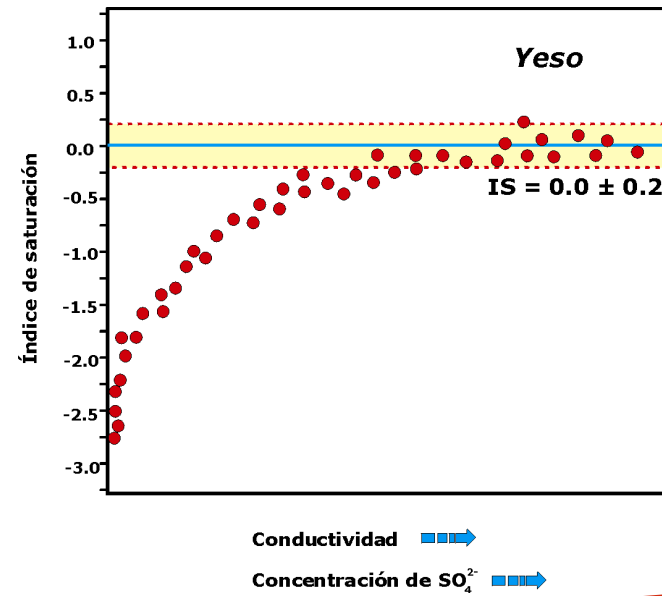
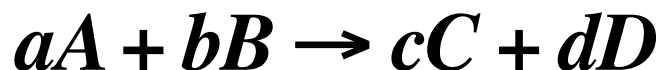




EQUILIBRIO Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD



$$\Delta G_R^0 = \Delta G_{R,prod}^0 - \Delta G_{R,react}^0 = (c\Delta G_{f,C}^0 + d\Delta G_{f,D}^0) - (a\Delta G_{f,A}^0 + b\Delta G_{f,B}^0)$$

➤ Sabemos cuál es la diferencia energética entre reactivos y productos antes de que se empiece a producir la reacción. Sin embargo, en el momento en que empieza a reaccionar, la diferencia de energía libre tiende a minimizarse y, por tanto, cuando se alcance el equilibrio se tendrá:

$$\Delta G_R^{0*} = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K}_{eq}\text{)}$$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K \Rightarrow \Delta G_R^0 = -2.303RT \log K \Rightarrow \log K = -\frac{\Delta G_R^0}{2.303RT}$$

$$R = 8,3143 \text{ Jul/mol} \cdot \text{K}$$

$$T = 285,15 \text{ K}$$

$$\log K = -\frac{\Delta G_R^0}{1,364}$$

$$\Delta G_R^0 = -2.303RT \log K$$

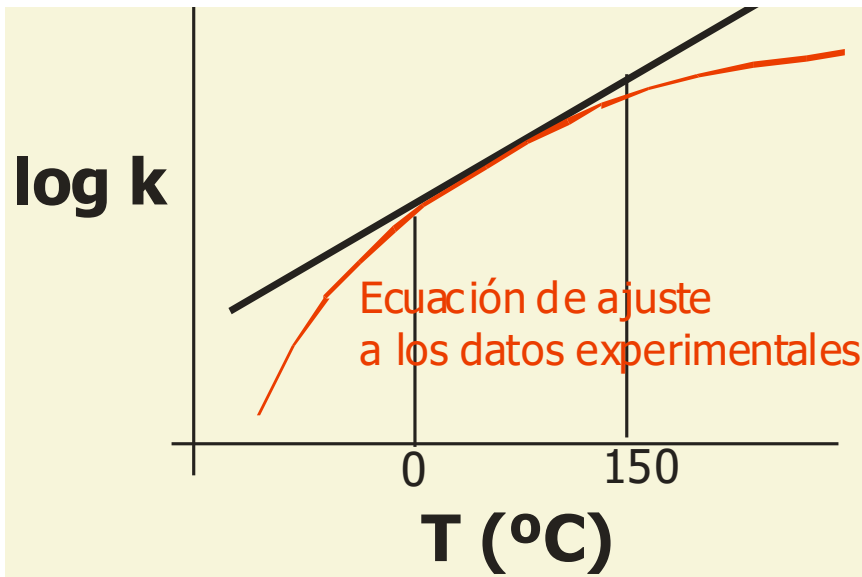
¡OJO CON LA TEMPERATURA!

➤ Esta ecuación sólo es **válida para condiciones estándar** puesto que ΔG_R^0 está calculada para esas condiciones.

- O bien hay que obtener el valor de la energía libre de la reacción para la nueva temperatura.
- O bien hay que buscar otro método para el cálculo de K a temperaturas diferentes.

Ecuación de Vant Hoff

$$\log K_T = \log K_{T_0} - \frac{\Delta H_R^0}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$



➤ Ecuación **válida** para el **rango de temperaturas** en el que la recta coincide con la curva obtenida a partir de datos experimentales

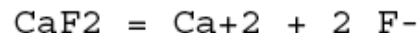
In the PHREEQC database, the keyword PHASES (Table 4.6) lists minerals and gases for which saturation indices are calculated. Note that the equations for minerals are written as dissociation reactions, therefore $\log_k$ is for the dissociation reaction. The variation of $\log_k$ with temperature is again calculated from the reaction enthalpy (ΔH), section 4.3.2), or from an analytical expression of the type:

$$\log K = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 / T + A_4 \cdot \log T + A_5 / T^2 \quad (4.30)$$

where T is temperature in Kelvin and the numbers $A_1 \dots A_5$ are fit parameters. In the input file (Table 4.6), the numbers $A_1 \dots A_5$ follow the identifier – analytic. If an analytical expression is present, it overrides the reaction enthalpy method.

Table 4.6. Definition of minerals and their solubility in the PHREEQC.DAT database.

PHASES
Fluorite

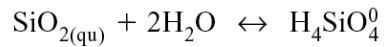


$\log_k$	-10.6			
ΔH	4.69	kcal		
-analytic	66.348	0.0	-4298.2	-25.271

etc...

EXAMPLE 4.7. *Solubility of quartz at 150°C*

Calculate the solubility of Quartz at 150°C, using the three databases PHREEQC.DAT, MINTEQ.DAT and LLNL.DAT in PHREEQC. The log K 's and reaction enthalpies are for the reaction:



log $K_{25^\circ\text{C}}$

−3.98
−4.006
−3.9993

Reaction enthalpy

5.99 kcal/mol
6.22 kcal/mol
32.949 kJ/mol

Database

PHREEQC.DAT
MINTEQ.DAT
LLNL.DAT

The reaction enthalpy in LLNL.DAT of 32.949 kJ/mol corresponds to $32.949/4.184 = 7.88$ kcal/mol and is quite different from the two other databases. We manually calculate the log $K_{150^\circ\text{C}}$ using Equation (4.29), and compare the results with those from PHREEQC using the following input file, run separately with each of the three databases.

```

DATABASE phreeqc.dat      # also with llnl.dat or minteq.dat
SOLUTION 1
  temp 150
  Si 1 Quartz             # the Si concentration is adapted to equilibrium
                          # with quartz
END
    
```

The answer is:

Van 't Hoff log $K_{150^\circ\text{C}}$

−2.68
−2.66
−2.29

PHREEQC log K_{150}

−2.66 (Polynomial)
−2.66 (Van 't Hoff)
−2.71 (Polynomial)

Database

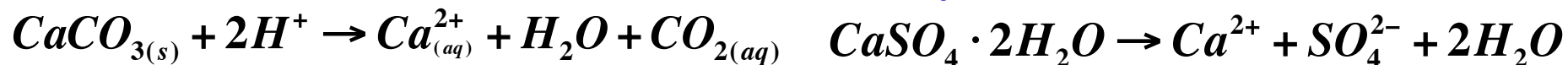
PHREEQC.DAT
MINTEQ.DAT
LLNL.DAT

Databases LLNL.DAT and PHREEQC.DAT contain a polynomial expression (4.30) for temperature dependency which overrides the reaction enthalpy approach. The log K has increased at 150°C, corresponding to the endothermal reaction. The polynomial from PHREEQC.DAT and the Van 't Hoff formula with constant enthalpy used in MINTEQ.DAT yield the same log K over this temperature range and are close to the value calculated manually. The polynomial expression from the LLNL.DAT also gives nearly the same value. Apparently the reaction enthalpy listed in LLNL.DAT is incorrect.

“Si un sistema que ha alcanzado el equilibrio químico es perturbado (cambio de la concentración, P, V, T) el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio.”

Calcita

yeso

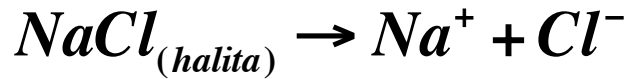


¿Qué le pasará a una solución acuosa en equilibrio con calcita a 25°C al disolver yeso?



- Si un agua en equilibrio con calcita disuelve yeso → aumentará la concentración de Ca^{2+} (efecto del ion común) y la reacción se desplazará hacia la izquierda (precipitación de calcita).

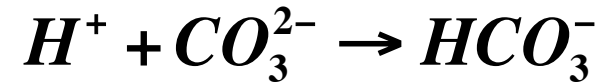
REACCIONES HETEROGÉNEAS (2 fases)



$$K_{eq} = \frac{a\text{Na}^+ \cdot a\text{Cl}^-}{a\text{NaCl} \rightarrow 1}$$

$$K_{eq} = a\text{Na}^+ \cdot a\text{Cl}^- = \text{IAP (Ion Activity Product)}$$

REACCIONES HOMOGÉNEAS (1 sola fase)



$$K_{eq} = \frac{a\text{HCO}_3^-}{a\text{H}^+ \cdot a\text{CO}_3^{2-}}$$

Saturation conditions may also be expressed as the ratio between *IAP* and *K*, or the **saturation state Ω**

$$\Omega = IAP/K$$

(4.22)

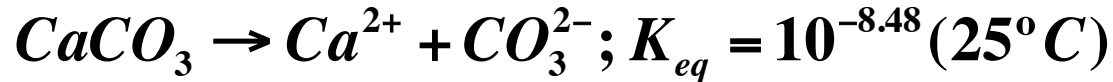
Thus for $\Omega = 1$ there is equilibrium $\Omega > 1$ indicates supersaturation and $\Omega < 1$ subsaturation. For larger deviations from equilibrium, a logarithmic scale can be useful given by the **saturation index *SI***

$$SI = \log (IAP/K)$$

(4.23)

For $SI = 0$, there is equilibrium between the mineral and the solution; $SI < 0$ reflects subsaturation and $SI > 0$ supersaturation. For comparison, it can be useful to normalize Ω and SI to the number of solutes ν in the ion activity product. Thus, $\nu = 2$ for CaCO_3 (calcite) and $\nu = 4$ for $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomite). The saturation state then becomes $\Omega^{1/\nu}$ and the saturation index is SI/ν .

- ¿Cuál es la concentración de calcio en una solución acuosa pura al alcanzar el equilibrio con calcita a 25°C?

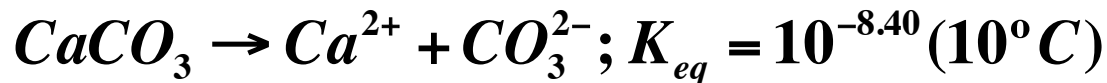


$$K_{eq} = a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-} = 10^{-8.48}$$

Como la reacción es mol a mol $\rightarrow a\text{Ca}^{2+} = a\text{CO}_3^{2-}$ y, por lo tanto:

$$(a\text{Ca}^{2+})^2 = 10^{-8.48} \Rightarrow a\text{Ca}^{2+} = 10^{-4.24} = 5.75 \cdot 10^{-5}$$

- ¿Y la concentración de calcio en esa solución a 10°C? ($K_{eq}=10^{-8.40}$)



$$K_{eq} = a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-} = 10^{-8.40}$$

$$a\text{Ca}^{2+} = 10^{-4.20} = 6.31 \cdot 10^{-5}$$

- ¿Qué le sucederá a un agua equilibrada con calcita a 10°C cuando se caliente hasta 25°C?



THE CHEMISTRY OF LIMESCALE

Limescale can clog up your kitchen appliances, and build up on your bathroom surfaces. What actually causes this build up? Here's a quick look at the chemistry behind limescale formation, chemicals that can help prevent it, and others that help to remove it.

WATER HARDNESS

CALCIUM IONS



SULFATE IONS



MAGNESIUM IONS

BICARBONATE IONS

'Hard water' is water which contains a large amount of mineral ions, most commonly calcium and magnesium ions. Permanent hard water is mainly due to dissolved calcium and magnesium sulfates. Temporary hard water is mainly due to dissolved calcium bicarbonate. Temporary hardness can be removed by boiling the water, but permanent hardness cannot.

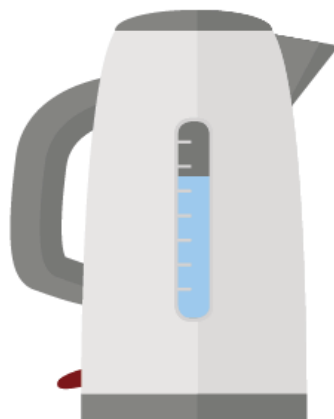
LIMESCALE & SOAP SCUM



Calcium bicarbonate can decompose when heated to form insoluble calcium carbonate – known in this context as limescale – along with water and carbon dioxide. This process removes the temporary hardness from water that the calcium bicarbonate causes.



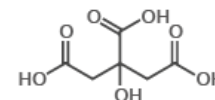
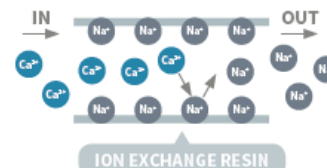
Calcium and magnesium ions in the water can also react with the fatty acids found in soaps to produce insoluble compounds that form a soap scum on bathroom surfaces. The example shown above is that of stearate ions reacting to produce magnesium stearate.



Limescale consists mainly of calcium carbonate. It can also contain small amounts of the following compounds, depending on water composition:

calcium sulfate
barium sulfate
magnesium hydroxide
calcium phosphate
zinc phosphate
iron hydroxides

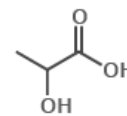
WATER SOFTENERS



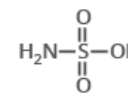
CITRIC ACID

Appliances such as dishwashers can soften water by passing it through an ion exchange resin. This exchanges scale-causing metal ions in the water for sodium ions. Compounds such as citric acid and sodium sesquicarbonate can be used to soften laundry water.

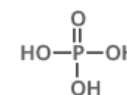
REMOVING LIMESCALE



LACTIC ACID



SULFAMIC ACID



PHOSPHORIC ACID



HYDROCHLORIC ACID

Once limescale has been formed, it can be removed from appliances or surfaces by reacting it with an acid. A variety of acids can be used, all of which react with the calcium carbonate to produce a soluble calcium salt, along with carbon dioxide and water as side products.



© COMPOUND INTEREST 2016 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.

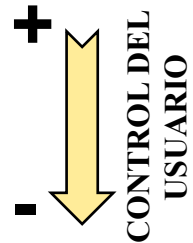


fcfm

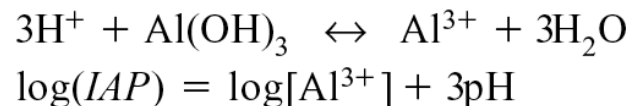
Ingeniería de Minas
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Y MATEMÁTICAS UNIVERSIDAD
DE CHILE

➤ Los resultados de un cálculo de modelización geoquímica están sujetos a distintos tipos de incertidumbre:

- Los supuestos y/o el modelo conceptual manejado sobre el proceso.
- Los datos analíticos disponibles (hidroquímicos y mineralógicos).
- Los datos termodinámicos manejados.



It is important to emphasize that the results obtained by the speciation calculation never are better than the quality of the analytical input and the constants used. Analytical sources of error have already been discussed in Chapter 1 and particularly errors in pH measurements may affect the results of saturation calculations significantly. For example, the reaction for equilibrium between gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and water is :



An error in the pH measurement of about 0.33 unit, which is not uncommon, would affect the $\log(IAP)$ by a whole unit! Also for carbonate equilibria (see Chapter 5), errors in the pH may affect the results of saturation calculations seriously and the uncertainty introduced by such errors should be evaluated carefully in each individual case.

- Los **índice de saturación (SI)** están sujetos a **incertidumbres analíticas y termodinámicas** y, por tanto, sólo podremos conocer su valor dentro de un cierto **rango de incertidumbre**.

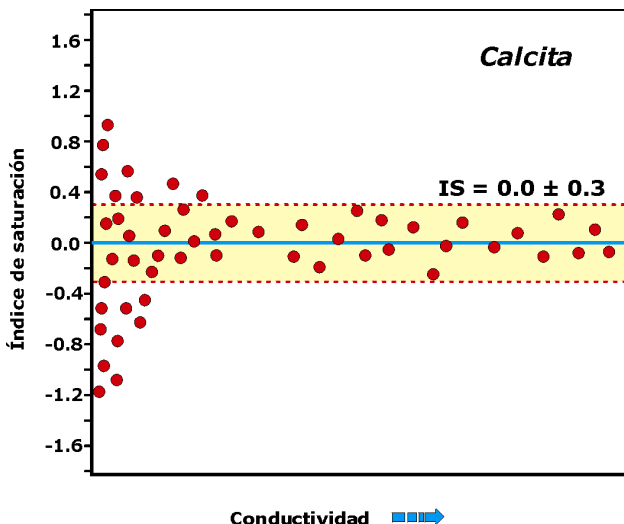
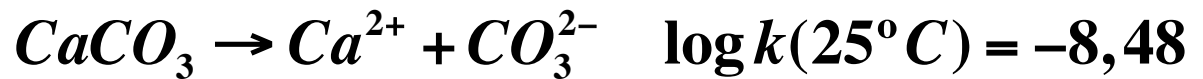
$$SI = \log \frac{IAP}{k(T)}$$

Incertidumbres analíticas
Incertidumbres termodinámicas

- Estos rangos de incertidumbre son la suma de incertidumbres analíticas y termodinámicas y **varían según el mineral considerado**. No obstante, algunos autores utilizan:

- Un **rango de incertidumbre** de **± 0.5 unidades de SI**.
- Una **regla empírica** que dice que el rango de incertidumbre es **el 5% del valor de $\log k$** de la reacción mineral.

EJEMPLO 1: Calcita

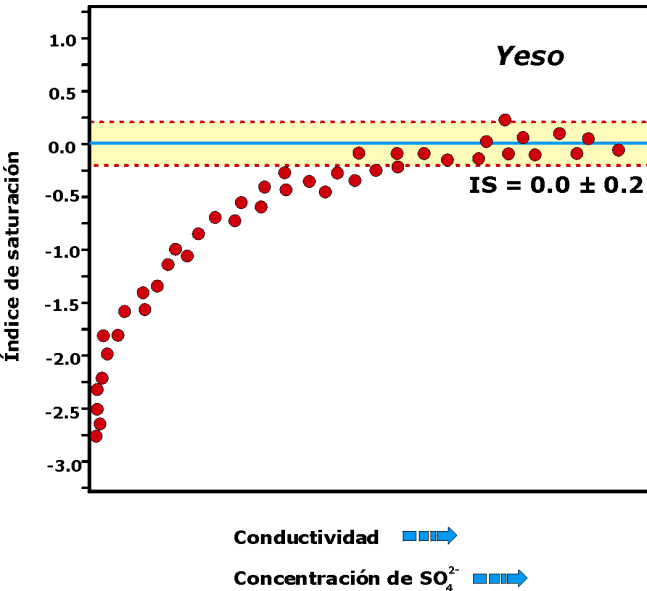


- **Incertidumbres termodinámicas** (propagadas en el mismo sentido) de la constante de equilibrio mineral y de las reacciones de especiación: **$\pm 0,15$ unidades de SI**.

- **Incertidumbres analíticas** (10% para la alcalinidad y el calcio; 0,2 unidades para el pH): **$\pm 0,22$ unidades de SI**.

- Rango total: **SI $\pm 0,37$ unidades** vs Rango de la regla del 5%: **SI $\pm 0,42$ unidades**.

EJEMPLO 2: Yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\log k(25^\circ\text{C}) = -4,602$



➤ Incertidumbres termodinámicas: $\pm 0,1$ unidades de SI o menor.

➤ Incertidumbres analíticas independientes del pH; depende de menos análisis: $\pm 0,1$ unidades de SI.

➤ Rango total: $\text{SI} \pm 0,2$ unidades vs Rango de la regla del 5%: $\text{SI} \pm 0,22$ unidades.

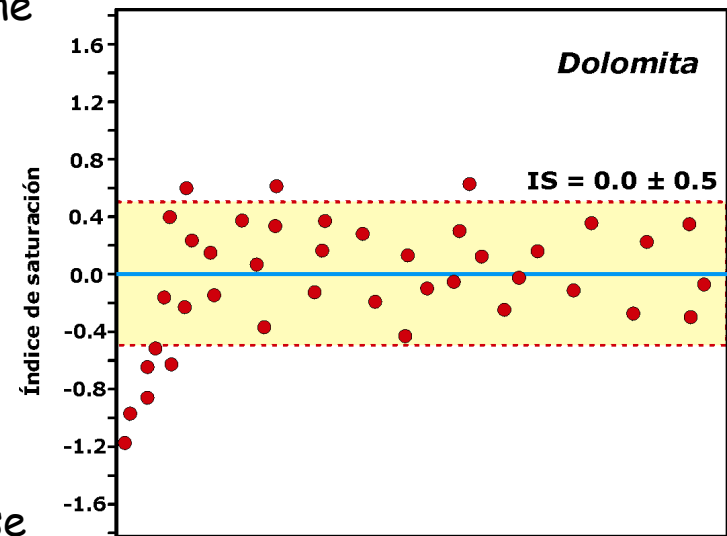
EJEMPLO 3: Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$

➤ Dolomita natural tiene estequiometría variable.

➤ Ello induce importantes variaciones en los valores de $\log k$:

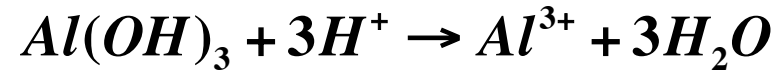
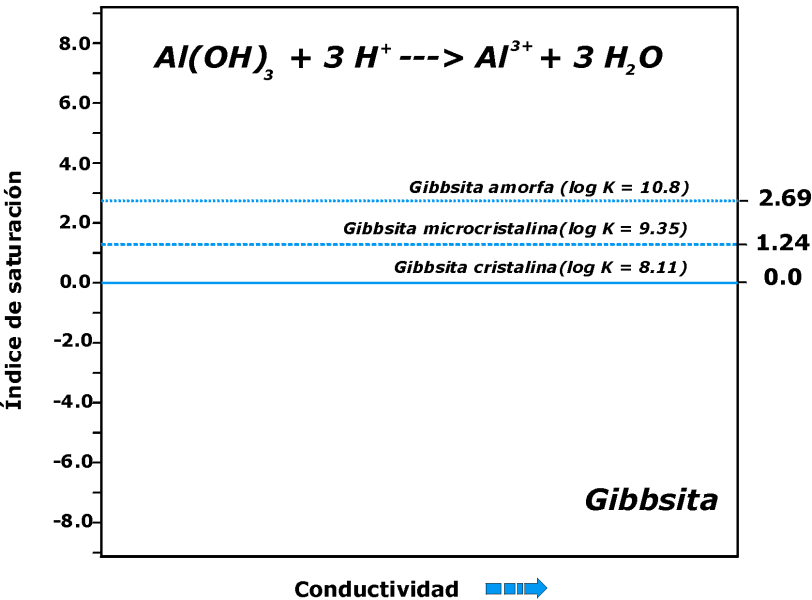
- Dolomita ordenada $\rightarrow \log k = -18,14$
- Dolomita desordenada $\rightarrow \log k = -16,54$
- Dolomita natural $\rightarrow \log k = -17,09$

➤ Para el caso de la dolomita natural ($\log k = -17,09$) se tiene un rango según bibliografía de $\pm 0,5$ unidades SI vs rango de la regla del 5% de $\pm 0,85$ unidades SI.



Conductividad $\rightarrow$

EJEMPLO 4: Gibbsita



➤ Es un mineral que puede aparecer en la naturaleza con diferentes grados de cristalinidad, desde amorfa hasta cristalina; lo cual influye en el valor de la constante de equilibrio:

- Gibbsita amorfa → $\log k = 10,8$
- Gibbsita microcristalina → $\log k = 9,35$
- Gibbsita cristalina → $\log k = 8,11$

➤ El rango de incertidumbre debe referirse a "una" de esas fases ($SI \pm 0,5$).

➤ Cuarzo ($\log k = -4,0$):

- Baja incertidumbre termodinámica: $\pm 0,01$ unidades de SI.
- Baja incertidumbre analítica.

➤ Calcedonia ($\log k = -3,7$)

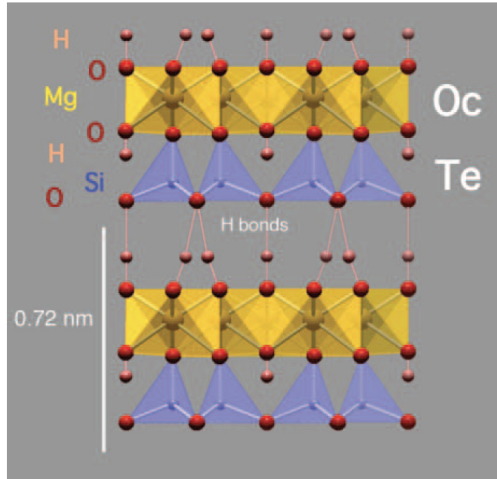
- Incertidumbre termodinámica: $\pm 0,1$ unidades de SI.
- Incertidumbre analítica baja.

EJEMPLO 5: SiO₂

$SI \pm 0,1$

$SI \pm 0,2$

EJEMPLO 6: Filosilicatos



➤ Constituyen grupos minerales con una **gran variabilidad composicional**.

➤ Algunos autores los tratan como **soluciones sólidas**, mientras que otros "dudan" de que sean fases "únicas".

➤ **Múltiples problemas** en la **valoración** de sus **constantes de equilibrio**. Ejemplo, Montmorillonita:

▪ Cálrica →

$$\log k = -45,027$$

▪ Belle Fourche, con Na, K, Mg y Fe³⁺ →

$$\log k = -34,913$$

▪ Aberdeen, con Na, K, Mg y Fe³⁺ →

$$\log k = -29,688$$

EJEMPLO 7: Schwertmannita



➤ **Múltiples problemas** en la **valoración** de sus **constantes de equilibrio**. Tradicionalmente aceptados: ➤ Caraballo et al. (2013) propone un rango de $\log k_{sp} = 5,8$ a $39,9$

▪ Bigham et al. (1996) →

$$\log k = 18.0 \pm 2.5$$

▪ Yu et al. (1999) →

$$\log k = 10.05 \pm 2.5$$

▪ Kawano et al. (2001) →

$$\log k = 7.06 \pm 0.09$$

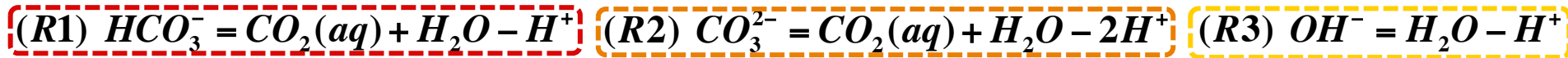
Regla 5% → SI ±0,29 a ±2

PROBLEMA 1: especiación del sistema carbónico

Calcular la concentración de cada una de las especies acuosas del sistema carbónico ($\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) a pH 7, para una concentración total de carbono inorgánico de 2.5 mmol/L.

➤ 6 especies presentes (base de datos): H_2O , H^+ , OH^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-}

➤ 3 reacciones entre ellas:



➤ 3 especies primarias o independientes (definidas por el problema y la base de datos): H_2O , H^+ , $\text{CO}_2(\text{aq})$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}$$

$$K_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}$$

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}$$

TITLE P1= Especiación del sistema carbónico

SOLUTION 1

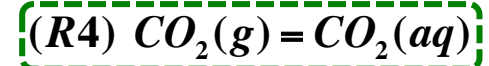
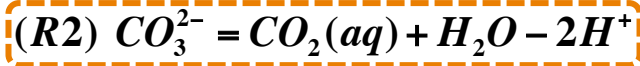
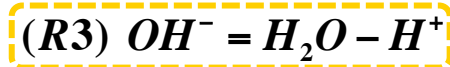
units mol/L
pH 7.0
density 1.0
temp 25.0
C 0.0025

END

PROBLEMA 2: Equilibrio con fase gas

Calcular la concentración de cada una de las especies acuosas del sistema carbónico ($\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) a pH 7, en equilibrio con CO_2 atmosférico.

- 7 especies presentes (base de datos): H_2O , H^+ , OH^- , $\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CO}_{2(g)}$
- 4 reacciones entre ellas:



- 3 especies primarias o independientes (definidas por el problema y la base de datos): H_2O , H^+ , $\text{CO}_{2(aq)}$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}$$

$$K_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}$$

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}$$

$$K_{\text{CO}_{2(g)}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_{2(g)}}}$$

TITLE P2= C en equilibrio con CO2 atmosférico

SOLUTION 1

units mol/L

pH 7.0

density 1.0

temp 25.0

C 0.0025 CO2 (g) -3.5

$$m_{\text{C}_{tot}} = m_{\text{CO}_{2(g)}} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}_{tot}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}$$

$$0 = m_{\text{H}^+} - m_{\text{HCO}_3^-} - m_{\text{CO}_3^{2-}} - m_{\text{OH}^-}$$

Balance de Masas

Balance de Cargas

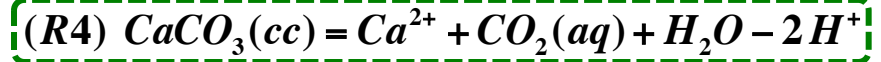
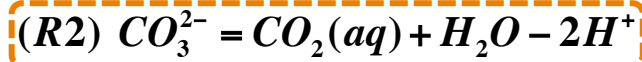
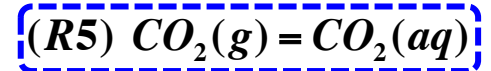
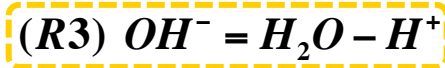
END

PROBLEMA 3: Equilibrio con fase sólida y fase gas

Calcular la concentración de cada una de las especies acuosas del sistema carbónico ($\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) a pH 7, en equilibrio con la atmósfera y la concentración de especies de Ca en equilibrio con calcita.

➤ 9 especies presentes (base de datos): H_2O , H^+ , OH^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CO}_2(\text{g})$, Ca^{2+} , $\text{CaCO}_3(\text{cc})$

➤ 5 reacciones entre ellas:



➤ 4 especies primarias o independientes (definidas por el problema y la base de datos): H_2O , H^+ , $\text{CO}_2(\text{aq})$, Ca^{2+}

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}$$

$$K_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}$$

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}$$

TITLE P3= equilibrio con CO2 atmosférico y calcita

SOLUTION 1

units mol/L

pH 7.0

density 1.0

temp 25.0

C 0.0025 CO2(g) -3.5

Ca 0.001 calcite 0.0

$$K_{\text{CaCO}_3(\text{cc})} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}$$

$$K_{\text{CO}_2(\text{g})} = \frac{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2(\text{g})}}$$

END