

MI-76A FISICOQUÍMICA METALURGICA

Dr. Jesús M. Casas, Universidad de Chile

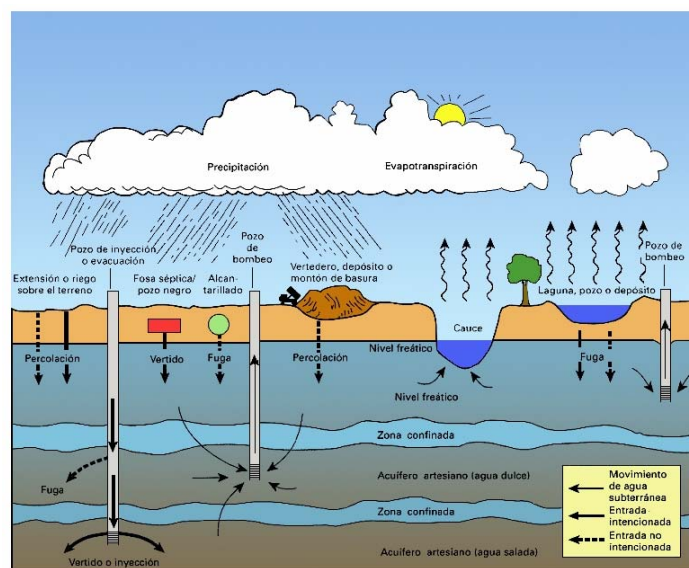
**Especiación de Soluciones con Electrólitos
y Sistemas Geo-Hidro-Metalúrgicos: Aguas-Mineral**

Bibliografía

- "Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters". W. Stumm & J.J. Morgan, 3rd edition, John Wiley & Sons, USA., 1996.
- "Aqueous Environmental Geochemistry". Donald Langmuir. Prentice Hall, USA., 1997.
- "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics". J.F. Zemaitis, et al. (DIPPR)-AICHE, N.Y., USA., 1986.
- "Models for Electrolyte Solutions". M. Rafal, J.W. Berthold, N.C. Scrivner & S.L. Grise, In: *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, S.I. Sandler, (Eds.), Ch. 7, pp. 601-670. Marcel Dekker, Inc., New York, USA., 1994.
- "PHREEQC A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations". (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)
- "Rate Processes of Extractive Metallurgy". Hong Yong Sohn and Milton E. Wadsworth (eds.). Plenum Press, New York, 1979.

ESPECIACIÓN EN SISTEMAS GEO-HIDRO-METALURGICOS

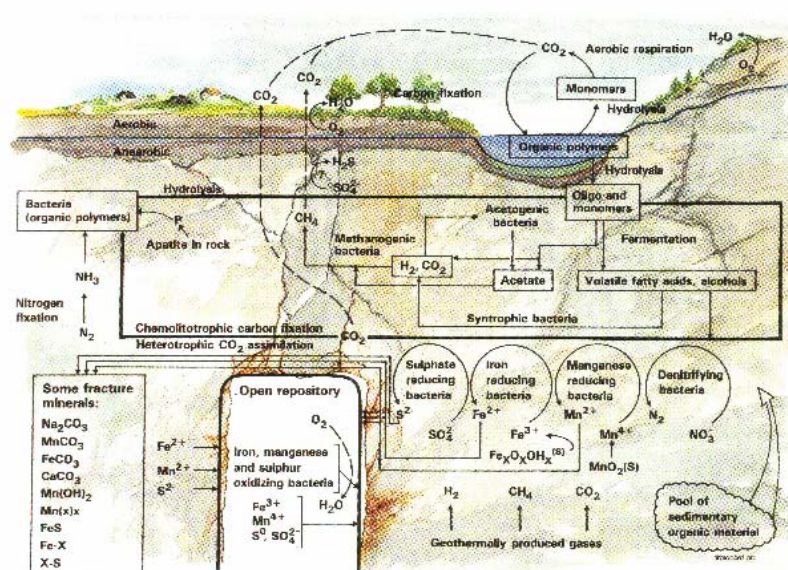
SISTEMAS ACUOSOS



SISTEMAS AGUA-MINERAL



SISTEMAS GEO-QUIMICOS



AGUA

Elemento	Concentración ppm, mg/L
Ca(tot)	194
Cl (tot)	128
SO4(tot)	284
HCO3	122
Mg	11.3
Fe(II)	4
Fe(III)	7
Si	5
N nitratos	0.5
N nitritos	0.02
NH3	0.04
Mn	0.3
Zn	0.07
Cu	0.04
Cr	0.02
As	0.02
F	0.2
Temperatura, (°C)	15
pH	8

AGUA DE MAR

Elemento	Concentración ppm, mg/L
Ca	385
Mg	1263
Sr	8
Na	10617
K	388
Cl	18900
S(6) sulfato	2803
HCO3(-)	50
CO3(2-)	56
Br	67
F	1
H3BO3	27
pH	8.08
Temperatura, °C	8

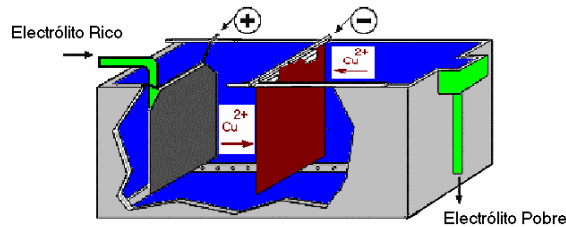
**AGUA
DE RELAVE**

Elemento	Concentración ppm, mg/L
CaCO ₃	750
Cl	600
SO ₄	944
Cu	6.5
Na	625
K	55
Mo	5
Ca	154
Temperatura, (°C)	15
pH	10.8

**AGUA
DE DESCARTE
EN PROCESOS
LIXIVIACION
DE MINERALES
DE COBRE**

Elemento	Concentración ppm, mg/L
Fe(II)	12500
Fe(III)	12500
Cu	52
Mn	438
Zn	303
Al	2580
Cd	1.6
Pb	0.5
As	9.7
Sulfato	68838
Temperatura, (°C)	15
pH	< 2

Celda Electrolítica



Celda

- Electrólito
- Anodo (+)
- Cátodo (-)

Solución

- H_2O
- H_2SO_4
- $CuSO_4$
- aditivos
- Impurezas

Composición del Anodo ER (Blister)

**El ánodo
Proviene de la
Fundición de
Concentrados
de Cobre.**

- Cu (%) 98.5-99.7
- Ni (g/t) 20-6800
- Pb (g/t) 15-5000
- S (g/t) 20-50
- Te (g/t) 5-300
- Se (g/t) 15-2500
- As (g/t) 9-2700
- Sb (g/t) 7-2200
- Bi (g/t) 3-310
- Ag (g/t) 99-7000
- Au (g/t) 1-6
- O_2 (g/t) 900-3800

Composición del Cátodo

El Cátodo
proviene de la
EO de
soluciones ricas
procedentes de
SX o de la ER
del cobre blister

- Cu (%) 99.970-99.998
- Ni (g/t) 0.1-4.0
- Pb (g/t) 0.1-10
- S (g/t) 3-6
- Te (g/t) 0.06-10
- Se (g/t) 0.1-10
- As (g/t) 0.1-10
- Sb (g/t) 0.05-15
- Bi (g/t) 0.02-5
- Ag (g/t) 0.4-25
- Au (g/t) 0.1-0.8
- O₂ (g/t) 50-200

COMPOSICION DE ELECTRÓLITOS

Electro Obtención		Electro Refinación	
Especie	Concentración	Especie	Concentración
H ₂ O	más abundante	H ₂ O	más abundante
H ₂ SO ₄	160-200 g/L	H ₂ SO ₄	160-200 g/L
Cu	40-50 g/L	Cu	40-50 g/L
Fe	0.1-2 g/L	Fe	0.2-6 g/L
Mn	0.1-4 g/L	As	0.5-12 g/L
Co	0.05-0.2 g/L	Sb	0.3-0.8 g/L
Cl	0.001-0.03 g/L	Zn	0.1-0.3 g/L
Pb	trazas	Pb	trazas
Ag, Au	trazas		

COMPOSICION DE LODOS ER

ESPECIE	CONCENTRACIÓN
Cu	10-50%
Ag	3-25%
Au	0.2-2%
Se	2-15%
Te	0.5-8%
As	0.5-5%
Sb	0.5-5%
Bi	0.1-0.5%
Pb	5-10%
Ni	0.1-2%
Fe	0.1-2%
S	2-5%
Si	1-7%
Pt-metales	trazas

ESPECIES QUIMICAS

METALES

Cu, Au, Ag

COMPUESTOS

**Óxidos, Sulfatos,
Cloruros, Hidróxidos,
Ácidos, Iones, Complejos,
Gases, etc.**

Oxidos: Cu_2O , CuO , As_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 , BiO , ..
Sulfatos: CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 , CaSO_4 , ..
Cloruros: CuCl_2 , FeCl_3 , AgCl , ..
Hidróxidos: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ..
Acidos: H_2SO_4 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H_3SbO_4 ,
Iones: Cu^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , SO_4^{2-} , Co^{2+} , Cl^- , MnO_4^- , ...
Complejos: H_2AsO_4^- , $\text{CuSO}_{4(\text{ac})}$, HSO_4^- , FeSO_4^+ ,
Gases: O_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$, H_2 , ...

EFFECTOS QUIMICOS

IONIZACION <----> CONDUCTIVIDAD IONICA

SOLUBILIDAD <----> DISOLUCION / CRISTALIZACION

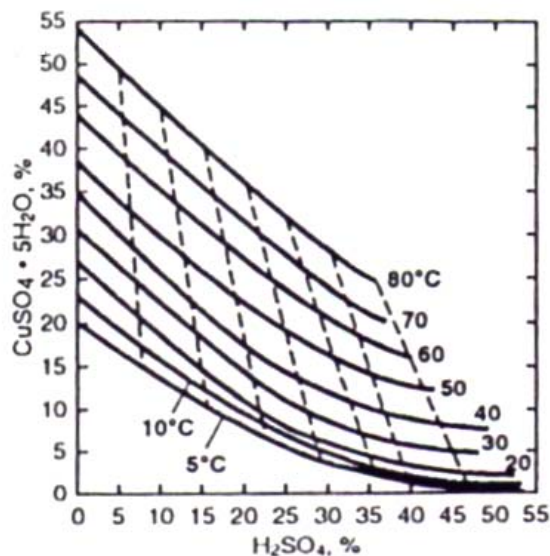
REACCIONES EN SOLUCION: Oxidación

Reducción

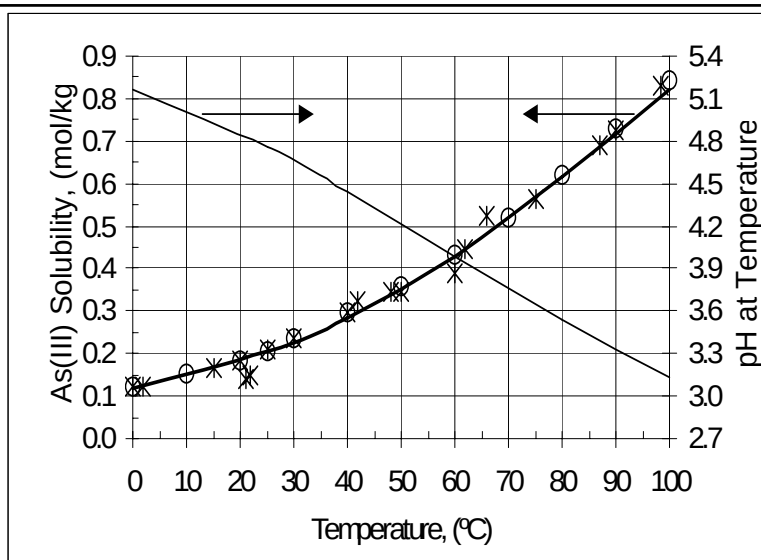
Hidrólisis

Precipitación

Complejación

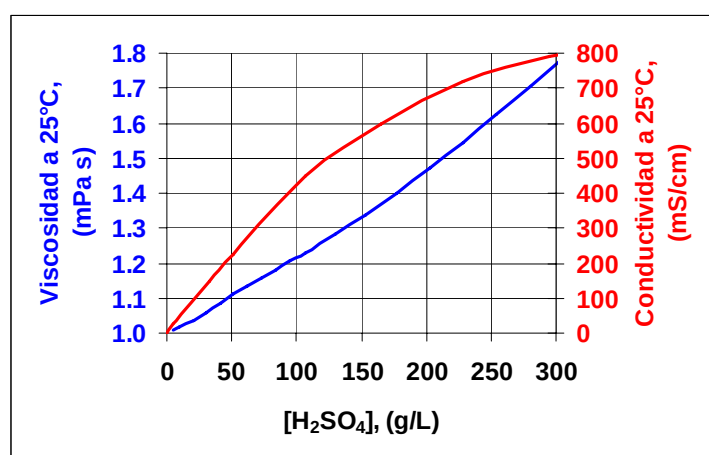


**Solubilidad del sulfato de cobre
en soluciones acuosas de ácido sulfúrico**



Solubilidad de la Arsenolita ($\alpha\text{-As}_2\text{O}_3$) en agua y pH de equilibrio en función de la temperatura.

Datos experimentales: (O): Lide 1999 y (*): Pokrovski *et al.*, 1996.

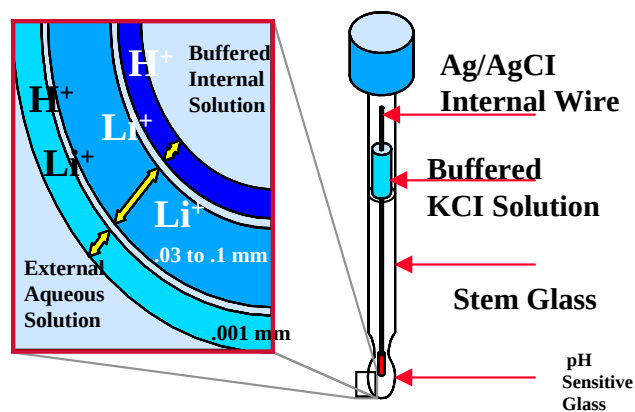


Viscosidad y Conductividad Iónica del Acido Sulfúrico en Agua a 25°C.

DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS Eh vs. pH

DIAGRAMAS DE POURVAIX

Electrodo de pH

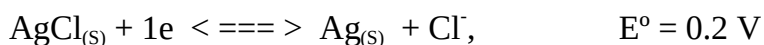


$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{ref}} + \left[\frac{F}{2.303 \cdot R \cdot T} \right] \cdot (E - E_{\text{ref}})$$

Potencial Redox

El potencial redox (Eh) corresponde a una medida del estado de oxidación o reducción de la mezcla de electrólitos disueltos en la solución (equivale a un potencial mixto solución-electrodo).

Se mide con un electrodo de platino que incorpora una solución de referencia (Ag/AgCl).



REACCIONES

Reducción del férrico a ferroso es: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = 0,77 \text{ V}$

Ecuación de Nernst: $E_T = E_T^\circ - (RT/F) \ln [\{\text{Fe}^{2+}\}/\{\text{Fe}^{3+}\}]$

$$pe = -\log e^- = [F/(2,303 \cdot R \cdot T)] \cdot E$$

Campo de Estabilidad Termodinámico del Agua

Límite Superior Anódico: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,23 \text{ V}$

Límite Inferior Catódico: $\text{H}^+ + e^- = 0,5\text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$

$$E = E^\circ - (RT/F) \ln [\{\text{H}_2\}^{0,5}/\{\text{H}^+\}] = - (2,303 RT/F) \cdot \text{pH}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

F: Constante de Faraday, 23,045 (kcal/V/mol); 96485 (coulom/mol)

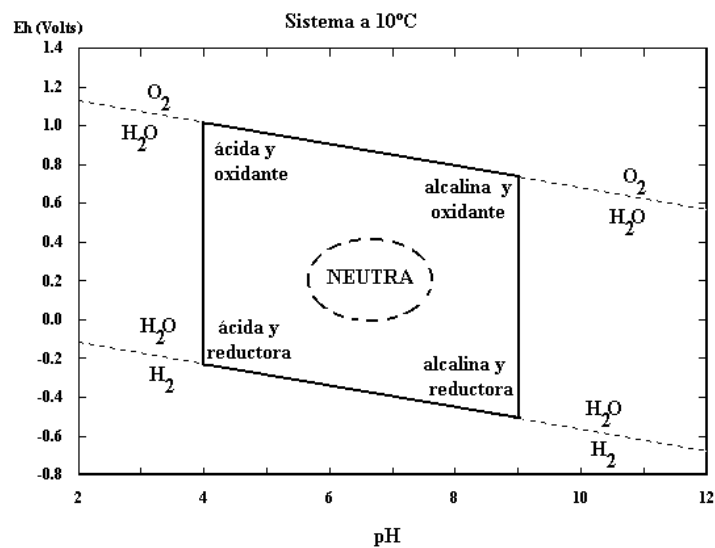


Diagrama Potencial (Eh)-pH para el agua a 10°C

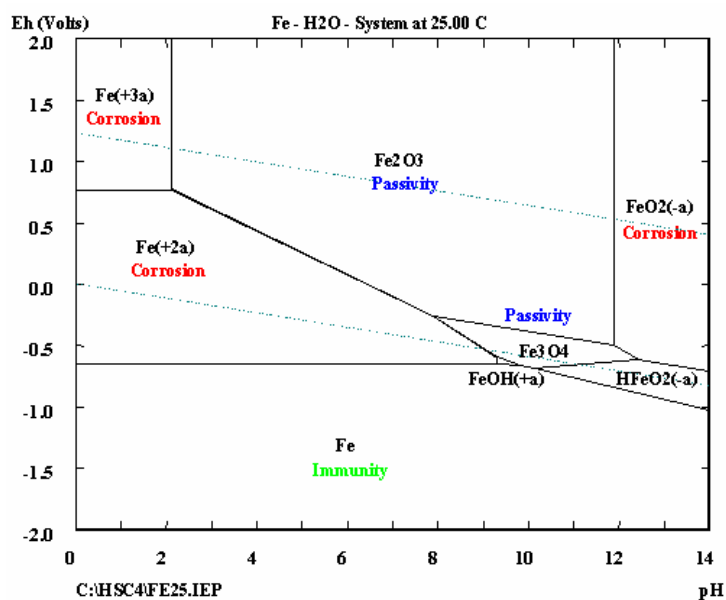


Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-H₂O

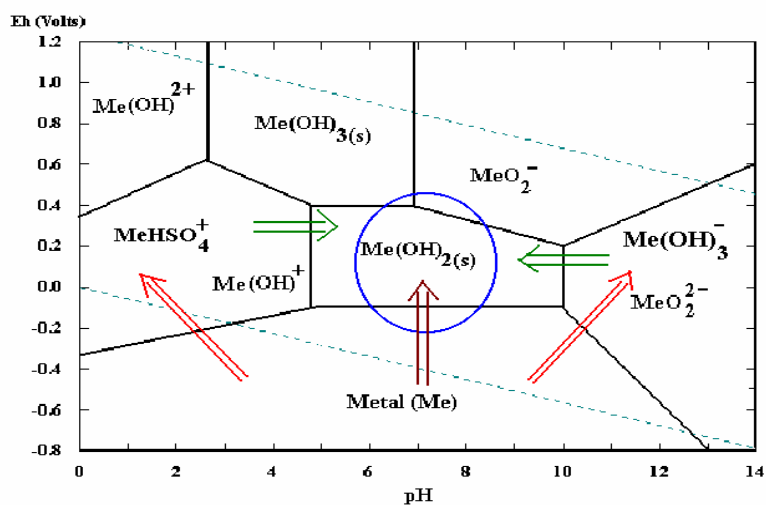


Diagrama Eh-pH para el sistema Me-H₂O

REACCIONES

Reducción del férrico a ferroso es: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = 0.77 \text{ V}$

Ecuación de Nernst: $E_r = E_r^\circ - (RT/F) \ln \left[\frac{\{\text{Fe}^{2+}\}}{\{\text{Fe}^{3+}\}} \right]$

Campo de Estabilidad Termodinámico del Agua

Límite Superior Anódico: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.23 \text{ V}$

Límite Inferior Catódico: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ $E^\circ = 0.00 \text{ V}$

$$E = - (RT/F) \ln \left[\frac{\{\text{H}_2\}}{\{\text{H}^+\}} \right] = - (2.303 RT/F) * \text{pH}$$

REACCIONES

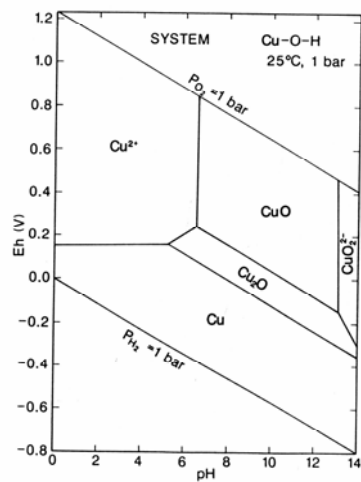
Reducción del ión Cúprico: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ $E^\circ = 0.34 \text{ V}$

Control de férrico: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = 0.33 \text{ V}$

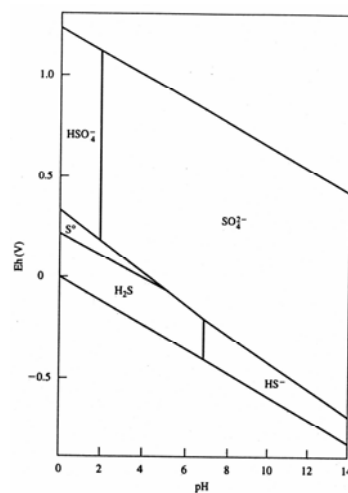
Cementación: $\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{FeSO}_{4(\text{ac})}$

Oxidación del cobre: $\text{Cu}^0 + \text{O}_{2(\text{ac})} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

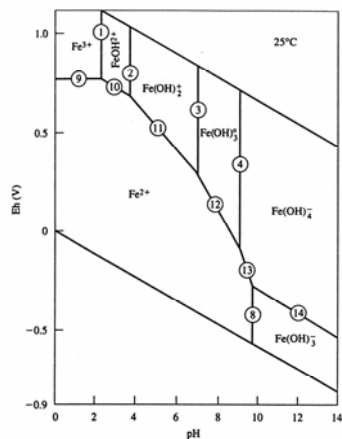
Control de cloruro: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 + 2\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}$



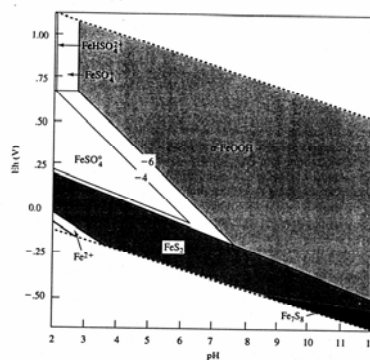
Eh-pH diagram for part of the system Cu-O-H. The assumed activity for dissolved Cu = 10^{-6} . See text for discussion



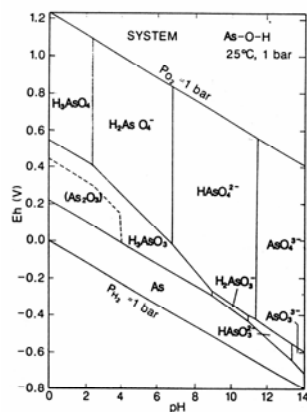
Eh-pH diagram for thermodynamically stable substances in the system S-O₂-H₂O at 25°C, showing the fields of predominance of the aqueous species and of elemental sulfur for $\Sigma\text{S}(\text{aq}) = 10^{-3} \text{ mol/kg}$ at aqueous/S⁰ boundaries.



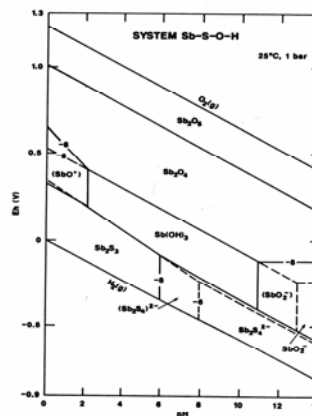
Eh-pH diagram at 25°C for aqueous species in the system Fe-O₂-H₂O at concentrations low enough so that polynuclear complexes are not predominant.



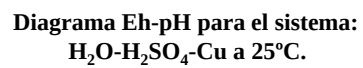
Eh-pH diagram for the system Fe-O₂-S-H₂O at 25°C showing stability fields of goethite (α-FeOOH), pyrite (FeS₂), and monoclinic pyrrhotite (Fe₇S₈ = Fe_{4.75}S) for ΣS(aq) = 10⁻² mol/kg, and total carbonate 10⁻⁴ mol/kg. ΣFe(aq) = 10⁻⁴ and 10⁻⁶ mol/kg at aqueous/solid boundaries. The diagram shows that aqueous iron occurs chiefly in sulfate complexes. From Barnes and Langmuir (1979).



Eh-pH diagram for part of the system As-O-H. The assumed activities of dissolved species are: As = 10⁻⁴, S = 10⁻³. See text for discussion.



Eh-pH diagram for part of the system Sb-O-H. The assumed activities of dissolved Sb = 10⁻⁴, S = 10⁻³. See text for discussion.



ESPECIACION: Determinación de la concentración de especies en una solución.

Sólo es posible determinar la especiación iónica y las propiedades fisicoquímicas del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y$ (Me = Cu, Fe, Al, Mg, As, Sb, Co, etc.) utilizando en forma conjunta mediciones experimentales y modelos físico-químicos basados en termodinámica de electrolitos.

INTEGRACIÓN

Mediciones + Modelo (Teoría y Práctica van Juntos)

====> **Sensor Virtual** (Soft-Sensor)

Cuantificar la especiación en soluciones multicomponentes, a distinta concentración y temperatura.

Metodología de Cálculo de la Especiación

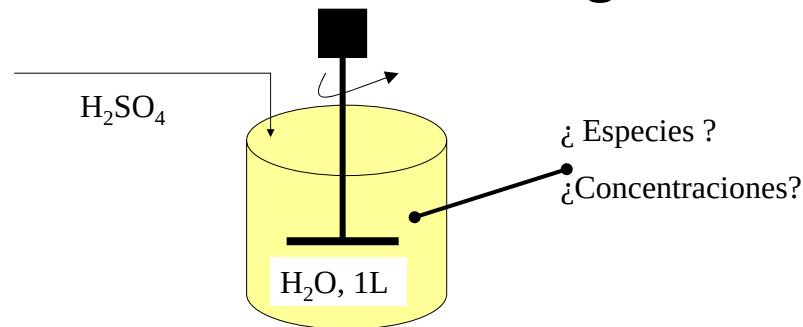
- Identificación del Sistema Agua-Mineral:

- i) Especies
- ii) Reacciones
- iii) Componentes

- Herramientas:

- i) Balances de Masa
- ii) Relaciones de Equilibrio
- iii) Algoritmos Matemáticos, Programas Computacionales

Ejemplo: Especiación de Acido Sulfúrico en Agua



Equilibrio de una solución acuosa a la cual se le agregan distintas cantidades de ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$) totalizando un volumen de 1L, a 25°C y 1atm.

Metodología

Especies:

Número de Especies: NE =

Reacciones Químicas:

Número de Reacciones: NR =

Componentes:

Número de Componentes: NC =

Balances de Masa:

Número de Balances: NB =

Relaciones de Equilibrio:

Número de Equilibrios: Nequil =

Tableau

Modelo de especiación para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$

Especies	Componentes		Log $K^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ a 25°C	Concentración de equilibrio, (moles/L)
	H^+	SO_4^{2-}		
H^+	1	0	0.0	
SO_4^{2-}	0	1	0.0	
HSO_4^-	1	1	2.0	
Concentración Analítica, TOT C	0.2 (moles/L)	0.1 (moles/L)	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ Total Acidez, (Moles/L)	

Cálculo Iterativo (uso de EXCEL):

i) Para una cantidad de ácido agregado (concentración molar) estimar la concentración de iones bisulfato (HSO_4^-).

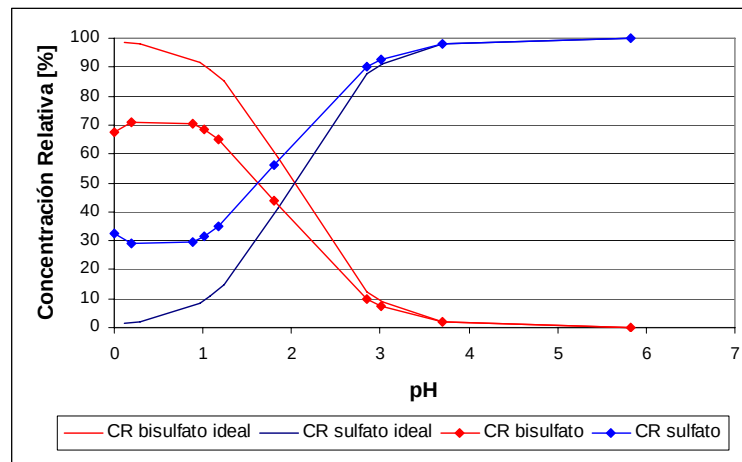
ii) Resolver los balances de masa para calcular las concentraciones de protones y sulfato (H^+ y SO_4^{2-}):

$$\text{H}_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}^+] \quad \text{y} \quad \text{SO}_{4T} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

iii) Resolver la relación de equilibrio para calcular la concentración de bisulfato (HSO_4^-)

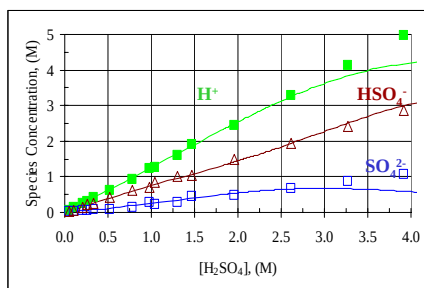
$$\log K^\circ = 2.0 = \log [\text{HSO}_4^-] - \log [\text{H}^+] - \log [\text{SO}_4^{2-}]$$

iv) Iterar hasta lograr que el valor estimado y el valor calculado de la concentración de iones bisulfato (HSO_4^-) sean iguales.

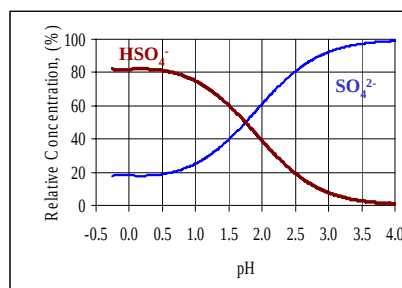


Especiación del Acido sulfúrico en Agua a 25°C y 1 atm. Comparación del sistema ideal con cálculos con el Modelo de Debye-Hückel.

Especiación del Acido Sulfúrico en Agua a 25°C

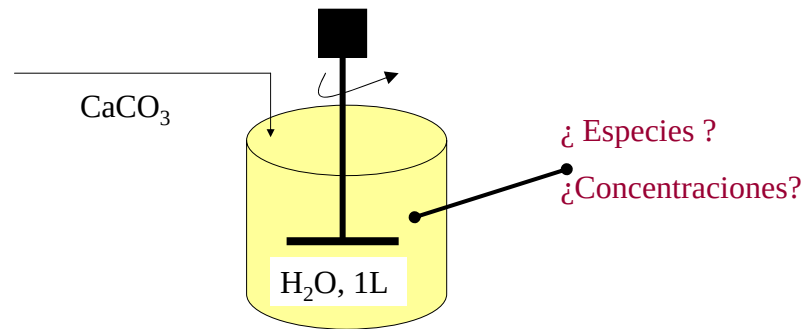


Valores experimentales y calculados con el modelo de Pitzer a 25°C, en función de la concentración de ácido sulfúrico (●: H^+ , Δ : HSO_4^- , $\square$: SO_4^{2-})



Distribución de especies en función del pH calculada con el modelo de Pitzer a 25°C. (pH=0, 1.8 M; pH=1.75, 0.014 M; pH=2, 0.007 M, pH=3, 0.00054 M).

Ejemplo: Especiación del CaCO_3



Equilibrio de una solución acuosa a la cual se le agregan distintas cantidades de carbonato de calcio (CaCO_3) totalizando un volumen de 1L, a 25°C y 1atm.

Metodología

Especies:

Número de Especies: NE =

Reacciones Químicas:

Número de Reacciones: NR =

Componentes:

Número de Componentes: NC =

Balances de Masa:

Número de Balances: NB =

Relaciones de Equilibrio:

Número de Equilibrios: Nequil =

Tableau

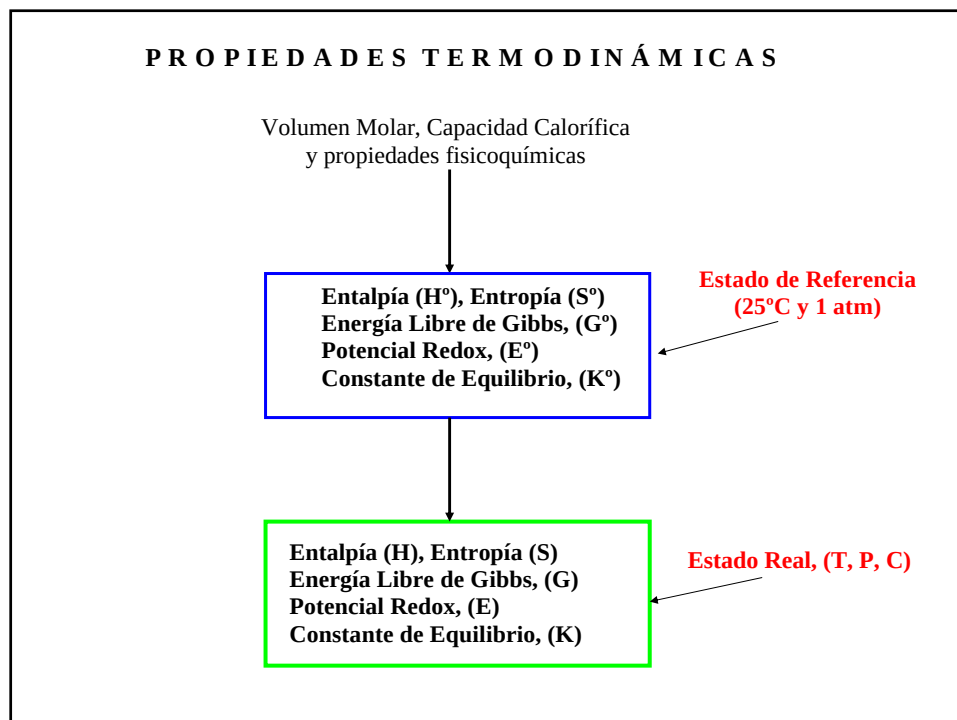
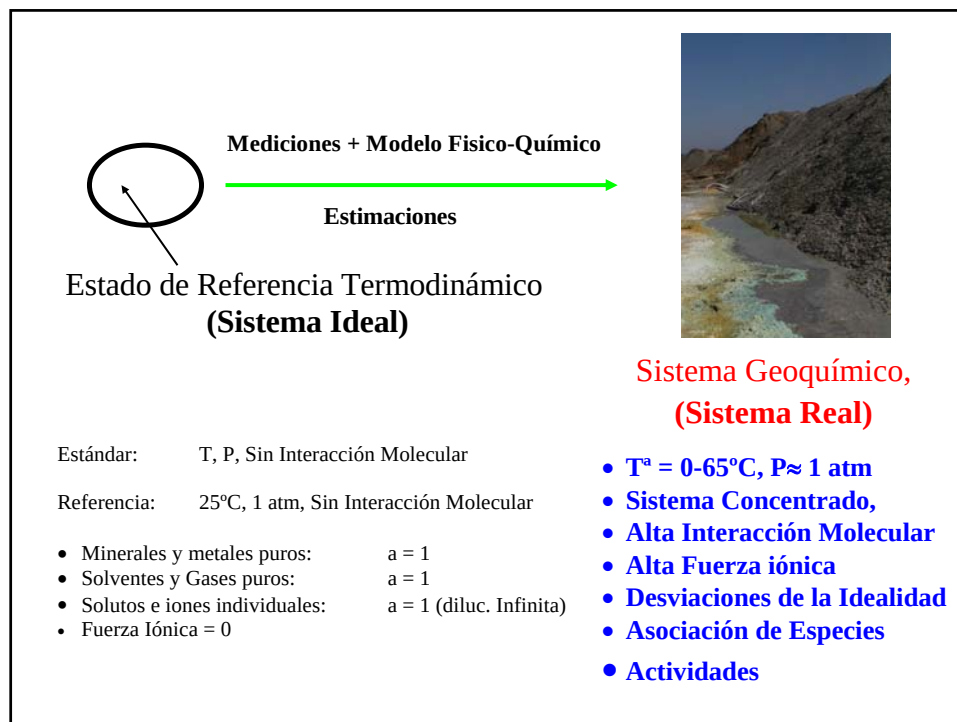
Modelo de especiación para
el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$

Especies	Componentes			Log K°_f , 25 °C	Log (C_{eq}), (moles/L)
	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	H^+		
Ca^{2+}	1	0	0	0,0	-3,16
CO_3^{2-}	0	1	0	0,0	-4,95
H^+	0	0	1	0,0	-10,41 ~ pH
CaOH^+	1	0	-1	-12,2	-5,34
CaHCO_3^+	1	1	1	11,6	-3,53
$\text{CaCO}_{3(aq)}$	1	1	0	3,0	-7,69
$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$	0	1	2	16,5	-3,58
HCO_3^-	0	1	1	10,2	-3,36
OH^-	0	0	-1	-14,0	-3,59
Concentración Analítica, TOT C	10^{-3} M	10^{-3} M	0		

TERMODINAMICA DE SISTEMAS METALURGICOS

FUNDAMENTOS TERMOQUIMICOS

ESTIMACION DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO QUIMICO EN ELECTROLITOS



Propiedades Termodinámicas de Reacciones

Reacción de Equilibrio Químico: $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$

Entalpía de Reacción:
$$\Delta H_R^0 = \left(\sum \nu_i H_i^0 \right)_{\text{productos}} - \left(\sum \nu_j H_j^0 \right)_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta H_R^0 = (c H_C^0 + d H_D^0 + \dots) - (a H_A^0 + b H_B^0 + \dots)$$

Entropía de Reacción:
$$\Delta S_R^0 = \left(\sum \nu_i S_i^0 \right)_{\text{productos}} - \left(\sum \nu_j S_j^0 \right)_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta S_R^0 = (c S_C^0 + d S_D^0 + \dots) - (a S_A^0 + b S_B^0 + \dots)$$

Energía libre de Gibbs de Reacción:
$$\Delta G_R^0 = \left(\sum \nu_i G_i^0 \right)_{\text{productos}} - \left(\sum \nu_j G_j^0 \right)_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta G_R^0 = (c G_C^0 + d G_D^0 + \dots) - (a G_A^0 + b G_B^0 + \dots)$$

Constante de equilibrio:

$$K^0_{eq} = \exp \left\{ - \frac{\Delta G^0_{P,T}}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{n F \Delta E^0_{P,T}}{RT} \right\} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots$$

Segunda Ley de la Termodinámica (Ecuación de Gibbs-Helmholtz): $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$

Método de Integración de la Capacidad Calorífica Para Estimación de Propiedades Termodinámicas

Segunda ley de la termodinámica (Ecuación de Gibbs-Helmholtz): $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$

con,
$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT + \sum H_{tr}$$

y
$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \sum \frac{H_{tr}}{T_{tr}}$$

o combinando se obtiene:

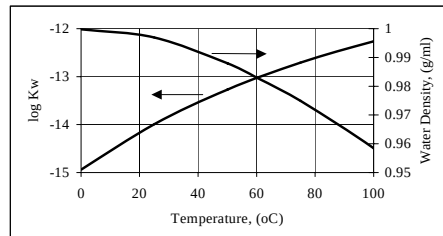
$$G_T^0 = G_{298}^0 - S_{298}^0(T - 298) + \int_{298}^T C_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT$$

Ecuación de Kelley: $C_p^0(T) = A + B \times 10^{-3} \cdot T + C \times 10^5 / T^2 + D \times 10^{-6} \cdot T^2$

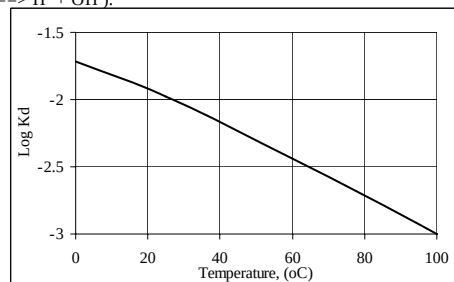
Capacidad Calorífica:
$$C_p^0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n}$$

Constante de Equilibrio Químico:
$$K^0_T = \exp \left\{ - \frac{\Delta G^0_{P,T}}{RT} \right\}$$

K_{eq} vs. Temperatura



Constante de equilibrio estandar y densidad del agua en función de la temperatura (SUPCRT'92), (Reacción: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$).



Constante de equilibrio estandar en función de la temperatura (SUPCRT'92), (Reacción: $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$).

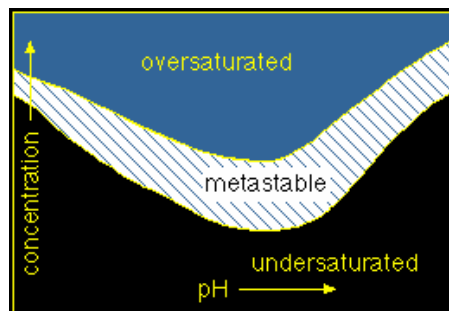
Precipitación Hidrolítica: $Fe^{3+} + (2+n)H_2O \rightleftharpoons FeOOH \cdot nH_2O + 3H^+$

$$K_{SP} = (a_{H^+})^3 / a_{Fe^{3+}} = \text{función } (T^a, pH, [Fe])$$

Indice de Saturación: $SI = \log (IAP / K_{sp})$

$SI = 0$ -----> equilibrio

$SI > 0$ ----> Sobresaturación, hay posibilidad de precipitar



Precipitados de Hierro a baja temperatura

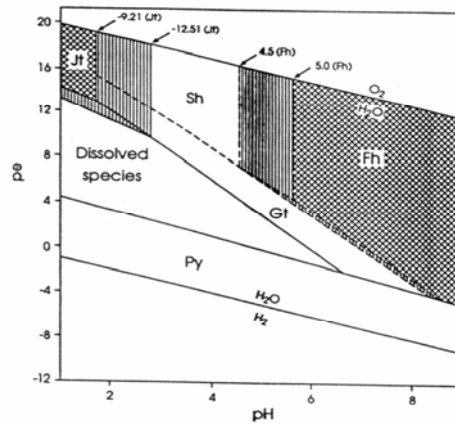


Diagrama pe-pH a 25°C
Bigham et al., 1996

- Fh, ferrihidrita, hidróxido:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Gt: goethita: $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Sh: schwertmannita:
 $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Jt: hidronio-Jarosita:
 $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
- Py: pirita: FeS_2 .

MODELO TERMODINÁMICO DE ESPECIACIÓN

- Especificar: Especies (mediciones y/o bases de datos)

Bases de Datos:

- NBS (Wagman *et al.*, 1982);
- Data0, (Wolery 1992, EQ3/6);
- Aspen Plus[®]; HSC Chemistry, (Roine 2005);
- NIST (Smith & Martell, 1998), Slop98, (Shock *et al.*, 1998);
- OLI-Software (2005); Sitios Web (Bale 2005)
- Handbooks (CRC, Termodiámica, Geoquímica)

- Seleccionar los componentes para describir el sistema

- Plantear los Balances de Masa:
$$TOT X_j = \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ij} [C_i]$$
- Introducir las Relaciones de Equilibrio Químico y Correlaciones Semi-Empíricas para calcular los coeficientes de actividad.

$$[C_i] = K_i \prod_{j=1}^{N_c} [X_j]^{\nu_{ij}}$$

- Fuerza iónica:
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{sp}} z_i^2 [C_i]$$
- Actividad:
$$a_i = \gamma_i [C_i]$$

Modelos de No-Idealidad

- Interacciones de largo-rango: Electrostática entre cationes y aniones
Soluciones diluidas. Teoría de Debye Hückel.
- Interacciones de corto-rango: Molecular entre iones e ion-molécula
Soluciones concentradas. Correlación Semi-Empírica

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} + \sum_j^{N_{so}} D_{ij} \cdot C_j$$

Debye Hückel, (1923), Davies, (1962);
Pitzer *et al.*, (1973-1995); Bromley-Zemaitis (1973-1995);
Helgeson *et al.* (1981-1998), Chen, *et al.*, (1982-1999), etc.

- Sistema algebraico altamente no-lineal.
- Programas Computacionales.
- Geochemical Softwares.

- Diagramas de Estabilidad de Especies
- C vs. pH; Solubilidad vs. T^a; C vs. C, etc.

