

$$\log \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

(Extended Debye-Hückel Equation)

$$B = \left(\frac{8\pi N_A^2 e_0^2}{RT\epsilon} \right)^{1/2} 0.3283 \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

ESPECIACIÓN Y ACTIVIDAD

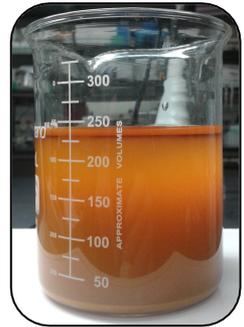
“There are no sharp differences between mechanical suspensions, colloidal solutions and molecular [true] solutions. There is a gradual and continuous transition from the first through the second to the third.”

(Wilhelm Ostwald 1853-1932 Nobel Prize winner in 1909 and "Founder of Modern Physical Chemistry")

“Solution: a uniformly dispersed mixture, at the molecular or ionic level, of one or more substances (solute) in one or more other substances (solvent).”

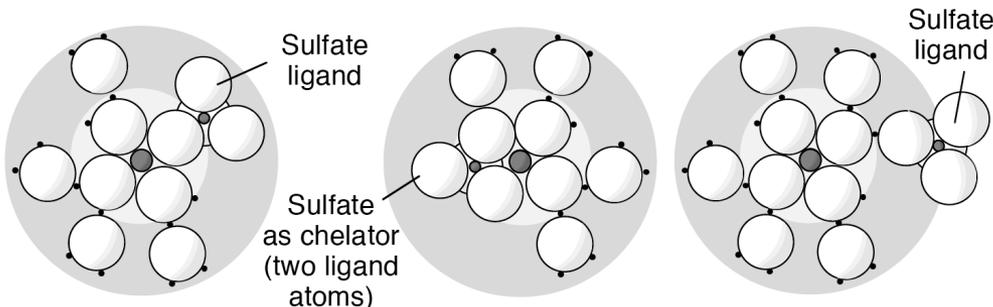
“Colloidal Suspension: a mixture of substances from 1 nanometer to 1 micrometer in diameter, dispersed in a solvent.”

“Suspension: a mixture in which very small particles are more or less dispersed in a solvent, and in which the particles will not pass through a membrane filter and will settle out (or rise to the surface) with time.”



*“Ions dissolved in solution rarely travel alone as solitary ions. Instead, they are linked to other atoms by electrostatic attractions or bonds that may be in part covalent. The atom, ion, or molecule to which they are linked is a **ligand**.”*

*“A ligand with more than one ligand atom is a **multidentate ligand**. A coordination compound made by a multidentate ligand is a **chelate**”*



Inner-sphere complexes

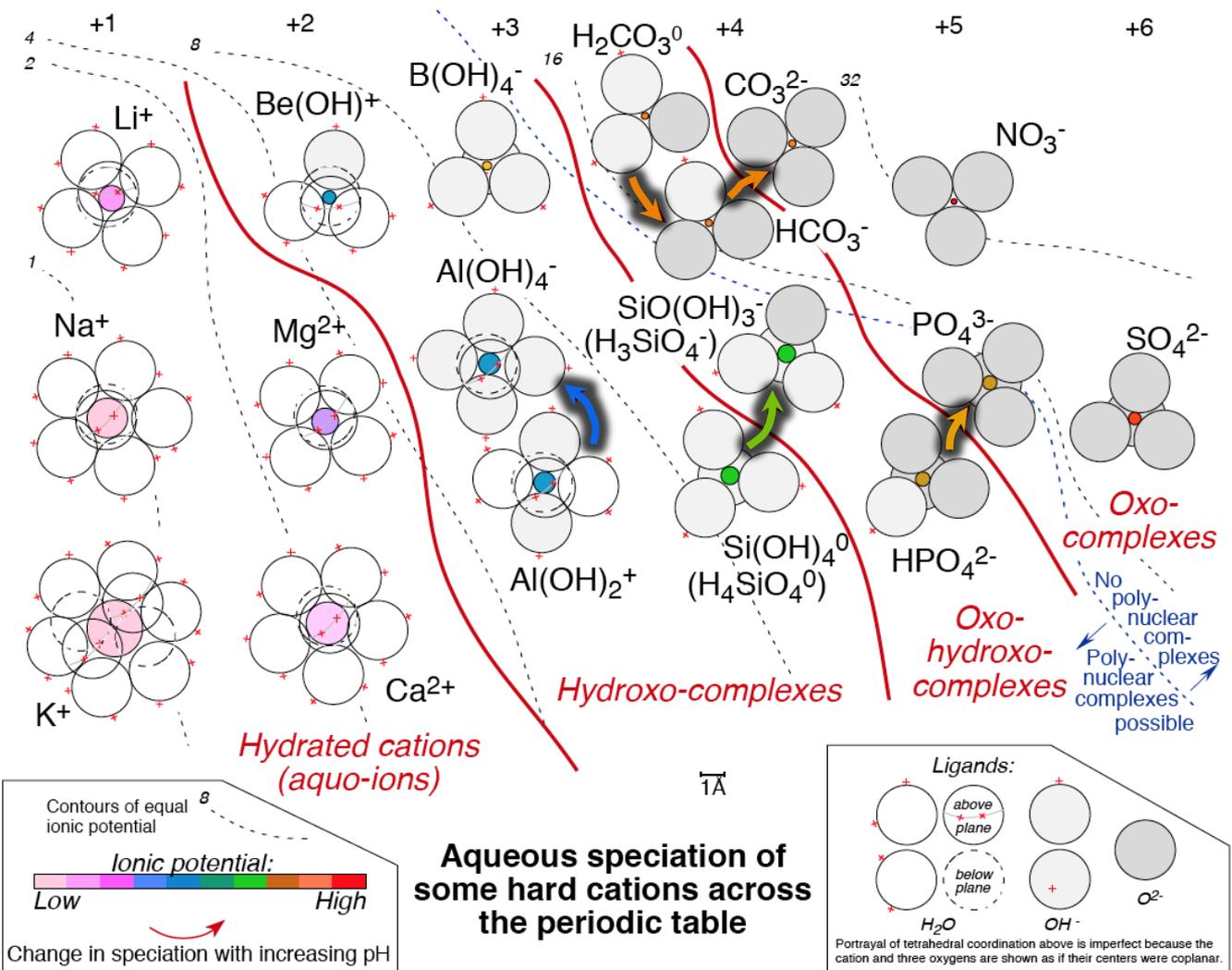
Outer-sphere complex

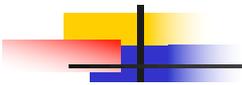
*“Ligands other than H_2O must interact with the hydration sphere as they coordinate with a cation. If they penetrate all the way to the cation, they form an **inner-sphere complex**. On the other hand, if they don't break through the inner sphere, they form an **outer-sphere complex**.”*

➤ **Aquo-Iones:** los ligandos son moléculas de agua (H_2O) y los átomos de unión son los oxígenos de estas moléculas.

➤ Si las moléculas de agua que rodean a los cationes pierden alguno o todos sus átomos de hidrógeno, hablaremos de **Hidroxo-Complejos** (OH^-), **Oxohidroxo-Complejos** (OH^- y O^{2-}) y **Oxo-Complejos** (O^{2-})

➤ La **especiación acuosa** de los cationes está **controlada**, entre otros factores, por el **potencial iónico** de los cationes y el **pH** del agua





Análisis químicos
Concentraciones
totales de elementos

$mCa_{tot.} = mCa^{2+}$
 $mSO_{4,tot.} = mSO_4^{2-}$

Fuerza iónica
 $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$

$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - dl \right]$
 $\log \gamma_{i,neutra} = b_i \cdot I$

Coefficientes de actividad y actividad de las formas iónicas "simples"
 aCa^{2+} aSO_4^{2-}

Reacciones de asociación

Actividad de los pares iónicos y complejos
 $aCaSO_4^0$

$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - dl \right]$
 $\log \gamma_{i,neutra} = b_i \cdot I$

Concentraciones de los pares iónicos y complejos
 $mCaSO_4^0$

Ec. Balance de masa
 $mCa^{2+} = mCa_{tot.} - mCaSO_4^0$
 $mSO_4^{2-} = mSO_{4,tot.} - mCaSO_4^0$

Nuevas concentraciones para todas las especies

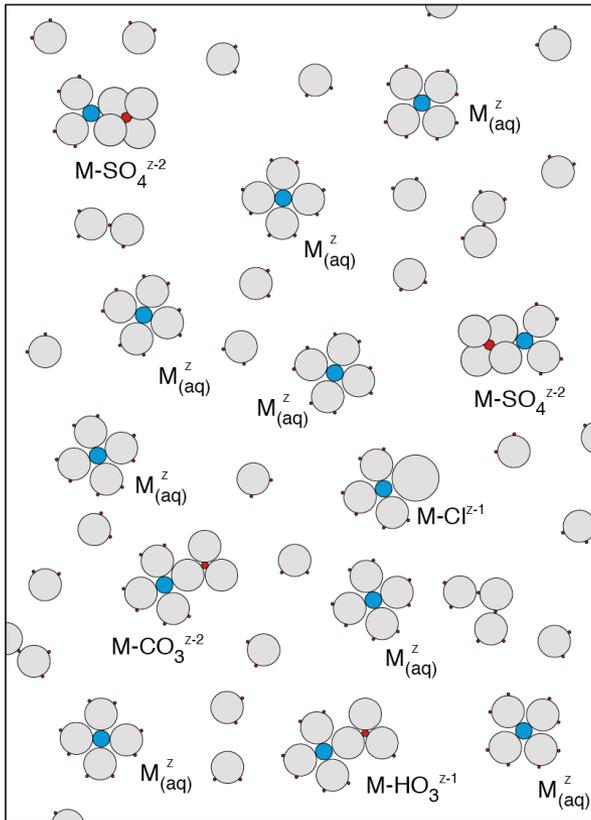
Esquema del proceso iterativo en un cálculo de especiación.

Iteración

(Apuntes personales Dra. Patricia Acero)

Ionic strength (I) is a term useful to characterize collectively the solutes in a solution. It is an attempt to estimate the possible interaction of an ion with other ions, presumably counterions, in the solution. Ionic strength is defined as the sum of the products of concentration and square of the charge for each of the n solutes in the solution.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2$$



$$n = 12; n_a = 8; \gamma = 0,67$$

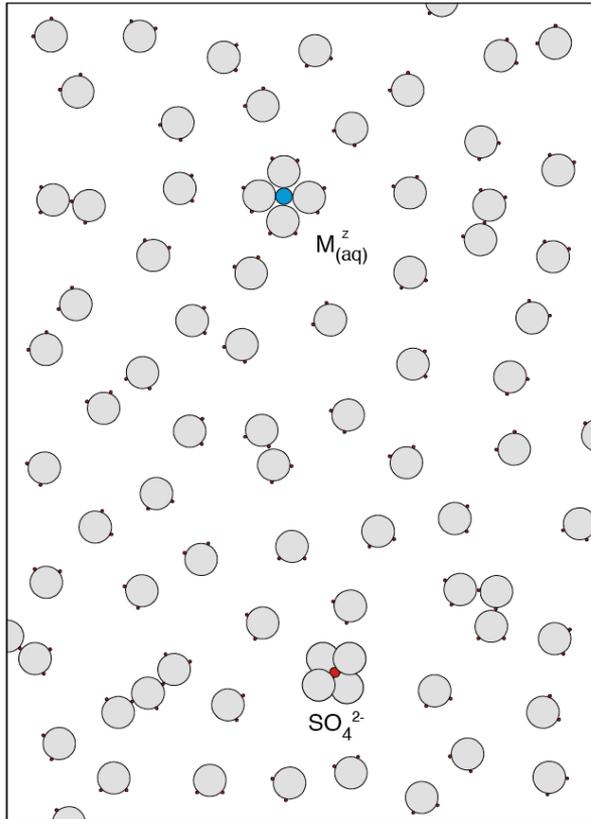
➤ Debido a la posible (y frecuente) formación de complejos entre cationes y ligandos (así como a la diversa estabilidad de estos complejos), tan sólo una proporción de los cationes y aniones presentes en el agua están "activos" y disponibles para reaccionar.

$$a_i = (\gamma_i) \cdot (m_i)$$

➤ En lugar de utilizar la concentración (m_i) de un determinado ión en una solución para predecir su comportamiento en una reacción, se utiliza el concepto de actividad (a_i) para estimar mejor su disponibilidad real.

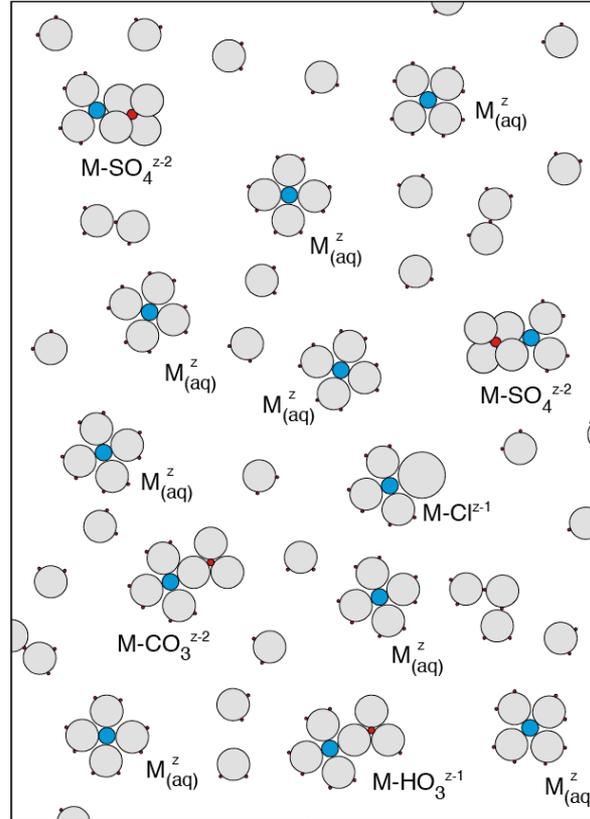
➤ Para poder pasar de concentración a actividad de una determinada sustancia se utiliza el coeficiente de actividad (γ_i) el cual no puede medirse si no que ha de ser generado mediante modelos teóricos.

an infinitely dilute solution



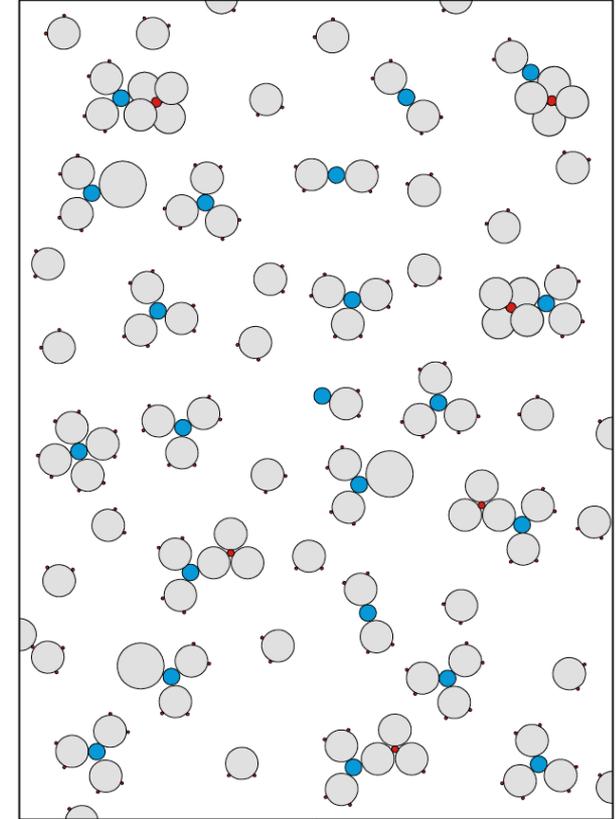
$$a_i = m_i \quad \gamma_i = 1.0 \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$$

a concentrated solution



$$a_i < m_i \quad \gamma_i < 1.0 \quad a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.99$$

a very concentrated solution (a brine)



$$a_i > m_i \quad \gamma_i > 1.0 \quad a_{\text{H}_2\text{O}} < 0.9$$

“An **infinitely dilute solution** is the condition wherein activity and the activity coefficient are defined.

“In a **very concentrated solution**, the proportion of water molecules involved in hydration of ions may become so large that there are **insufficient water molecules** for the hydration of all those ions. **The less-hydrated ions** are now **more chemically reactive**. Thus their activity is now greater than in the dilute condition, where γ was 1.0, and so γ is now greater than 1.0.”

$$\ln(\gamma_i) = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

(Debye-Hückel Equation)

$$A = \frac{(8\pi)^{1/2} N_A^2 e_0^3}{2 \cdot 2.303 (RT\epsilon)^{3/2}} = 0.5092 \text{ (25°C)}$$

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

(Extended Debye-Hückel Equation)

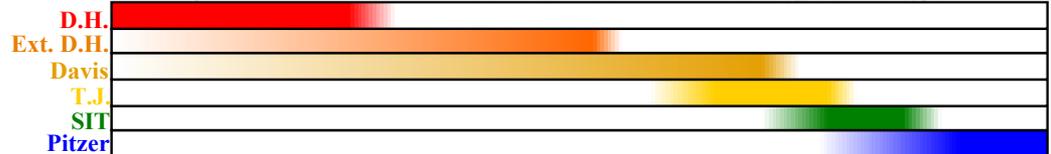
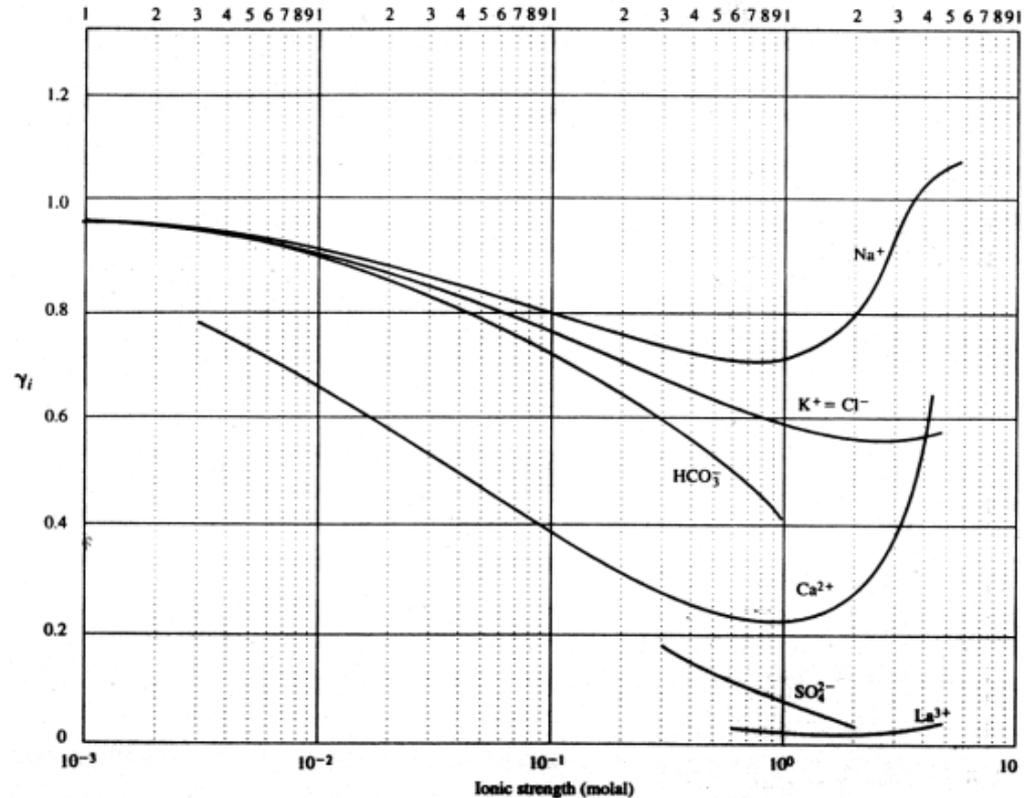
$$B = \left(\frac{8\pi N_A^2 e_0^2}{RT\epsilon} \right)^{1/2} \text{ 0.3283 a 25° C}$$

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.3I$$

(Davies)

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} - bI$$

(Truesdell-Jones)



➤ **SIT** es un planteamiento alternativo a DH. Los datos experimentales se ajustan mediante coeficientes específicos de interacción para cada par de iones. Permite llegar a **$k < 2$** .

$$\log \gamma_i = -z_i^2 f_{DH} + \sum_j E_{i,j}(I) m_j$$

(Specific Ionic Interaction)

➤ **Pitzer** es un refinamiento de la interacción iónica específica que añade interacciones binarias y ternarias entre iones.

$$\log \gamma_i = -z_i^2 f_{DH} + \sum_j E_{ij}(I) m_j + \sum_{jk} D_{ijk} m_j m_k$$

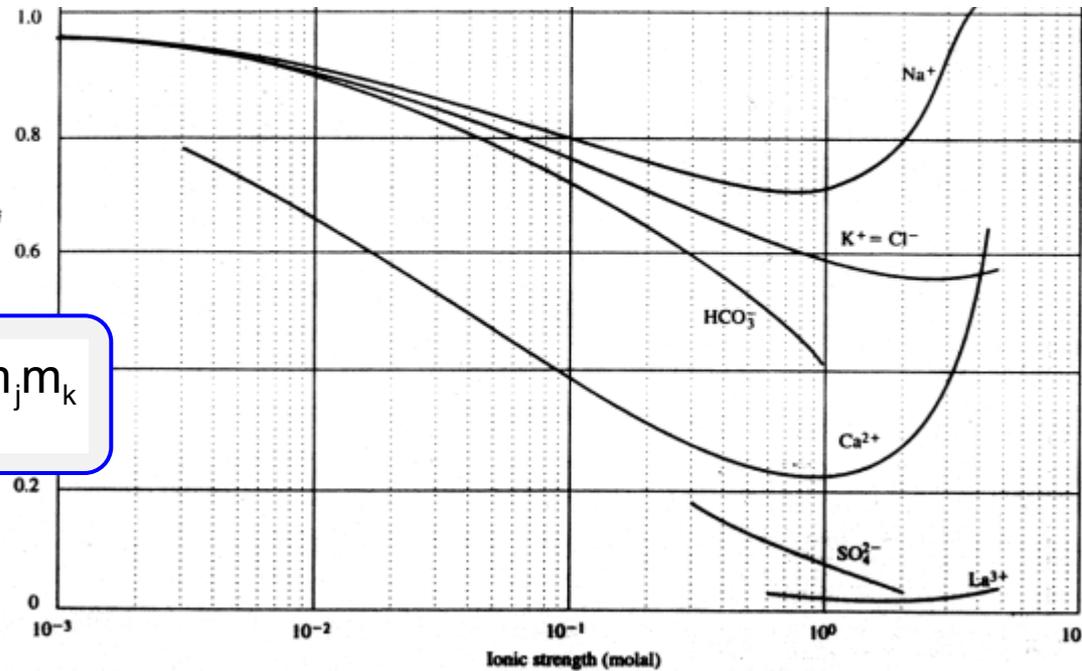
(Pitzer)

donde f_{DH} es una formulación sencilla de DH, E = interacciones binarias, D = interacciones ternarias.

$$f_{DH} = -0.392 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right)$$

Donde j es el electrolito mayoritario (Na^+ , Cl^- , etc.) y f_{DH} es una formulación sencilla de DH:

$$f_{DH} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}}$$



| | |
|------------|--|
| D.H. | |
| Ext. D.H. | |
| Davis | |
| T.J. | |
| SIT | |
| Pitzer | |

“The different options to calculate the activity coefficient from the ionic strength are controlled by the parameter gamma.

“For major ions the database PHREEQC.DAT employs the Truesdell-Jones Equation (4.13), the two parameters a and b follow gamma.”

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} + b_iI \quad (4.13)$$

“For minor ions the Debye-Hückel Equation (4.12) is used. The ion-size parameter a is given, in Angstrom, as the first parameter following gamma, while the second parameter is set to zero

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} \quad (4.12)$$

“If the line gamma is absent, then the Davies Equation is used:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

“For neutral species, like uncharged complexes and gases, PHREEQC uses log 0.1 I.”

➤ Otros códigos sólo están planteados para el uso del modelo de Pitzer (**PHRQPITZ**)

Table 4.5. Definition of species and complexes in solution, and parameters for activity corrections in the PHREEQC.DAT database.

| SOLUTION_SPECIES | | | |
|----------------------|---------|-------|--|
| H+ = H+ | | | |
| | log_k | 0.0 | |
| | -gamma | 9.0 | 0.0 # Debye-Hückel Equation (4.12) |
| Ca+2 = Ca+2 | | | |
| | log_k | 0.0 | |
| | -gamma | 5.0 | 0.1650 # Truesdell-Jones Equation (4.13) |
| Pb+2 = Pb+2 | | | |
| | log_k | 0.0 | |
| | | | # Davies Equation (4.14) |
| Ca+2 + SO4-2 = CaSO4 | | | |
| | log_k | 2.3 | # uncharged complex |
| | delta_h | 1.650 | kcal |
| # etc... | | | |

Sistema con calcio en disolución

(Truesdell y Jones, 1974)

➤ Ion libre: Ca^{2+}

➤ Pares iónicos con:

➤ sulfato: CaSO_4^0

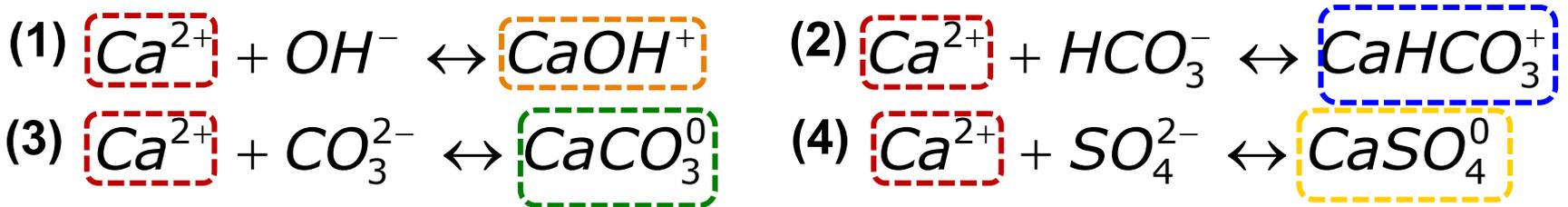
➤ carbonato: CaCO_3^0

➤ bicarbonato: CaHCO_3^+

➤ hidróxido: CaOH^+

➤ Ecuación de balance de masas para la concentración total de Ca (molal) analizada:

$$m_{\text{Ca}_{\text{Total}}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{CaSO}_4^0} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaHCO}_3^+}$$



➤ Los valores de las constantes de equilibrio para estas reacciones (ecuaciones de acción de masa):

$$K_1 = \frac{a_{\text{CaOH}^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{OH}^-}} \quad K_2 = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}} \quad K_3 = \frac{a_{\text{CaCO}_3^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad K_4 = \frac{a_{\text{CaSO}_4^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Sistema con calcio en disolución

(Truesdell y Jones, 1974)

➤ Aplicando la ecuación que relaciona la actividad con la molalidad: $a_i = (\gamma_i) \cdot (m_i)$

$$m_{CaOH^+} = \frac{K_1 a_{OH^-} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaOH^+}}$$

$$m_{CaHCO_3^+} = \frac{K_2 a_{HCO_3^-} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaHCO_3^+}}$$

$$m_{CaCO_3^0} = \frac{K_3 a_{CO_3^{2-}} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaCO_3^0}}$$

$$m_{CaSO_4^0} = \frac{K_4 a_{SO_4^{2-}} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaSO_4^0}}$$

➤ Sustituyendo estas ecuaciones en la de balance de masa y despejando $m_{Ca^{2+}}$ tenemos:

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{m_{Ca_{Total}}}{1 + \gamma_{Ca^{2+}} \left(\frac{K_1 a_{OH^-}}{\gamma_{CaOH^+}} + \frac{K_2 a_{HCO_3^-}}{\gamma_{CaHCO_3^+}} + \frac{K_3 a_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{CaCO_3^0}} + \frac{K_4 a_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{CaSO_4^0}} \right)}$$

Sistema con calcio en disolución

(Truesdell y Jones, 1974)

- Sustituyendo el valor de $m_{Ca^{2+}}$ en las ecuaciones de acción de masa del resto de especies, tendremos el valor de molalidad de cada una de ellas.

$$m_{CaOH^+} = \frac{K_1 a_{OH^-} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaOH^+}} \quad m_{CaHCO_3^+} = \frac{K_2 a_{HCO_3^-} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaHCO_3^+}}$$

$$m_{CaCO_3^0} = \frac{K_3 a_{CO_3^{2-}} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaCO_3^0}} \quad m_{CaSO_4^0} = \frac{K_4 a_{SO_4^{2-}} m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaSO_4^0}}$$

- La concentración del resto de especies supone una reducción de la concentración calculada para el Ca^{2+} . Esto provoca un cambio en la Fuerza Iónica de la solución y, por tanto, en los coeficientes de actividad, por lo que hay que volver a recalcular esos dos parámetros para la nueva estimación de Ca^{2+} y el resto.
- La repetición continúa hasta ajustar exactamente el balance de masas.
- Este procedimiento se realiza para todos los elementos analizados en un agua y para todas sus especies relacionadas.