



Apéndice A

Cálculo del equilibrio químico

A.1 Cálculo del equilibrio químico.

El problema de calcular el equilibrio químico se reduce a minimizar la ecuación siguiente^[15].

$$g = \sum_{i=1}^M n_i \bar{m}_i \quad \text{A.1.1}$$

Donde para sistemas ideales.

$$\bar{m}_i = \bar{m}_i^* + RT \ln \frac{n_i}{n_t} \quad \text{A.1.2}$$

$$\bar{m}_i^* = \bar{m}_i^0 + RT \ln P \quad \text{A.1.3}$$

La minimización está sujeta a la restricción del balance de masa.

$$\sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = b_k \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.4}$$

Donde el término a_{ki} corresponde al número de átomos del elemento k en la especie química i , b_k es la abundancia del elemento k , M es el número de especies presentes en el sistema y N es el número de elementos. La minimización restringida se efectúa empleando el método de los multiplicadores de Lagrange. Para el conjunto de ecuaciones A.1.1 y A.1.4, la función lagrangiana se define como sigue.

$$L = \sum_{i=1}^M n_i \bar{m}_i + \sum_{k=1}^N \lambda_k (b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i) \quad \text{A.1.5}$$

Se procede entonces a minimizar respecto a n_i , vigilando que las restricciones impuestas por la ecuación A.1.4 se cumplan.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} = \bar{m}_i - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{ki} = 0 \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.1.6}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_k} \right)_{n_i, i \neq k} = b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i = 0 \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.7}$$



Sustituyendo la ecuación A.1.2 en la ecuación A.1.6.

$$\bar{m}_i^* + RT \ln \frac{n_i}{n_t} = \sum_{k=1}^N l_k a_{ki} \quad \text{A.1.8}$$

Las siguientes definiciones se hacen por conveniencia.

$$\bar{m}_i^* = -RT \ln S_i \quad \text{A.1.9}$$

$$l_k = RT \ln z_k \quad \text{A.1.10}$$

Podemos modificar la ecuación A.1.8.

$$RT \ln \frac{n_i}{n_t} = RT \ln S_i + RT \sum_{l=1}^N a_{li} \ln z_l \quad \text{A.1.11}$$

Dividiendo entre RT y obteniendo el exponencial de la ecuación A.1.12.

$$n_i = n_t S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.1.12}$$

Sustituyendo la ecuación A.1.12 en la ecuación A.1.7.

$$b_k = n_t \sum_{i=1}^M a_{ki} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.13}$$

La ecuación A.1.13 puede modificarse con el fin de considerar a la cantidad de inertes en el sistema. Para excluir a los inertes del cálculo sustituimos a M por M' , donde éste último término es el número de especies participantes en el equilibrio químico.

$$b_k = n_t \sum_{i=1}^{M'} a_{ki} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.14}$$

Por ello el número total de moles se define como sigue.

$$n_t = n_z + \sum_{i=1}^{M'} n_i \quad \text{A.1.15}$$

Donde n_z es el número de moles de inertes. Si combinamos las ecuaciones A.1.15 y A.1.12.

$$n_t = n_z + \sum_{i=1}^{M'} n_t S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.16}$$



Reordenando.

$$n_t \left(1 - \sum_{i=1}^{M'} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \right) = n_z \quad \text{A.1.17}$$

En la ecuación A.1.14 haciendo $k=1$:

$$\frac{b_1}{n_t} = \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.18}$$

Con el fin de eliminar a n_t , se combinan las ecuaciones A.1.18 y A.1.14.

$$\sum_{i=1}^{M'} a_{ki} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = \frac{b_k}{b_1} \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.19}$$

Por conveniencia se define el siguiente término.

$$r_k = \frac{b_k}{b_1} \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.20}$$

Utilizando la definición anterior.

$$\sum_{i=1}^{M'} a_{ki} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = r_k \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.21}$$

Similarmente, combinando las ecuaciones A.1.17 y A.1.18.

$$1 - \sum_{i=1}^{M'} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = r_1 \sum_{i=1}^{M'} a_{1i} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.22}$$

Repetiendo la acción de la ecuación A.1.20.

$$r_1 = \frac{n_z}{b_1} \quad \text{A.1.23}$$

Factorizando la ecuación A.1.21.

$$\sum_{i=1}^{M'} S_i (1 + r_1 a_{1i}) \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = 1 \quad \text{A.1.24}$$



Operando con la ecuación A.1.21.

$$\sum_{i=1}^{M'} S_i (a_{ki} - r_k a_{1i}) \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = 0 \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.25}$$

Las ecuaciones A.1.24 y A.1.25 se pueden reescribir.

$$\sum_{i=1}^{M'} b_{ki} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} = d_{k1} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.26}$$

Donde.

$$b_{k1} = 1 + r_1 a_{1i} \quad b_{ki} = a_{ki} - r_k a_{1i} \quad k=2,3,\dots, N \quad \text{A.1.27 y A.1.28}$$

El término d_{k1} es la función delta de Kronecker, definida por las ecuaciones A.29.

$$\text{Si } k \text{ es igual a } 1 \text{ entonces } d_{k1} = 1 \quad \text{A.1.29A}$$

$$\text{Si } k \text{ es diferente de } 1 \text{ entonces } d_{k1} = 0 \quad \text{A.1.29B}$$

La ecuación A.1.26 tiene N incógnitas y forma un sistema no lineal. Para resolverla se requieren almacenar valores de a_{li} como de b_{li} , o recalculas una de ellas a partir de la otra en cada iteración. Para mas eficiencia computacional, se utilizará solo b_{li} transformando a_{li} en b_{li} .

$$a_{li} = b_{li} + r_1 a_{1i} \quad l = 2,3,\dots,N \quad \text{A.1.30}$$

Sustituyendo la ecuación A.1.30 en la A.1.26.

$$\sum_{i=1}^{M'} b_{ki} S_i z_1^{a_{1i}} \prod_{l=2}^N z_l^{(b_{li} + r_1 a_{1i})} = d_{k1} \quad \text{A.1.31}$$

O bien.

$$\sum_{i=1}^{M'} b_{ki} S_i \prod_{l=2}^N z_l^{b_{li}} (z_1 \prod_{l=2}^N z_l^{r_1})^{a_{1i}} = d_{k1} \quad \text{A.1.32}$$

Finalmente.

$$\sum_{i=1}^{M'} b_{ki} S_i \prod_{l=1}^N q^{a_{li}} = d_{k1} \quad k=1,2,\dots, N \quad \text{A.1.33}$$



Donde, adicionalmente.

$$a_{1i} = a_{1i} \quad \text{A.1.34}$$

$$a_{li} = b_{li} \quad l = 2, 3, \dots, N \quad \text{A.1.35}$$

$$q_l = z_1 \prod_{l=2}^N z_l^{r_l} \quad \text{A.1.36}$$

$$q_l = z_l \quad l = 2, 3, \dots, N \quad \text{A.1.37}$$

El número total de moles en el equilibrio se puede calcular a partir de la ecuación A.1.18 y la ecuación A.1.12.

$$n_t = \frac{b_1}{\sum_{i=1}^{M'} a_{1i} S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}}} \quad \text{A.1.38}$$

La ecuación A.1.12 puede reescribirse para calcular las fracciones mol.

$$x_i = S_i \prod_{l=1}^N z_l^{a_{li}} \quad \text{A.1.39}$$

Combinando las ecuaciones A.1.38 y A.1.39 se puede definir una relación mas sencilla para calcular el número total de moles al equilibrio.

$$n_t = \frac{b_1}{\sum_{i=1}^{M'} a_{1i} x_i} \quad \text{A.1.40}$$

Las ecuaciones A.1.33 forman un sistema de ecuaciones no lineales que pueden resolverse empleando el método de Newton o alguna técnica similar. Si se emplea el método de Newton, lo preferente es resolver el sistema en $\ln q_l$, con el fin de asegurar que los q_l sean positivos y en caso de hacerse muy pequeños o muy grandes, no provoquen errores numéricos en la computadora. Los elementos de la matriz jacobiana, se calculan con la ecuación A.1.41, donde la ecuación A.1.33 se ha representado como $f=0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_k}{\partial \ln q_i} &= \sum_{i=1}^{M'} b_{ki} a_{li} S_i \prod_{l=1}^N q_l^{a_{li}} \\ &= \sum_{i=1}^{M'} b_{ki} a_{li} x_i \end{aligned} \quad \text{A.1.41}$$



A.2 Estimación de valores iniciales.

Para asignar valores iniciales a las N incógnitas, se parte de la ecuación A.1.39.

$$\ln x_i = \ln S_i + \sum_{l=1}^N a_{li} \ln z_l \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.2.1}$$

Reordenando.

$$\ln x_i - \ln S_i = \sum_{l=1}^N a_{li} \ln z_l \quad i=1,2,\dots, M \quad \text{A.2.2}$$

Las siguientes definiciones de hacen por conveniencia.

$$A_i = \ln x_i - \ln S_i \quad \text{A.2.3}$$

$$B_l = \ln z_l \quad l=1,2,\dots, N \quad \text{A.2.4}$$

La ecuación A.2.2 se transforma.

$$A_i = \sum_{l=1}^N a_{li} B_l \quad l=1,2,\dots, N \quad \text{A.2.5}$$

La ecuación A.2.5 es un sistema lineal de ecuaciones, de cuya solución se puede calcular z_l y por tanto q_l , que son los valores iniciales para la ecuación A.1.33. Nótese que es necesario estimar los valores de x_i en el equilibrio para sustituirlos en la ecuación A.2.3. Como el sistema dado por la ecuación A.2.5 es de N incógnitas, se requieren estimar solo N valores de x_i de las M especies que componen el sistema, siempre y cuando la ecuación A.2.5 describa un sistema de ecuaciones linealmente independiente.



A.3 Cálculo del equilibrio químico con reacciones limitadas cinéticamente.

Al igual que el apartado A.1, el objetivo es minimizar la ecuación A.1.1 vigilando que se cumpla el balance de materia establecido por la ecuación A.1.4. Adicionalmente se busca que el número de moles de las especies que tienen limitaciones cinéticas sea fijo, para nuestro sistema de estudio esas especies son COS, CS₂, H₂, CO y H₂S. Esto se logra imponiendo restricciones adicionales, tal como se muestra a continuación^[18].

$$n_{COS} = b_{COS} \quad A.3.1$$

$$n_{CS_2} = b_{CS_2} \quad A.3.2$$

$$n_{H_2} = b_{H_2} \quad A.3.3$$

$$n_{CO} = b_{CO} \quad A.3.4$$

$$n_{H_2S} = b_{H_2S} \quad A.3.5$$

Con ello, la función lagrangiana se define de la siguiente manera:

$$L = \sum_{i=1}^M n_i m_i + \sum_{k=1}^N \lambda_k \left(b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \right) + \lambda_{COS} (b_{COS} - n_{COS}) + \lambda_{CS_2} (b_{CS_2} - n_{CS_2}) + \lambda_{H_2} (b_{H_2} - n_{H_2}) + \lambda_{CO} (b_{CO} - n_{CO}) + \lambda_{H_2S} (b_{H_2S} - n_{H_2S}) \quad A.3.6$$

En la ecuación A.3.6, b_{COS}, b_{CS₂}, b_{H₂}, b_{CO} y b_{H₂S} son las abundancias molares en el equilibrio para esas especies y deben de calcularse por medios alternos, ya sea mediante el empleo de ecuaciones cinéticas o correlaciones empíricas.

Se procede ahora a minimizar la función lagrangiana respecto a n_i , vigilando que todas las restricciones se cumplan.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq i, COS, CS_2, H_2, CO, H_2S} = m_i - \sum_{k=1}^N \lambda_k a_{ki} = 0 \quad A.3.7$$



$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{COS}} \right)_l = m_{COS} - \sum_{k=1}^N l_k a_{k,COS} - l_{COS} = 0 \quad A.3.8$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{CS_2}} \right)_l = m_{CS_2} - \sum_{k=1}^N l_k a_{k,CS_2} - l_{CS_2} = 0 \quad A.3.9$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{H_2}} \right)_l = m_{H_2} - \sum_{k=1}^N l_k a_{k,H_2} - l_{H_2} = 0 \quad A.3.10$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{CO}} \right)_l = m_{CO} - \sum_{k=1}^N l_k a_{k,CO} - l_{CO} = 0 \quad A.3.11$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{H_2S}} \right)_l = m_{H_2S} - \sum_{k=1}^N l_k a_{k,H_2S} - l_{H_2S} = 0 \quad A.3.12$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial l_k} \right)_{n, l_{j \neq k, COS, CS_2, H_2, CO, H_2S}} = b_k - \sum_{i=1}^M a_{ki} n_i \quad A.3.13$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial l_{COS}} \right)_n = b_{COS} - n_{COS} = 0 \quad A.3.14$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial l_{CS_2}} \right)_n = b_{CS_2} - n_{CS_2} = 0 \quad A.3.15$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial l_{H_2}} \right)_n = b_{H_2} - n_{H_2} = 0 \quad A.3.16$$



$$\left(\frac{\partial L}{\partial l_{CO}} \right)_n = b_{CO} - n_{CO} = 0 \quad \text{A.3.17}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial l_{H_2S}} \right)_n = b_{H_2S} - n_{H_2S} = 0 \quad \text{A.3.18}$$

Si comparamos la ecuación A.1.6 con las ecuaciones A.3.7 a A.3.12 y la ecuación A.1.7 con las ecuaciones A.3.13 a A.3.18 observamos que son semejantes. Esa semejanza nos es útil al momento de resolver el sistema. Las ecuaciones A.3.7 a A.3.12 se pueden simplificar.

$$m_l - \sum_{k=1}^{N'} l_k c_{ki} = 0 \quad k=1,2,3,\dots,N,N+1,\dots,N' \quad \text{A.3.19}$$

Similarmente, las ecuaciones A.3.13 a A.3.18 se pueden simplificar.

$$b_k - \sum_{i=1}^M c_{ki} n_i = 0 \quad k=1,2,3,\dots,N,N+1,\dots,N' \quad \text{A.3.20}$$

Donde N' es igual al número de elementos presentes en el sistema mas el número de restricciones adicionales. El valor de c_{ki} se asigna según el siguiente criterio:

- $c_{ki} = a_{ki}$ si k es menor o igual que N para todo valor de i .
- $c_{ki} = 1$ si k es mayor que N y si i es la especie restringida por l_k .
- $c_{ki} = 0$ si k es mayor que N y si i no es la especie restringida por l_k .

Las ecuaciones A.3.19 y A.3.20 son idénticas a las ecuaciones A.1.6 y A.1.7 por lo que se resuelven tal como se describe en el apartado A.1, reemplazando solamente a_{ki} por c_{ki} . Los estimados iniciales se establecen de la misma manera que se describe en el apartado A.2.



