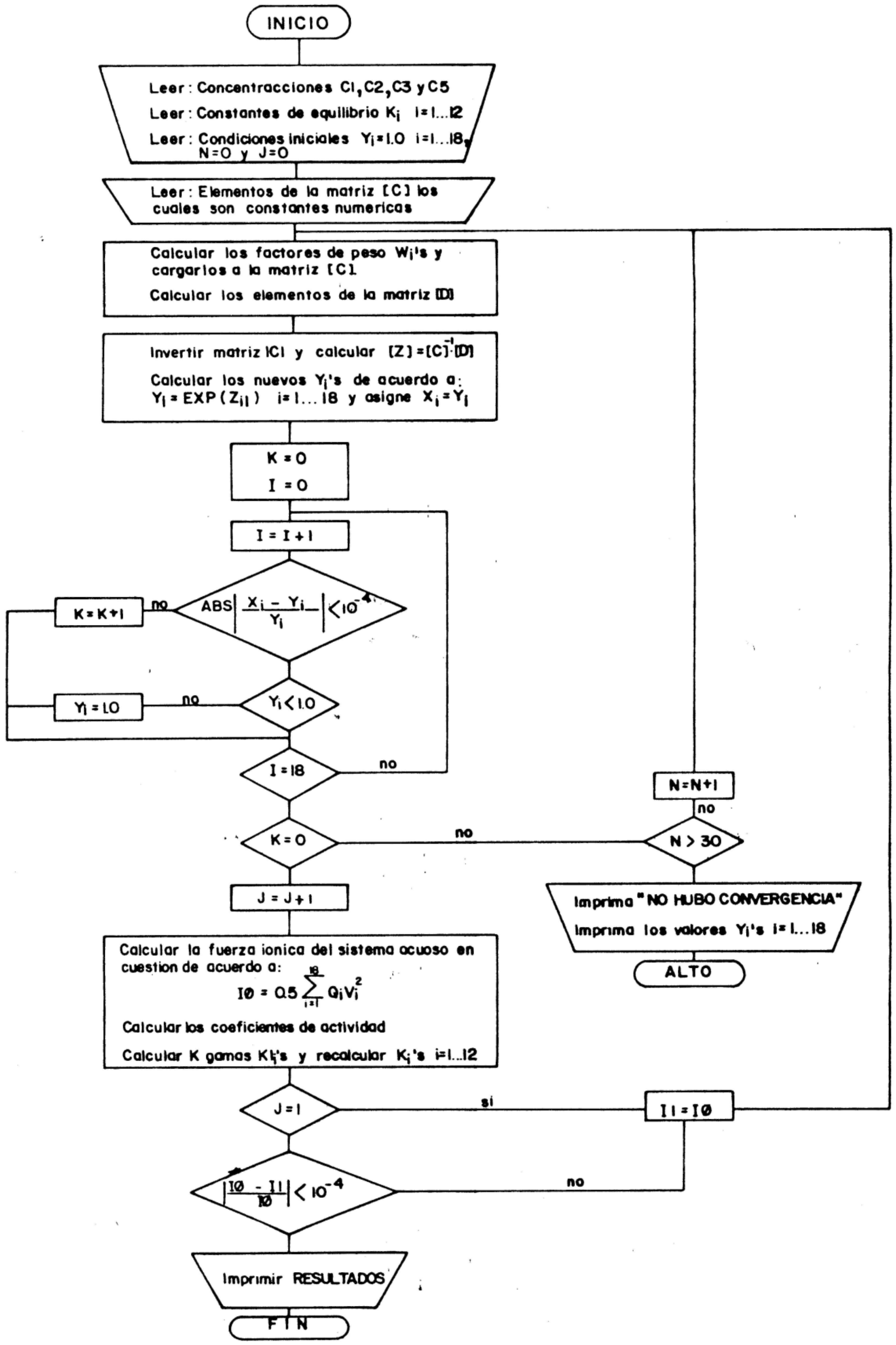

Figura 2.- Diagrama de flujo que ilustra la secuencia de cálculo del problema de equilibrio químico

El método de solución, al igual que otros, no está restringido a la solución de problemas de equilibrio.

Bibliografía.-

Butler, J. N. (1984). Ionic Equilibrium A Mathematical Aproach, Addison-Wesley Publishing Company, pág.: 1-547.

Elorza, J. R. (1975). Cálculos de Equilibrio Químico Mediante Computación. Facultad de Ciencias Químicas. Guanajuato, Universidad de Guanajuato, pág.: 1-44.

Lu, J., D. B. Dreisinger y W. C. Cooper (2002). "Thermodynamics of the Aqueous Copper-Cyanide System." Hydrometallurgy, Elsevier, pág.: 23-26.

Martins, G. P. (1982). Hydrometallurgy "Solving Complex Chemical Equilibrium". Golden, Co., pág.: 1-10.

Seke, M. D. y P. C. Pistorius (2006). "Effect of Cuprous Cyanide, Dry and Wet Milling on the Selective Flotation of Galena and Sphalerite." Minerals Engineering 19, pág.: 1-11.

Stumm, W. y J. J. Morgan (1981). Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, John Wiley & Sons, pág.: 1-780.