

03.77 13

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

METODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINACIONES DE SOLUBILIDAD
DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA

Por: E.A. ROJO, M.A. MOLINARI Y O.A. LIRES

JULIO 1977

METODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINACIONES DE SOLUBILIDAD
DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA

POR E.A. ROJO, M.A. MOLINARI Y O.A. LIRES.

DIVISION FISICOQUIMICA

JULIO 1977

I) INTRODUCCION.

En el Informe AP-FQ-15 (1976) hemos mencionado la existencia de tres publicaciones relativamente modernas en este tema^(1,2,3) realizadas en distintos rangos que apenas se superponen, dificultando de esta manera la comparación directa entre ellos; solamente es posible entonces la confrontación de valores extrapolados.

El trabajo que más se aproxima a las condiciones de operación del proceso GS. es el de Selleck⁽²⁾, a pesar del amplio intervalo de temperaturas empleado que hace difícil una interpolación precisa de sus resultados⁽⁴⁾. Por otra parte se han manifestado algunas dudas sobre su exactitud especialmente en las determinaciones a baja temperatura^(3,5) y se ha indicado la conveniencia de realizar nuevas mediciones⁽⁶⁾.

Por este motivo hemos hecho una serie de determinaciones que cubren todo el rango de interés del proceso GS. ,

El método empleado es similar al de Wright y Maass⁽¹⁾, adaptado para presiones más elevadas mediante el empleo de un recipiente, válvula y manómetro de acero inoxidable; consiste en la medición de presión de vapor de soluciones de SH_2 y H_2O de composición conocida a distintas temperaturas. El método de cálculo es también similar habiéndose introducido las siguientes modificaciones:

- 1) Se consideró la variación del volumen del recipiente con la temperatura.
- 2) Se emplearon los coeficientes de compresibilidad del SH_2 ⁽⁶⁾ para el cálculo de la concentración de SH_2 en la fase gaseosa.

II) PARTE EXPERIMENTAL.

1) Descripción del aparato y materiales.

Se utilizó una línea de vacío para la medición de volúmenes, llenado y posterior vaciado de los componentes (SH_2 y H_2O) y un sistema de medición para presión.

Como accesorios se usaron baños termostáticos de distinto tipo.

1.1) Materiales: Sulfuro de hidrógeno: Matheson calidad CP, 99,5%, principal impureza CO_2 , contenido en cilindro tamaño LB (0,5 libra) con regulador manual (Matheson 3332). Secado con P_2O_5 .

1.2) Línea de vacío: Los volúmenes, dimensiones y otros datos de interés se ven en la Fig. 1.

El equipo de bombeo consiste en una bomba mecánica y una difusora de aceite de silicona de 20 l/min. de capacidad, marca Bombacio y un vacuómetro Pirani-Phening 3P-1PE marca Bombacio.

La calibración volumétrica se realizó con SH_2 según el siguiente procedimiento:

- a) Se carga SH_2 por llave "D" en toda la línea, previamente evacuada a 10^{-6} torr.
- b) Se condensa con nitrógeno líquido en la trampa y se desgasa por 3 sucesivos ciclos de condensación, evacuación y expansión.
- c) Se reemplaza en "D" el cilindro de SH_2 por un balón de volumen conocido (411,03 ml medido por llenado con H_2O y pesada). Se evacúa y se expande el SH_2 , que estaba condensado en la trampa y aislado por "B", en toda la línea. Se mide la presión resultante en el manómetro de Hg y la temperatura ambiente.
- d) Se aísla el balón calibrado, y el resto del SH_2 de la línea se condensa y aísla en el balón de depósito.
- e) Expandiendo el SH_2 contenido en el balón calibrado a las distintas secciones de la línea y midiendo las presiones y temperaturas ambientes, se calcula el volumen de estas.

Este procedimiento, a partir del punto c) se repite, varias veces y se toma el promedio de valores. En los cálculos se tuvo en cuenta la variación de volumen debido al desplazamiento del Hg en el tubo del manómetro (0,102 ml/cm), tomándose como cero arbitrario, independientemente de la presión atmosférica del día, en el punto "30 mm " de la escala fija.

Se aplicó en los cálculos el factor de compresibilidad del SH_2 , y la variación de altura de la columna del manómetro de Hg, por variación en el nivel del depósito inferior.

El método descrito se utilizó también para hallar el volumen del recipiente a presión.

1.3) Recipiente para presión de acero inoxidable. Ver Fig.2 y plano anexo que incluyen datos sobre dimensiones y elementos usados.

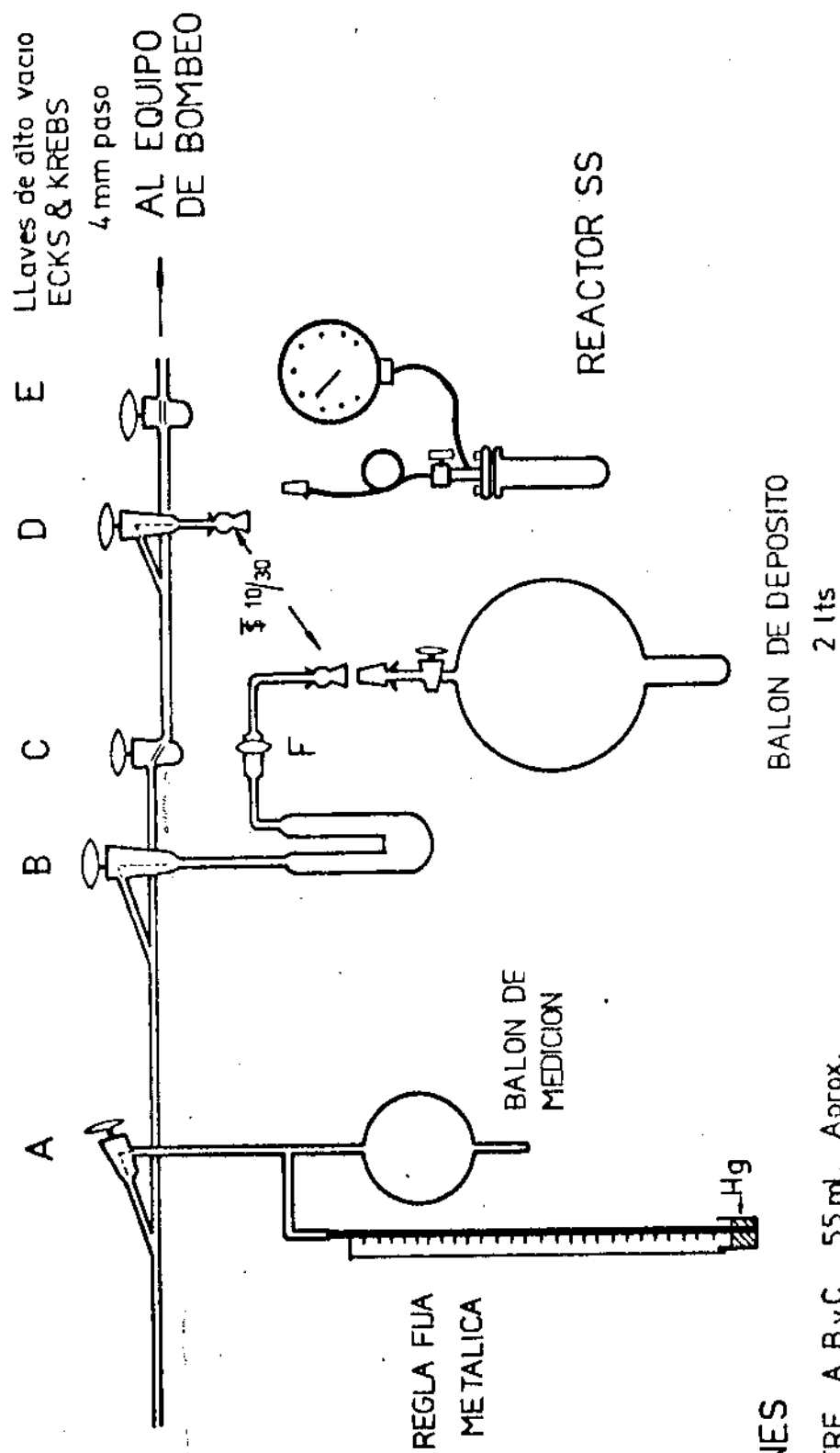
En la operación 6 se observó pérdidas en la válvula de cierre del recipiente. Al ser desarmada, se constató ataque en el extremo del vástago, en la zona del asiento. Este está constituido por un acero endurecido (17-4PH), distinto al resto de la válvula. En consecuencia para las operaciones siguientes se decidió intercalar un sector de caño de 1/8" antes de la llave para evitar contacto del líquido, como se muestra en la Fig. 2.

El equipo se probó, antes de su llenado con SH_2 a presión, mediante pruebas con alto vacío y presión de nitrógeno de hasta 20 atm y temperaturas hasta 100°C, para detectar pérdidas.

Un manómetro similar al usado, pero con escala hasta 10 atm., también fué ensayado pero finalmente no se usó por dañarse accidentalmente.

Se comprobó además reproducibilidad de lecturas, con ciclos de ascenso y descenso de temperaturas y de confiabilidad de cierres con aperturas sucesivas. Se aceptó usar arandelas nuevas de teflón después de cada apertura de la tapa.

1.4) Medición de temperatura: Para el rango entre 25 y 100°C se mantuvo la temperatura constante mediante un termostato



VOLUMENES

LINEA ENTRE A,B y C 55 ml. Aprox.

LINEA ENTRE C,D y E 39 ml. Aprox.

TRAMPA ENTRE B y F 115 ml Aprox.

BALON DE MEDICION ENTRE A y 3 cm DE ESCALA EN REGLA METALICA 531,3 ml

MANOMETRO DE MERCURIO: 0.102 ml por cm. de longitud.

FIG. 1

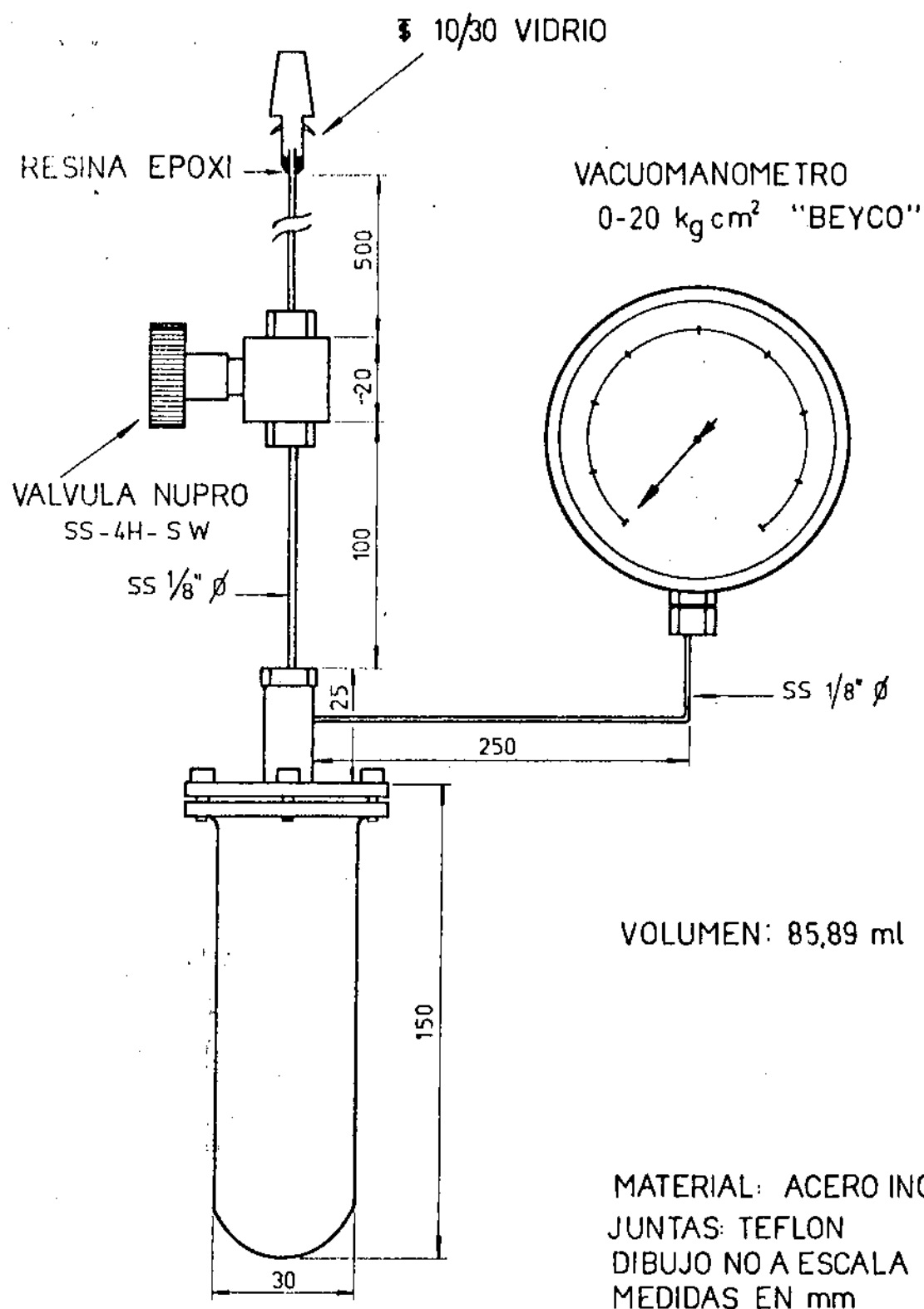


FIG. 2

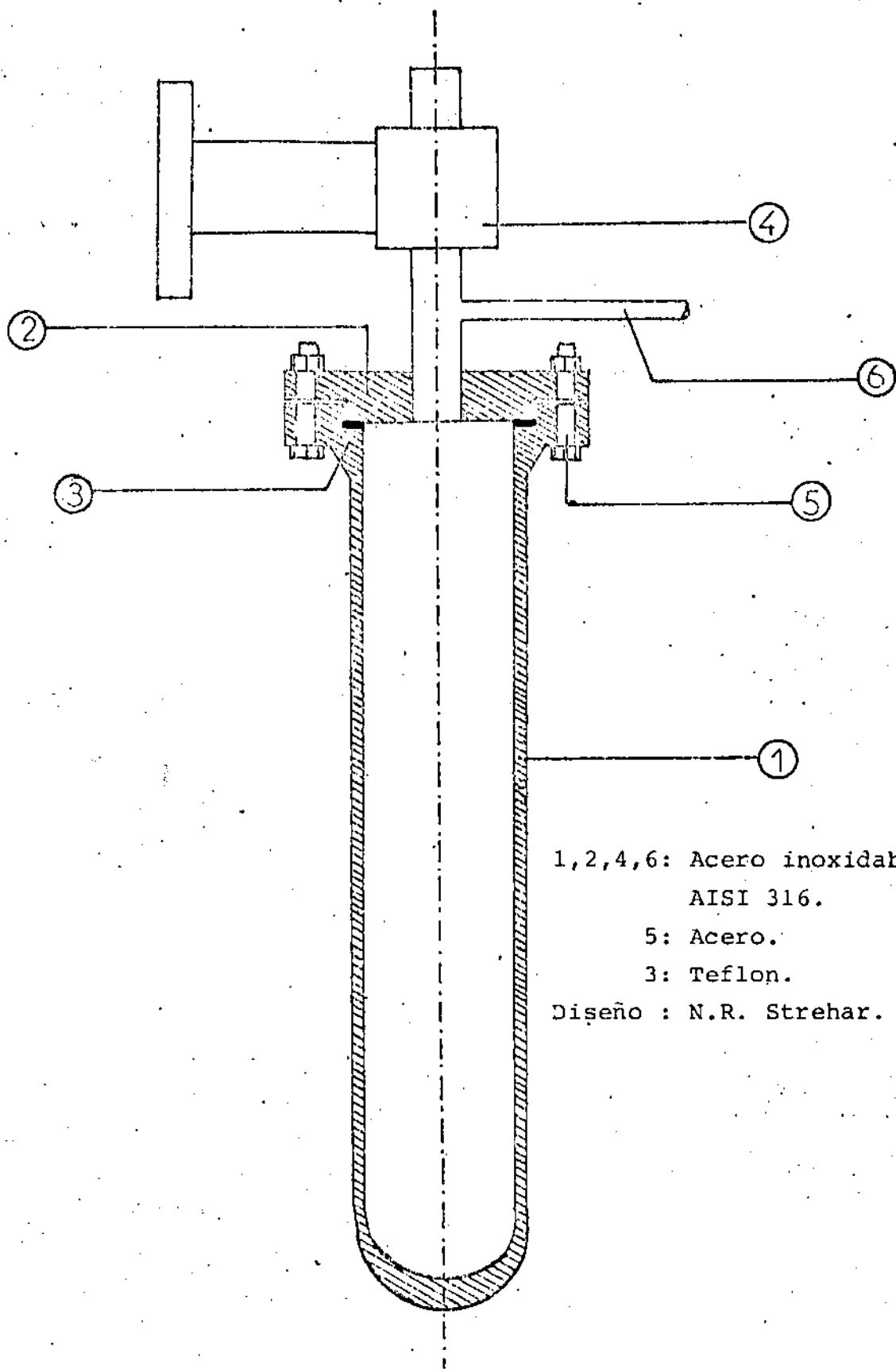


FIG. 2

Plano anexo
Recipiente a presión

"MGW Lauda" modelo WB 20 y para temperaturas superiores con un baño de distintas soluciones de cloruro de calcio de punto de ebullición constante.

En ambos casos se midió la temperatura con termómetros de Hg al $0,1^{\circ}\text{C}$, corregidos por error de punto cero y 100°C .

1.5) Medición de presión: El manómetro utilizado fué un vacuomanómetro "Beyco" de acero inoxidable, con escala $0-20 \text{ Kg/cm}^2$ y $0,5 \text{ Kg/cm}^2$ por división. Fué calibrado según normas DIM 16005 en el Dep. de Física del I.N.T.I. Los resultados se incluyen en la Tabla I.

Se realizó un control de la calibración trasvasando volúmenes conocidos de gas (SH_2) y determinando la presión resultante.

Aplicando en los cálculos los coeficientes de compresibilidad conocidos, se obtuvieron valores coincidentes.

En algunas experiencias a temperatura apreciablemente superior a la ambiente, el manómetro podía permanecer más frío que el resto del recipiente a presión. Se ensayó su calentamiento mediante cintas calefactoras eléctricas y control con termocupla, después de comprobar que el manómetro no era afectado por este procedimiento.

Los resultados con manómetro caliente no mostraron diferencias significativas con los de manómetro frío.

2) Procedimiento experimental.

El método elegido es similar al de Wright y Maass⁽¹⁾, modificado para permitir alcanzar hasta 20 atm de presión; consiste en medir la presión total de un sistema $\text{SH}_2\text{-H}_2\text{O}$ constituido a partir de cantidades conocidas de ambos componentes, en función de la temperatura.

A partir de esos datos globales de composición, del volumen del recipiente y de la curva de presión de vapor del agua en función de la temperatura se puede calcular la composición

del líquido, o sea la solubilidad de SH_2 en agua.

Se debe conocer además las densidades del agua y SH_2 en función de la temperatura, el coeficiente de dilatación lineal del material del recipiente, el coeficiente de compresibilidad del SH_2 , etc., como se detalla en el parágrafo "Cálculo".

Las operaciones a realizar son las siguientes:

- 1) Se carga una cantidad medida (pesada por diferencia) de agua destilada en el recipiente de acero y se cierra la tapa. Se conecta a la línea como se indica en Fig. 1.
- 2) Se desgasa el agua en la línea, mediante 3 ciclos de fusión, congelamiento a -196°C (N.L.) y evacuación a 10^{-6} torr. Como el recipiente es de acero, y no se puede seguir visualmente el proceso, se estimó en aproximadamente 10 minutos el tiempo de congelamiento con N.L. y 15 minutos de calentamiento con soplador de aire caliente para descongelar.
- 3) Se mide en la línea de vacío el volumen calculado de SH_2 para la determinación que se desea realizar, midiéndose presión y temperatura del volumen del gas del balón de medición.
- 4) Se transfiere totalmente el volumen de SH_2 , condensando con N.L., al recipiente de acero. Se cierra la llave "D" y la válvula del reactor y se separa éste de la línea.

Para determinaciones a alta presión y baja temperatura, fué necesario agregar hasta 2175 ml de SH_2 a PTN, lo que debió hacerse en hasta 3 operaciones sucesivas.

La disolución de las primeras porciones de SH_2 debieron hacerse calentando cuidadosamente hasta temperatura ambiente para evitar exceder momentaneamente la presión máxima de 20 atm.

- 5) Se coloca en el baño termostatzado y se inicia la serie de mediciones, agitando todo el recipiente de acero, como se ve en la Fig. 3, a temperatura constante a partir de 25° hasta 130°C .

Para asegurar que la medición de presión corresponde al equilibrio en cada temperatura dada, se efectúan lecturas del manómetro con intervalos de 15 minutos a partir del momento en que el termostato alcanza dicha temperatura.

Se comprobó que entre 30 y 45min. eran suficientes

AMPLITUD DEL MOVIMIENTO (EN EL EJE): 2 cm

FRECUENCIA: $\sim 100/\text{min}$

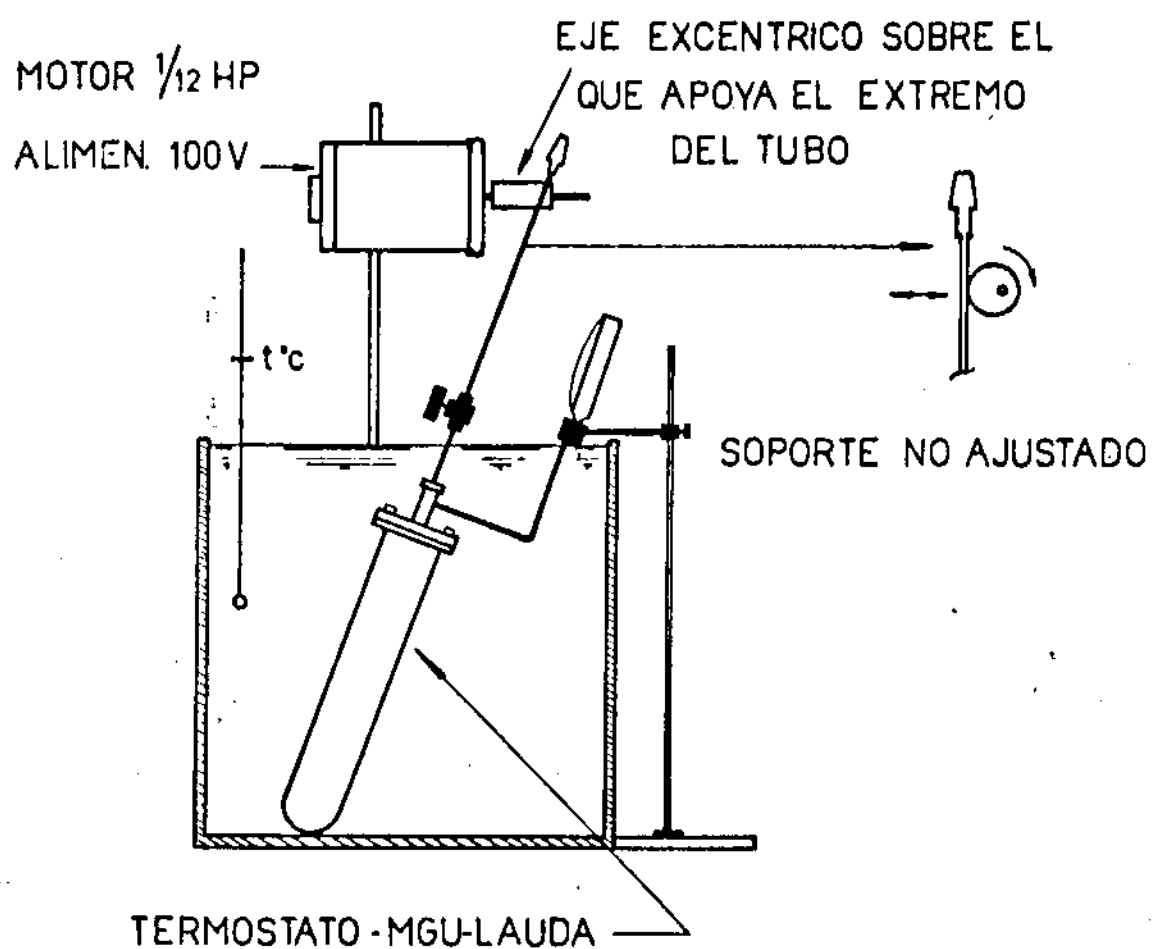


FIG. 3

para alcanzar el equilibrio (lecturas de presión constante) dependiendo este de la velocidad de calentamiento y de la zona de temperatura en que se trabaje. Un divisor de escala permitía lecturas en el manómetro de $0,05 \text{ Kg/cm}^2$.

Una vez terminadas las mediciones de presión en función de la temperatura, el aparato se vuelve a conectar en la línea de vacío. Se congela a -196° y se evacúa la conexión. Se deja ir a temperatura ambiente conectando a una trampa a -196° , hasta que cerrando la válvula del reactor no se observa aumento de presión. El SH_2 destilado a la trampa contiene un poco de agua que se elimina con P_2O_5 . El reactor se retira de la línea de vacío y se abre para una nueva carga de agua.

En operaciones con cantidades crecientes de SH_2 (presiones crecientes) no se efectuó el vaciado del SH_2 , sino que después de congelar la solución de la operación anterior y evacuar la conexión, se procedió al agregado de una porción adicional de SH_2 a dicha solución.

III) DATOS EXPERIMENTALES.

1) Calibraciones volumétricas.

1.1) Reactor de acero inoxidable:

Operaciones 1 al 6:

Promedio $V_1 = 83,8 \pm 0,2 \text{ ml}$

Operaciones 7 al 10:

Promedio $V_1 = 85,9 \pm 0,2 \text{ ml}$

1.2) Balón de medición V_2 :

Promedio: $V_2 = 531 \pm 1,5 \text{ ml}$

Balón de 2 l: balón adicional de aproximadamente
2 litros = 2070,6 ml (usado en operación 9 y 10)

2) Presión de equilibrio en función de la temperatura.

T: Temperatura de la experiencia en °C, corregida por error de termómetro.

P: Presión leída del sistema, sin correcciones, en Kg/cm².

Se toma como valor de equilibrio luego de 2 lecturas constantes sucesivas con intervalos de 15 minutos.

H₂O: Cantidad de agua usada.

SH₂: Presión de SH₂ = (presión leída-cero manómetro)

Operación 1. (12/I/77)

H₂O : 20 ml.

SH₂ : 490 mm Hg

(V₂ a 300 °K)

Operación 2. (14/I/77)

H₂O : 20 ml.

SH₂ : 101,5 torr (V₂ a 299,5°K) +
volumen de la operación 1.

T	P	T	P
40	2,48	40	3,20
50	2,80	50	3,60
60	3,10	60	3,90
70	3,45	70	4,25
80	3,75	80	4,70
90	4,10	90	5,10
95	4,40	95	5,30

Operación 3. (21/I/77) H_2O : 20 ml. SH_2 : 137 torr (V_2 a $26,6^\circ C$) +
volumen de operación 2.

T	P
40	4,15
50	4,60
60	5,00
70	5,40
80	5,85
90	6,30
95	6,55

Operación 4. (25/I/77)

Suspendida por pérdidas.

Operación 5. (3/II/77) H_2O : 50 ml SH_2 : 518 torr (V_2 a $24^\circ C$)

T	P
30	1,5
40	2,0
50	2,45
60	2,85
70	3,30
80	3,80
90	4,35
95	4,55

Operación 6. 7/II/77 H_2O : 50 ml. SH_2 : 254 torr (V_2 a $26^\circ C$) +
volumen operación 5.

T	P
40	3,40
50	4,00
60	4,75
70	5,35

Se suspende por pérdidas.

Operación 7. (18/II/77) H_2O : 40,39 g SH_2 : 497,76 torr + 493,65 torr
(V_2 a 24,5 °C)

T	P
30	4,00
40	4,80
50	5,65
60	6,40
70	7,20
Suspendidas por problemas en instalación eléctrica	

Operación 7A. 22/II/77 H_2O : 40,39 g SH_2 : 233,5 torr (V_2 a 24,3°C) +
volumen de operación 7.

T	P
30	6,00
40	6,25
50	7,20
60	8,10
70	9,05
80	9,85
90	10,70

Operación 8. (28/II/77) H_2O : 40,68 g SH_2 : (478,5 + 492,5 + 492,5)
torr. (V_2 a 25,8°C)

T	P
30	6,50
40	7,95
60	10,10
80	12,05
90	13,05

Operación 8A. (1/III/77) H_2O : 40,68 g SH_2 : 578,0 torr (V_2 a 25°C) +
volumen de operación 8.

T	P
30	9,70
40	11,15
50	12,70
70	15,40
80	16,80
90	18,15
95	19,10

Operación 8B. (2/III/77) H_2O : 40,68 g SH_2 : 336,0 torr (V_2 a 24,3°C)
+ vol. de operación 8A.

T	P
30	11,45
40	13,20
50	14,90
60	16,55
70	18,15

Operación 8C (3/III/77) H_2O : 40,68 g SH_2 : 324,0 torr (V_2 a 24,5°C)
+ vol. de operación 8B.

T	P
30	13,20
40	15,15
50	17,15
60	19,15

Operación 9. (12/III/77) H_2O : 34,98 g SH_2 : 705,5 torr (V_2 + balón
de 2 litros, 21,5°C) -
89,0 torr (V_2 a 21,5°C)

T	P
30	18,1

NOTA: Para conseguir la disolución total se enfrió a 0° y se llevó a 30°C varias veces, hasta obtener presión constante a 30°C.

Operación 10. (19/IV/77) H_2O : 39,55 g SH_2 : 392,0 torr (balón de 2
litros, 21,5°C) - 3,5 torr
(V_2 a 21,5°C)

T	P
60	10,50
70	11,60
80	12,60
90	13,70
106	14,80
110	15,25
115	15,65
120	16,20
125	16,75

NOTA: Desde 106°, baño de solución de Cloruro de Calcio.

En las operaciones 9 y 10 el SH_2 empleado se expresa como una diferencia, esto es debido a que dado que el tiempo de condensación de la carga del reactor resultaba prolongado, y corriéndose el riesgo de enfriar excesivamente la junta de este, se interrumpía la operación cargándose solamente una parte del SH_2 medido.

IV) CALCULOS.1) Datos iniciales:

1.1) Volúmen, presión y temperatura del SH_2 medidos en la línea de vacío:

1.1.1) Volúmen balón real: $V_2 = V_B + V_C$

V_B : Vol. balón de medición.

V_C : Vol. capilar del manómetro.

$V_C = 0,0102$ (presión leída en mm - f_1)

$f_1 = 30$ mm, límite convencional entre volúmen de balón y de capilar.

1.1.2) Presión real: $p = \left[(\text{presión, torr}) \times f_2 \right] + \text{presión}$

presión = presión leída-cero del manómetro del día.

f_2 = factor corrección por variación nivel del reservorio de mercurio = 0,0147.

1.1.3) T = Temperatura del balón: ($^{\circ}\text{K}$)

1.2) Presión total del sistema (atm):

$$p = \frac{(\text{pr. leída Kg/cm}^2 + \Delta) + 1}{1,033}$$

Δ = corrección del manómetro. Tabla I

1.3) Masa de agua: m (gramos).

1.4) Volúmen total del reactor a temperatura ambiente: V_R (ml).

1.5) Temperatura de la experiencia: T_i ($^{\circ}\text{K}$).

II) CALCULOS.

1) Moles de SH_2 total: n_t .

$$n_t = \frac{p \cdot V_2}{ZRT}$$

Z : coeficiente de compresibilidad del SH_2 seco (Ver Fig. 4)

2) Moles de SH_2 disuelto: n_d

$$n_d = n_t - n_g$$

n_g : moles de SH_2 en fase gas

3) Moles de SH_2 en fase gas: n_g

$$n_g = \frac{P_g \cdot V_g}{Z \cdot R \cdot T_i}$$

P_g = presión parcial de SH_2 en fase gas = $P - p_V$

(p_V = presión de vapor del H_2O a la temperatura T_i ,
Tabla II)

V_g = volúmen fase gas = $V_{R_T} - V_L$

(V_{R_T} = volúmen del reactor a la temperatura T_i).

(V_L = volúmen del líquido).

$$V_{R_T} = V_R (1 + \beta(T_i - 298))$$

β : coeficiente de dilatación cúbica del acero inoxidable SS-304.

$$= 3 \alpha = 28,8 \frac{\mu \text{ pulg.}^3}{\text{pulg.}^3 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

(Handbook C.&P. CRC 1969 D-150) (Ver Tabla V)

$$V_L = V_{\text{agua}} + V_{g_d}$$

V_{g_d} = volúmen aproximado de SH_2 disuelto.

$$V_L = \frac{m}{d_a} + \frac{S \cdot n_{\text{agua}} \cdot 34,08}{\delta}$$

d_a = densidad de agua a temperatura T_i (Ver Tabla III)

S = solubilidad aproximada en mol/mol.

$$n_{\text{agua}} = \frac{m}{18,02} : \text{N}^\circ \text{ moles de agua.}$$

δ = densidad del SH_2 líquido a temp. T_i (Ver Tabla IV)

34,08 = P.M. del SH_2

18,02 = P.M. del H_2O

NOTA: Una vez calculado S a partir del dato aproximado de S , se repite con este valor.

4) Solubilidad en mol de SH_2 /mol de agua

$$S = \frac{n_d}{n_{\text{agua}}}$$

5) Selección de datos:

Los resultados se representan y/o se ponen en forma analítica aplicando el método de cuadrados mínimos. Algunos puntos que se apartan notablemente de las curvas obtenidas son descartados.

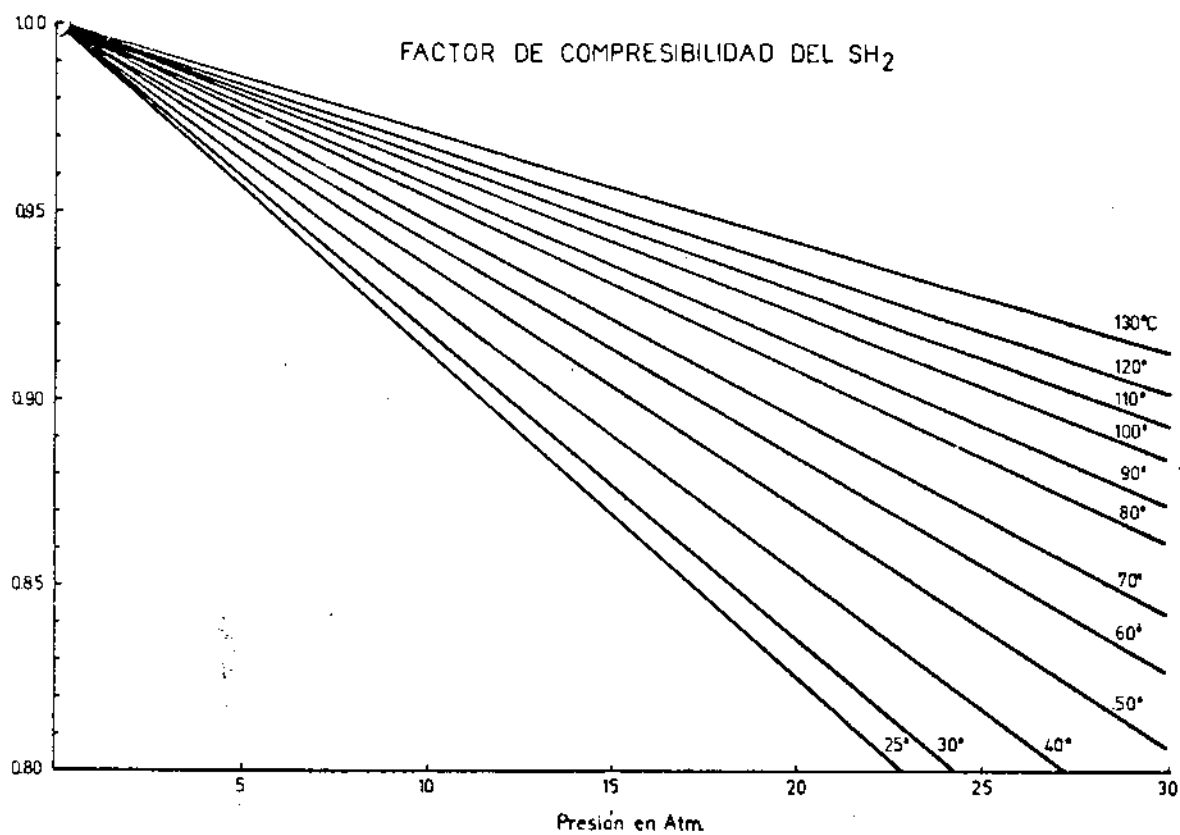


FIG. 4

Gráfico del factor de compresibilidad del SH₂ (valores extraídos de W.P. Bebbington, V.R. Thayer; J.F. Proctor, DP-400 (TID-4500), 1959).

TABLA I

Corrección del manómetro

(INTI, Dep. Física)

Presión real Kg/cm ²	Presión indicada Kg/cm ²	Δ Kg/cm ²
0	0	-----
1	0,8	+ 0,2
2	1,8	0,2
3	2,7	0,3
4	3,6	0,4
5	4,6	0,4
6	5,5	0,5
7	6,5	0,5
8	7,5	0,5
9	8,5	0,5
10	9,5	0,5
11	10,5	0,5
12	11,5	0,5
13	12,5	0,5
14	13,5	0,5
15	14,5	0,5
16	15,4	0,6
17	16,5	0,5
18	17,5	0,5
19	18,6	0,4
20	19,7	0,3

TABLA V

TABLA IV

TABLA III

TABLA II

T°C	(1) P _v Presión vapor H ₂ O torr	(2) d _a Densidad del agua g/ml	(3) δ Densidad SH ₂ líq. g/ml	(4) V _{R,T} Vol. reactor Corr, ml. Op. 1-6 Op. 7-10
25	23,75	0,9970	0,775	83,8 85,9
30	31,824	0,9957	0,762	83,8 85,9
40	55,324	0,9922	0,734	83,8 85,9
50	92,51	0,9880	0,703	83,9 86,0
60	149,38	0,9832	0,669	83,9 86,0
70	233,7	0,9778	0,632	84,0 86,0
80	355,1	0,9718	0,591	84,0 86,1
90	525,76	0,9653	0,547	84,0 86,1
95	633,9	0,9619	0,532	84,1 86,1
100	760	0,9583	0,500	84,1 86,2
110	1074,56	0,9510	0,449	84,1 86,2
120	1489,14	0,9434	0,396	84,2 86,2
130	2026,16	0,9352	0,339	84,2 86,3

1) Handbook of Chem. and Phys. CRC 1969, D-159

2) Handbook of Chem. and Phys. CRC 1969, F-5

3) AECL-4255 pag. 8 : d_t = 0,82626 - 1,6465 x 10⁻³T - 1,61354 x 10⁻⁵ T²

4) Handbook of Chem. and Phys. CRC 1969, D-150

TABLA VI

Solubilidad de sulfuro de hidrogeno en agua.

25 °C		30 °C		40 °C	
P	S	P	S	P	S
2,35	0,00432	2,65	0,00422	3,10	0,00400
3,05	0,00560	3,30	0,00521	3,60	0,00467
3,50	0,00643	3,90	0,00629	4,35	0,00565
3,65	0,00666	3,95	0,00631	4,55	0,00596
4,55	0,00813	5,25	0,00849	5,35	0,00682
6,25	0,0106	6,65	0,0104	6,05	0,00790
7,45	0,0127	7,95	0,0124	7,55	0,00968
10,25	0,0177	11,05	0,0172	9,00	0,0117
11,75	0,0211	12,75	0,0201	12,45	0,0162
13,35	0,0237	14,30	0,0229	14,35	0,0188
		19,00	0,0301	16,15	0,0214
50 °C		60 °C		70 °C	
P	S	P	S	P	S
3,55	0,00383	4,05	0,00369	4,55	0,00358
3,95	0,00427	4,30	0,00388	4,65	0,00366
4,70	0,00517	5,15	0,00468	5,55	0,00440
5,20	0,00573	6,00	0,00548	6,65	0,00536
5,75	0,00629	6,25	0,00577	10,15	0,00840
6,85	0,00744	7,65	0,00703	12,10	0,00997
8,40	0,00921	11,05	0,0104	15,40	0,0128
10,05	0,0110	15,30	0,0145	19,50	0,0162
13,80	0,0154	17,85	0,0169	21,80	0,0183
15,90	0,0178	19,90	0,0193		
18,05	0,0203				

TABLA VI (cont.)

80 °C		90 °C		100 °C	
P	S	P	S	P	S
5,00	0,00351	5,35	0,00340	5,80	0,0032
5,95	0,00419	5,50	0,00346	8,45	0,00500
7,15	0,00520	6,35	0,00411	12,75	0,00774
7,25	0,00523	7,80	0,00518	15,20	0,00914
11,00	0,00812	11,85	0,00789	15,40	0,00926
13,15	0,00970	14,20	0,00934	20,60	0,0127
18,05	0,0134	19,40	0,0130		
20,95	0,0156	22,50	0,0150		

110 °C		120 °C		130 °C	
P	S	P	S	P	S
11,30	0,00598	12,30	0,00572	18,00	0,00858
13,60	0,00761	14,95	0,00762	18,65	0,00895
16,25	0,00901	17,20	0,00886	19,50	0,00943
16,30	0,00902	17,40	0,00889		
22,00	0,0126	19,50	0,0103		

P = Presión total en atmosferas.

S = Solubilidad expresada en moles de H_2S /moles de H_2O .

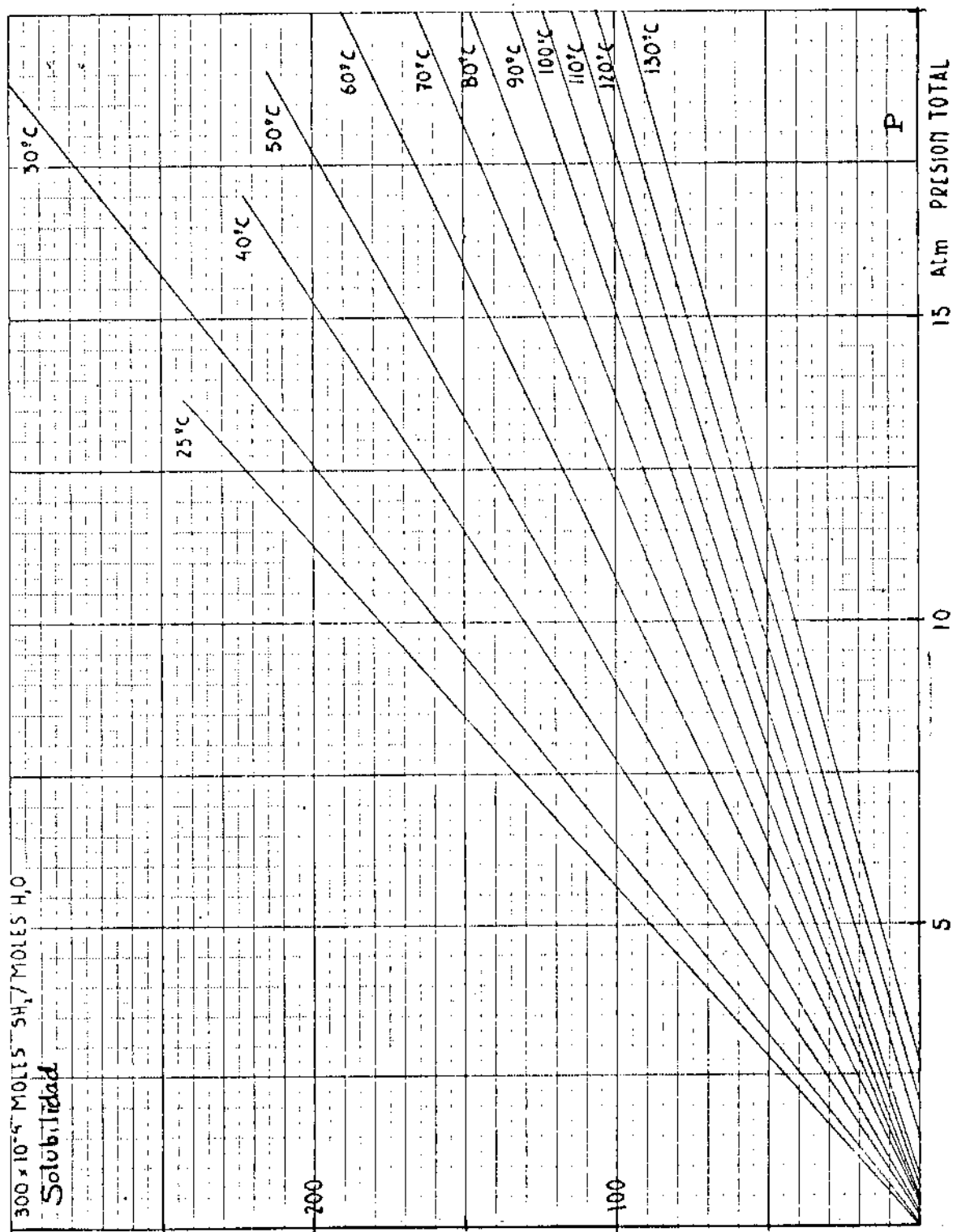


FIG. 5

Solubilidad de sulfuro de hidrógeno en agua.

V) RESULTADOS OBTENIDOS Y CALCULO DE ERRORES.

Los datos finales, ordenados para distintas temperaturas, en función de la presión se presentan en la Tabla VI y Fig.5.

Sobre estos resultados se hizo una estimación de errores y una comparación con otros valores disponibles.

1) Cálculo de errores.

Según el método experimental y de cálculo usado el error de la solubilidad ϵ_s resulta:

$$\epsilon_s = (\epsilon_{n_d}^2 + \epsilon_{n_{\text{agua}}}^2)^{1/2} \quad \text{Ej.: } \epsilon_A = \frac{\Delta A}{A}$$

$$\epsilon_{n_d} = (\epsilon_{n_t}^2 + \epsilon_{n_g}^2)^{1/2}$$

Considerando nulos los errores de las constantes y parámetros de Tablas que entran en el cálculo:

$$\epsilon_{n_d} = (\epsilon_p^2 + \epsilon_v^2 + \epsilon_T^2 + \epsilon_P^2 + \epsilon_{V_g}^2 + \epsilon_{T_i}^2)^{1/2}$$

Los errores máximos estimados de estas mediciones experimentales según el método usado son:

$$\epsilon_{n_{\text{agua}}} = \frac{0,01}{40} = 0,00025$$

$$\epsilon_p = \frac{0,1}{100} = 0,001$$

$$\epsilon_v = \frac{1,5}{500} = 0,003$$

$$\epsilon_t = \frac{0,1}{300} = 0,0003$$

$$\epsilon_p = \frac{0,05}{2} = 0,025$$

$$\epsilon_{V_g} = \epsilon_{V_R} = \frac{0,2}{85} = 0,002$$

$$\epsilon_{T_i} = \frac{0,1}{300} = 0,0003$$

Es evidente que todos los errores son despreciables en comparación con el de medición de presión en el manómetro del aparato de acero inoxidable (ϵ_p).

Este error varía desde el valor máximo arriba indicado o sea 2,5% para 2 atm., hasta un mínimo de aproximadamente 0,5% para altas presiones (20 atm.), con valores intermedios proporcionales a la presión.

2) Comparación de resultados.

Las mediciones realizadas en el mismo rango de presión y temperatura que en el trabajo de Wright y Maass, es decir hasta 60°C y presión de 5 atmósferas, coinciden con aquellos con una desviación promedio del 1% y una máxima del 2%. Esta coincidencia puede considerarse muy satisfactoria.

En cuanto a la comparación de los resultados de Selleck⁽²⁾ observamos que a baja temperatura (hasta 40°C) y presiones entre 10 y 20 atmósferas las diferencias observadas van del 10 al 14%; en todos los casos las solubilidades determinadas en este trabajo son mayores que las medidas por Selleck. En el rango de temperatura entre 50°C y 100°C esta diferencia disminuye hasta un promedio del 5%, indicando siempre nuestros valores mayores solubilidades.

Finalmente para temperaturas entre 110°C y 130°C se observa una buena coincidencia, con diferencias promedio del orden del 1,5%, siendo nuestros valores en algunos casos mayores y en otros menores que los del trabajo mencionado.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R.H. Wright y O. Maass; Can J. Research, 6, p. 94, (1932)
- 2) F.T. Selleck; L.T. Carmichael y B.H. Sage; Ind. Eng. Chem. 44, (9), p. 2219-26, (1952).
- 3) E.C.W. Clarke y D.N. Glew; Can J. Chem. 49, p. 691, (1971)
- 4) M.P. Burges y R.P. German; A.I.Ch.E. Journal, 15, (2), p. 273, (1969).
- 5) AECL 4255, (1972).
- 6) Annual Report 1973-1974 AECL 4830, p. 38. (1974).

METODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINACIONES DE SOLUBILIDAD
DE SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA

POR E.A. ROJO, M.A. MOLINARI Y O.A. LIRES.

DIVISION FISICOQUIMICA

JULIO 1977