



Universidad de Oviedo

FACULTAD DE QUÍMICA

LA SOLUBILIDAD Y EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

(Área de Química Física)

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Lucas Martín Boujón Blanco

Oviedo - Julio, 2024

Agradecimientos

Agradezco a los profesores Ana Belén Soldado Cabezuelo y Victorio Cadierno Menéndez por su asistencia y asesoramiento en distintas operaciones de laboratorio durante el procedimiento experimental.

A mi tutor José Javier Borge Álvarez por su orientación, paciencia y dedicación en este proyecto.

A mi familia por apoyarme en todo momento de forma incondicional.

En memoria de mi padre, Roberto Boujón, quien me inculcó los valores de respeto, esfuerzo y perseverancia. Siempre fuiste mi modelo a seguir como persona. Gracias.

Índice

1. Introducción y objetivos	2
1.1. Fundamentos teóricos	2
1.2. Antecedentes y motivación	4
1.3. Objetivos	5
2. Metodología experimental	6
2.1. Medida del grado de carbonatación	6
2.1.1. Material, reactivos e instrumentos utilizados.	6
2.1.2. Metodología	7
2.2. Determinación de calcio en muestras	8
2.2.1. Material, reactivos e instrumentos utilizados	8
2.2.2. Metodología	8
3. Metodología computacional	10
3.1. Cálculos empleando un <i>script</i> desarrollado en Python	10
3.2. Cálculos empleando PHREEQC	11
3.2.1. Datos de Johnston & Grove	11
3.2.2. Datos experimentales propios	11
4. Resultados y discusión	12
4.1. Medida del grado de carbonatación	12
4.2. Determinación de calcio en muestras	15
4.3. Cálculos con Python	16
4.4. Cálculos con PHREEQC	19
4.4.1. Cálculos realizados con los datos de Johnston & Grove	19
4.4.2. Cálculos realizados con los datos experimentales de este trabajo	21
5. Conclusiones	23
Bibliografía	24
6. Apéndices	25
6.1. Constantes físicas y factores de conversión	25
6.2. Cálculos	25
6.3. Variación de la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en función de la temperatura	26
6.4. <i>Scripts, inputs, outputs</i>	26
6.4.1. <i>Script</i> de Python	26
6.4.2. <i>Inputs y outputs</i> de PHREEQC	28

Resumen: El presente trabajo tiene como fin estudiar detalladamente la aplicabilidad de distintos modelos termodinámicos para predecir la solubilidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en disoluciones complejas que presentan una gran concentración de electrolitos. La importancia de esto radica en que la capacidad de predecir la evolución en la concentración de un componente en función de las demás especies que los conforman es de vital importancia tanto en el marco medioambiental como en el industrial.

Se determinó experimentalmente la concentración de Ca^{2+} presente en disoluciones de concentración variable de KBr , NaNO_3 y SrCl_2 en las cuales se disolvió $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y se aplicaron, mediante programas computacionales (algunos propios y otros desarrollados por especialistas en este campo), distintos modelos termodinámicos, desde los más simples a los más complejos, cotejando sus limitaciones y rangos de aplicación en función de su concordancia con los resultados experimentales.

Palabras clave: solubilidad, producto de solubilidad, coeficiente de actividad, par iónico, modelo de asociación iónica, modelo de interacciones específicas de Pitzer, PHREEQC.

1. Introducción y objetivos

1.1. Fundamentos teóricos

El método más simple para abordar el problema de determinar la solubilidad de un compuesto conociendo su constante de solubilidad, K_{sol} , es mediante la suposición del **modelo de la disolución ideal**: las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente son esencialmente idénticas.¹ Por ende, las partículas de solvente y de soluto serían virtualmente idénticas y las propiedades termodinámicas de mezcla serían igual a cero: $\Delta_{\text{mez}}X = 0$. Al considerar que la disolución es ideal, es trivial afirmar que no hay desviación alguna del comportamiento ideal, y por tanto, conociendo K_{sol} de un compuesto se podría determinar la solubilidad de este según la siguiente expresión:

$$K_{\text{sol}} = \prod_i \left(\frac{b_i}{b_0} \right)^{\nu_i} \quad (1)$$

En donde b_i es la molalidad del componente i (empleando b en lugar de m por recomendación de la IUPAC²), el término $b_0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ mantiene la adimensionalidad de la constante y ν_i es el coeficiente estequiométrico del componente i . De más está decir que este modelo es una idealización, que aun siendo aplicada en sistemas de soluto/disolvente muy similares, por ejemplo en mezclas de isótopos, sería una aproximación teóricamente errónea, ya que aunque por muy semejantes que sean el soluto y el disolvente siempre habrá desviaciones de la idealidad.³

Si se quiere hacer un análisis riguroso de este problema es indispensable introducir a los coeficientes de actividad, γ_i , los cuales son una medida de la desviación del componente i frente al comportamiento ideal.⁴

$$K_{\text{sol}} = \prod_i \left(\frac{\gamma_i b_i}{b_0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{a_i}{b_0} \right)^{\nu_i} \quad (2)$$

Ahora no solo es necesario conocer K_{sol} del compuesto, sino que también se debe determinar el coeficiente de actividad de cada componente en el que el compuesto se haya disociado.



Uno de los principales modelos empleados para determinar los coeficientes de actividad en disoluciones electrolíticas es la **ley límite de Debye-Hückel**.⁵

$$\ln\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I} \quad (4)$$

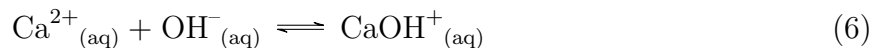
en donde A es un término que depende de la temperatura, densidad y permitividad relativa del disolvente, z_i se refiere a la carga del componente i y finalmente I es la fuerza iónica de la disolución. Este modelo solo es válido en un pequeño intervalo de fuerza iónica, generalmente cuando I tiende a cero.⁶ Es por ello que se lo conoce como una ley límite.

El **modelo de Davies** se basa en una modificación a la ecuación de Debye-Hückel. Esta modificación es de carácter empírico, es decir, que no se basa en ninguna deducción teórica, sino que es un mero ajuste que conduce a mejores resultados cuando la fuerza iónica es mayor.

$$\ln\gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (5)$$

Esta ecuación arroja buenos valores de γ_i cuando $I \leq 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$, lo que es una mejora considerable respecto al modelo límite de Debye-Hückel. Sin embargo, esta ecuación sigue siendo una ley límite válida para disoluciones poco concentradas.

Una consideración adicional para obtener resultados más fieles a la realidad sería tener en cuenta la formación de pares iónicos, componentes formados debido a la asociación de iones de cargas opuestas. Considerar que en una disolución electrolítica solo existen iones sin asociarse es una simplificación que podría llevar a grandes errores en disoluciones con una gran fuerza iónica, sobretodo si se encuentran presentes electrolitos que no sean 1:1. Por ejemplo, en el caso de la disociación del Ca(OH)_2 , un posible par iónico que puede formarse es el siguiente:



con una constante de formación que, a presión constante, es una función de la temperatura:

$$K_{\text{ip}}(T) = \frac{[\text{CaOH}^{+}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta el efecto de la asociación iónica y conociendo K_{ip} , se pueden calcular los coeficientes de actividad con los modelos anteriores de forma más exacta, ya que los pares iónicos influyen en la concentración de las especies libres y en la fuerza iónica. El inconveniente es que se complican los cálculos, ya que para conocer el valor de I y la concentración de las especies que forman pares iónicos (por ejemplo, Ca^{2+} y OH^{-}), hay que conocer la concentración de pares iónicos que forman (CaOH^{+}), pero para ello, hay que conocer la concentración de Ca^{2+} , de OH^{-} y el valor de I . Para resolver este problema se debe emplear un

método numérico iterativo, aportando un valor inicial de prueba para la concentración de los componentes implicados, el cual se aproxima de forma convergente al valor real tras cada iteración. Estos cálculos se pueden complicar muchísimo más si se tiene en cuenta que en una disolución con un gran número de especies pueden formarse simultáneamente un gran número de pares iónicos.

A pesar de todas estas consideraciones, los valores de los distintos γ_i no mejoran mucho si se aplican estos modelos, debidos a la simplicidad intrínseca del modelo empleado. Si se quiere calcular γ_i en un gran intervalo de I , se debe emplear un modelo más sofisticado, capaz de describir teóricamente las interacciones entre todas las especies presentes en una disolución. El **modelo de interacciones específicas de Pitzer**,⁷ desarrollado por Kenneth Pitzer y su equipo, consiste en una expansión virial de la energía de Gibbs de exceso, G^{ex} . Las expresiones para el cálculo de los coeficientes de actividad en una disolución electrolítica según este modelo tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \ln\gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a b_{a'}(2B_{Ma} + zC_{Ma}) + \sum_c b_c(2\Phi_{Mc} + \sum_a b_a\psi_{Mca}) \\ & + \sum_a \sum_{a'} b_a b_{a'}\psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a b_c b_a C_{ca} + \sum_n b_n(2\lambda_{nM}) + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln\gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c b_{c'}(2B_{Xc} + zC_{Xc}) + \sum_a b_a(2\Phi_{Xa} + \sum_c b_c\psi_{Xac}) \\ & + \sum_c \sum_{c'} b_c b_{c'}\psi_{Xcc'} + |z_X| \sum_c \sum_a b_c b_a C_{ca} + \sum_n b_n(2\lambda_{nX}) + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

siendo F un término que contiene a la ecuación de Debye-Hückel, entre otros, B y C son parámetros empíricos ajustables, el parámetro Φ tiene en cuenta la interacción entre iones distintos del mismo signo, ψ considera la interacción ternaria entre un ion y dos iones distintos, de signo opuesto al primero y el término λ tiene en cuenta la interacción entre un ion y una especie neutra. Algunos términos de la ecuación fueron truncados debido a que consideran interacciones ternarias que contienen al menos a una especie neutra, las cuales son muy poco probables y por tanto, poco significativas desde un punto de vista práctico. Los subíndices a , c , y n hacen referencia a los aniones, cationes y especies neutras presentes, respectivamente.

1.2. Antecedentes y motivación

Unas de las mayores preocupaciones de la humanidad, desde el punto de vista ambiental, son la acidificación de los océanos⁸ debido al incremento global de las emisiones de CO_2 y la desertificación en zonas semi-áridas, consecuencia del cambio climático.⁹ La gravedad del primer caso radica en que cambios mínimos en la concentración de CO_2 del agua oceánica pueden provocar un considerable descenso del pH y de la concentración de oxígeno disuelto, afectando gravemente al ecosistema marino. Por ello, es fundamental contar con un modelo de especiación capaz de predecir cambios en sistemas hidrogeoquímicos dinámicos con el fin de evaluar futuros escenarios y elaborar estrategias de remediación.

Desde el punto de vista industrial, un modelo de especiación adecuado puede emplearse para una gran variedad de aplicaciones que van desde el control de reacciones de precipi-

tación en instalaciones de energía geotérmica¹⁰ y en plantas de desalinización¹¹, modelado hidrogeoquímico en salares explotables,¹² entre otras.

1.3. Objetivos

El objetivo de este trabajo es aplicar los modelos termodinámicos mencionados previamente mediante cálculos computacionales para predecir la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, siguiendo un procedimiento similar al de Menéndez y Borge¹³ y apoyándonos con los datos experimentales de Johnston & Grove. Para ello se seguirá una metodología experimental, en la que se medirá la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en distintas disoluciones electrolíticas con fuerzas iónicas variables, a partir de mediciones de absorbancia haciendo uso de la técnica de espectroscopía de emisión atómica de llama. Luego con estos datos, se calcularon los coeficientes de actividad de los iones generados tras la disociación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mediante cálculos computacionales, comparando los valores de solubilidad calculados entre sí y con los valores experimentales. Para realizar estos cálculos, se emplearán dos metodologías paralelas: Los cálculos en donde intervengan los modelos de asociación iónica se llevarán a cabo mediante un programa escrito en Python, mientras que los cálculos en donde se aplique el modelo de interacciones específicas de Pitzer se realizarán en PHREEQC, un programa especializado en la especiación química.¹⁴ De esta forma, se analizarán los rangos de aplicación y las limitaciones de cada modelo.

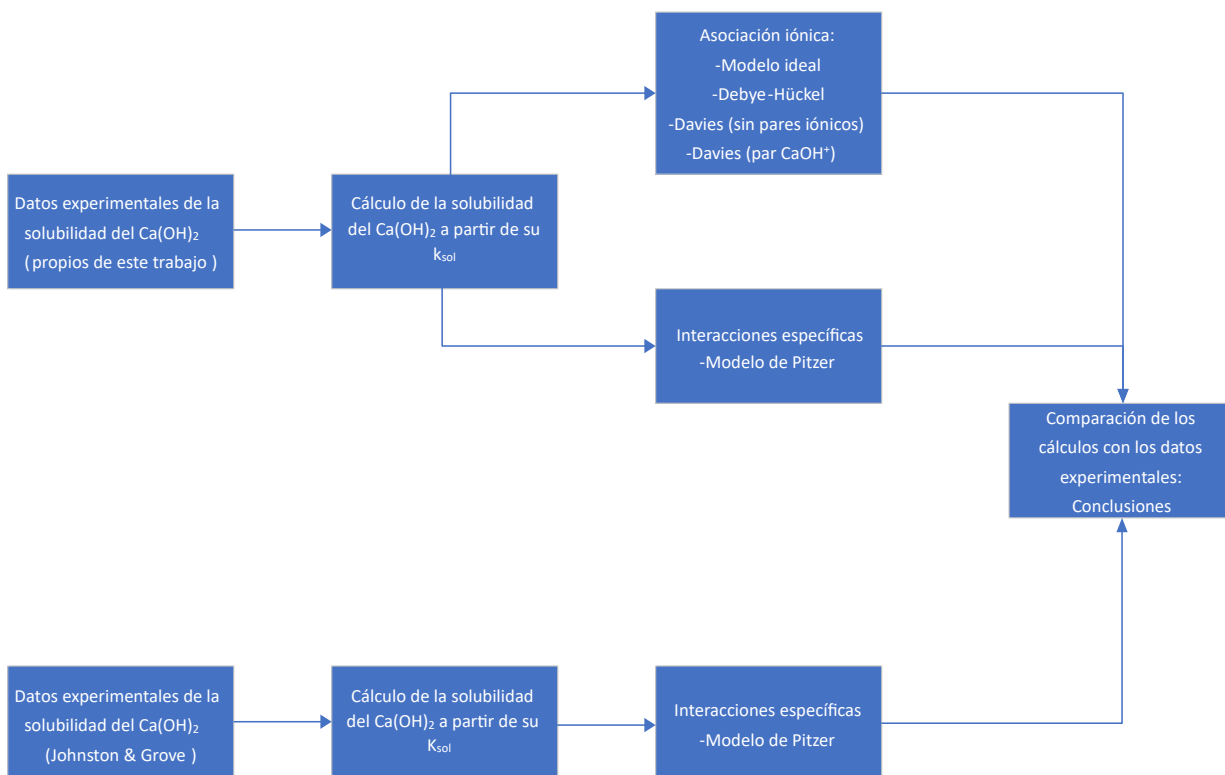


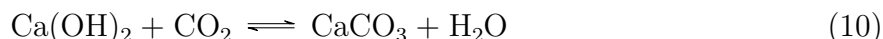
Figura 1: Metodología empleada en este trabajo

2. Metodología experimental

Originalmente en el trabajo de Johnston & Grove¹⁵ se realizaron valoraciones ácido-base para determinar la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en cada experimento. Sin embargo, este método nos pareció muy laborioso y rudimentario.

Por ende, planteamos la alternativa de emplear un método más moderno, como la espectroscopía de absorción atómica de llama, a la cual se le dio el visto bueno tras consultar la propuesta con profesores del área de química analítica. Con esta técnica se pretende interpolar la concentración de Ca^{2+} a partir de la absorbancia medida para cada disolución, tomando como referencia una recta de calibrado que se construye a partir de la absorbancia medida en patrones cuyas concentraciones de Ca^{2+} son conocidas.

Adicionalmente, se nos planteó estudiar el efecto de la carbonatación que sufren las disoluciones desde que son preparadas hasta la medición de la absorbancia, debido al CO_2 presente en la atmósfera. Este fenómeno podría influir en las medidas de absorbancia ya que reducen la cantidad de Ca^{2+} libre, formando un sobrenadante de CaCO_3 según el siguiente equilibrio:



Por ello, en primer lugar se realizó un estudio del grado de carbonatación de disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ expuestas a distintas condiciones de conservación, para así concluir si este efecto es considerable o no, escogiendo el método de conservación más adecuado en caso afirmativo.

En el siguiente esquema se resume la metodología experimental a seguir en ambos experimentos:

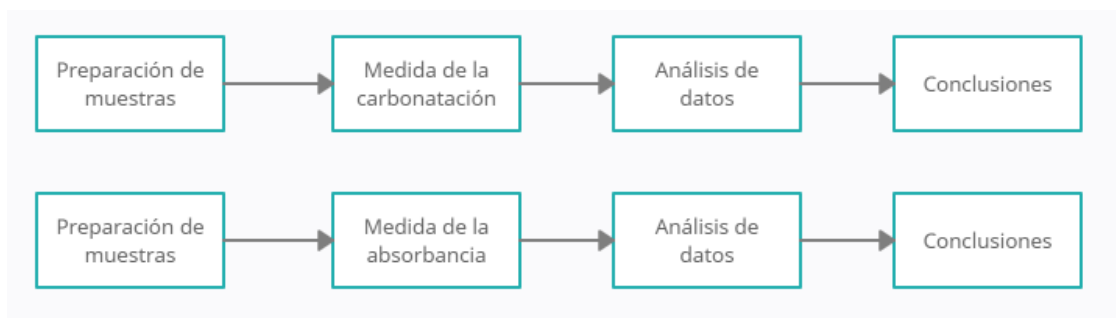


Figura 2: Diagramas del procedimiento experimental seguido para cada experimento.

2.1. Medida del grado de carbonatación

2.1.1. Material, reactivos e instrumentos utilizados.

Material

- Bureta de 25 : 0.05 mL.
- Matraz de dos bocas de 100 mL.
- Papel de filtro Albet Labscience. Modelos DP 5891 110 y DP 5895 110.
- Parafilm.

Instrumentos

- Medidor de pH CRISON GLP 21.
- Balanza Mettler Toledo, d = 0.1 mg, modelo MS204S.

Reactivos

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Merck min. 96 %.
- Hidrogenoftalato de potasio AnalaR NORMAPUR min 99.8 %.

2.1.2. Metodología

Se preparan 4 suspensiones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mezclando aproximadamente 1.5 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 150 mL de agua osmotizada y agitando durante 2 horas. Para minimizar el intercambio de aire con el contenido de los vasos, estos fueron tapados con Parafilm.

Estas suspensiones fueron filtradas con dos filtros de distinto tamaño de poro de forma secuencial, para así asegurarnos de que el filtrado sea óptimo. El procedimiento fue llevado a cabo de la siguiente forma: las suspensiones se vierten sobre un filtro con tamaño de poro relativamente grande (velocidad de filtrado rápida) adherido a un embudo, que permite retener la mayor cantidad de sólidos. Debajo de este, se encuentra otro embudo con un filtro de tamaño de poro relativamente pequeño (velocidad de filtrado lenta), el cual nos separa las partículas insolubles que pudiesen haber superado el primer filtro.

Al finalizar, se recogen aproximadamente 80 mL de cada filtrado en vasos de precipitados de 100 mL, 4 disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (disoluciones 1, 2, 3 y 4). Cada disolución fue sometida a una valoración ácido-base en distintas condiciones:

- Las disoluciones 1 se deja expuesta al aire libre y se valora al instante (16.5 °C).
- La disolución 3 se deja expuesta al aire libre durante 3 horas antes de ser valorada (17.0 °C).
- El vaso de la disolución 3 se cubre con Parafilm.
- La disolución 4 se pasa a un matraz de dos bocas, el cual es sometido a varios ciclos de vacío para asegurarse de quitar la mayor cantidad posible de aire. Luego, se introduce nitrógeno en este, generando así una atmósfera inerte.

Las disoluciones 3 y 4 fueron valoradas pasadas 24 horas de haber sido filtradas, a 18.0°C y 20.0°C correspondientemente.

Para realizar las valoraciones ácido-base, primero se siguen las instrucciones de calibración que nos indica el pH-metro con el siguiente orden: patrón de pH 7.00, patrón de pH 4.01 y patrón de pH 9.21. Las valoraciones se llevan a cabo enrasando una bureta de 25 mL con cada disolución saturada. Como reactivo valorante se preparan disoluciones de hidrogenoftalato potásico con 20 mL de agua desionizada y las cantidades pesadas de hidrogenoftalato potásico. Se vierte, tras cada medida, 0.05 mL de la disolución filtrada y se registra el pH con el pH-metro en el modo de medición por estabilidad. Una vez alcanzado el punto de equivalencia, se realizan unas pocas medidas adicionales.

2.2. Determinación de calcio en muestras

2.2.1. Material, reactivos e instrumentos utilizados

- Papel de filtro Albet Labsience. Modelos DP 5891 110 y DP 5895 110.
- Parafilm.
- Matraces aforados de 25 y 50 mL.
- Micropipeta 100-1000 μL .

Instrumentos

- Equipo de espectrometría de llama en modo de emisión atómica.
- Balanza Mettler Toledo, $d=0.1$ mg.

Reactivos

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Merck min. 96 %.
- Agua osmotizada.
- KBr Analar NORMAPUR Min. 99.5 %
- NaNO_3 Scharlau Min. 99 %
- $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Probus Min 99 %
- Disolución de LaCl_3 .
- Patrón comercial certificado de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1000 ppm de Ca^{2+}).

2.2.2. Metodología

Para preparar las disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de los electrolitos KBr, NaNO_3 y SrCl_2 , se pesan las cantidades necesarias de cada sal para intentar aproximarse lo máximo posible, en 50 g de agua osmotizada, a las siguientes molalidades: 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 y 3.00. También se prepara una disolución que contiene únicamente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado, en ausencia de sales inertes. Una vez pesadas las distintas sales, se pesan cantidades de agua lo más cercanas posibles a 50 g para las disoluciones de KBr y NaNO_3 (tablas 1 y 2). Para las disoluciones de SrCl_2 , al encontrarse esta sal en forma de hidrato, se añade la cantidad suficiente de agua para llegar a los 50 g totales considerando la cantidad de agua ya presente en esta (tabla 3). Una vez pesadas las sales y el agua, se agita cada disolución durante al menos 10 minutos para así asegurarnos de que el proceso de disolución sea completo. Ya disueltas las sales, se añade un exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en cada disolución y se agitan durante hora y media, cubiertas con Parafilm. Tras finalizar la agitación, se filtran las suspensiones siguiendo el procedimiento de apartado 2.1.2 y se obtienen así las disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$m_{\text{KBr}} / \text{g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	$b_{\text{KBr}} / \text{mol kg}^{-1}$
1.4960	50.0545	0.2512
2.9874	50.1034	0.5010
5.9517	50.0094	1.0001
8.9282	50.0074	1.5003
11.9098	50.0483	1.9997
14.8773	50.0051	2.5001
17.8594	50.0157	3.0006

Tabla 1: Cantidades pesadas en la preparación de las disoluciones de KBr

$m_{\text{NaNO}_3} / \text{g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	$b_{\text{NaNO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$
1.0625	49.9978	0.2500
2.1230	50.0183	0.4994
4.2463	50.0064	0.9991
6.3824	49.9936	1.5021
8.4567	49.9951	1.9902
10.6223	50.0183	2.4987
12.7492	49.9918	3.0007

Tabla 2: Cantidades pesadas en la preparación de las disoluciones de NaNO_3

$m_{\text{SrCl}_2} / \text{g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	$b_{\text{SrCl}_2} / \text{mol kg}^{-1}$
3.3279	49.999	0.2496
6.6773	50.012	0.5008
13.3328	50.0231	0.9997
19.9962	50.0028	1.4999
26.6667	49.9977	2.0004
33.3314	50.0185	2.4994
40.0042	50.0185	2.9997

Tabla 3: Cantidades pesadas en la preparación de las disoluciones de SrCl_2

Interpolando la concentración de Ca^{2+} en estas disoluciones, según los datos de Johnston & Grove, se concluye que esta es demasiado elevada como para medir la absorbancia directamente, por lo que se diluyen de forma secuencial:

- Primera dilución: Se recogen 2.5 mL de cada disolución con una micropipeta en un matraz de 50.0 mL y se enrasa con agua osmotizada
- Segunda dilución: De cada matraz de 50.0 mL se recoge 1.0 mL de disolución y se añaden en matraces aforados de 25.0 mL junto a 1.0 mL de una disolución de LaCl_3 , cuya función es la de disociar el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ que pueda formarse debido a las impurezas de fosfatos que puedan estar presentes en los reactivos empleados. Finalmente, se enrasan con agua osmotizada.

Preparación de patrones: se preparan 6 patrones de Ca^{2+} a partir de un patrón comercial certificado de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1000 ppm) y LaCl_3 . Las concentraciones de Ca^{2+} en cada patrón son las siguientes: 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 y 9.0 mg L^{-1} .

Una vez preparados los patrones, se construye la recta de calibrado midiendo la absorbancia de cada patrón por triplicado. Tras obtener la recta de calibrado, se miden las absorbancias de cada disolución, también por triplicado, y se obtienen las concentraciones de Ca^{2+} en cada una aplicando la ecuación de la recta (las disoluciones de SrCl_2 con molalidades 1.00, 1.50, 2.00 y 2.50 se diluyeron otra vez con agua en proporción 1:1 debido a que la concentración de Ca^{2+} en los matraces de 25 mL era superior al valor máximo del intervalo lineal del calibrado).

3. Metodología computacional

3.1. Cálculos empleando un *script* desarrollado en Python

Se creó un código, escrito en el lenguaje Python, para calcular los coeficientes de actividad iónica, y por ende las solubilidades, aplicando los siguientes modelos termodinámicos:

- Modelo ideal
- Ley límite de Debye-Hückel
- Davies (sin pares iónicos)
- Davies (considerando la formación del par iónico CaOH^+)

Este toma como *input* un fichero el cual contiene los datos experimentales (propios de este trabajo) necesarios (molalidades de cada sal añadida y molalidades medidas de Ca^{2+}) y nos devuelve como *output* la fuerza iónica, los distintos coeficientes de actividad, y las correspondientes solubilidades calculadas.

En el caso del modelo ideal, el programa calcula la solubilidad únicamente en función del K_{sol} escogido a la temperatura de trabajo ($15\text{ }^\circ\text{C} = 288.15\text{ K}$). Con la ley límite de Debye-Hückel, calcula la fuerza iónica (I) a partir de las b_i molalidades, se calcula la constante de Davies, A , que para un disolvente dado es función únicamente de la temperatura (detalles de su cálculo en la sección (6.2)). Finalmente se calculan los coeficientes de actividad ($\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, γ_{OH^-}) y las solubilidades b_i . El mismo procedimiento se sigue para calcular los coeficientes de solubilidad con la ecuación de Davies. Los valores de las distintas constantes fueron obtenidas en las tablas de *CRC Handbook of Chemistry and Physics*¹⁶, ya sea directamente o interpolando para $15\text{ }^\circ\text{C}$. El cálculo teniendo en cuenta la presencia del par CaOH^+ se logró calculando de forma recursiva las cantidades de Ca^+ y OH^- que se encuentran formando pares, dada la constante de formación del par a la temperatura de trabajo, de modo que se hacen las iteraciones suficientes para que se cumpla el criterio de convergencia especificado, es decir, hasta que la diferencia de $I^{(k)}$ e $I^{(k-1)}$ se considere lo necesariamente pequeña, siendo k el número total de iteraciones para cada b_i .

3.2. Cálculos empleando PHREEQC

Para realizar cálculos con el programa PHREEQC primero hay que construir unos ficheros de *input* en donde se especifican los parámetros del sistema (especies presentes en la disolución y sus constantes de formación, temperatura, molalidades de las sales añadidas). Para calcular la solubilidad mediante el modelo de asociación iónica se emplea la base de datos PHREEQC.dat mientras que para aplicar el modelo de interacción iónica se usa la base de datos pitzer.dat. Una vez construido el *input*, se ejecuta y nos crea un fichero de *output* en el que se describen varias propiedades del sistema (pH, fuerza iónica, conductancia específica, etc.) y las concentraciones de todas las especies presentes, entre ellas, la concentración de Ca^{+2} presente en cada disolución.

Al no poder conocer la fiabilidad de nuestros datos experimentales, debido a que los datos experimentales de la literatura se obtuvieron a 25 °C, se aplica en primer lugar el modelo de asociación iónica con varios pares iónicos y el modelo de interacciones específicas de Pitzer a los datos experimentales de Johnston & Grove (los cuales empleamos como referencia). Tras comparar los datos calculados con los experimentales, se concluye la estrategia a seguir en la aplicación de ambos modelos para nuestros datos experimentales.

3.2.1. Datos de Johnston & Grove

Se crean varios ficheros de *input* para cada sal y conjunto de pares iónicos que se tienen en cuenta (tablas 4 para el modelo de asociación iónica y 5 para el modelo de interacciones específicas de Pitzer), especificando el modelo que se quiere aplicar, la temperatura (25 °C), las molalidades de cada sal, los pares presentes y sus constantes de formación. Debido a que no existen datos en la base de datos pitzer.dat para el anión NO_3^- , no fue posible aplicar el modelo de interacciones específicas de Pitzer para las disoluciones que presentan NaNO_3 .

Sal	Pares iónicos considerados
KBr	CaOH^+
	CaOH^+ y KOH
NaNO ₃	CaOH^+
	CaOH^+ y CaNO_3^+
	CaOH^+ , CaNO_3^+ y NaOH
SrCl ₂	CaOH^+
	CaOH^+ y CaCl^+
	CaOH^+ , CaCl^+ y SrOH^+

Tabla 4: Asociación iónica

Sal	Pares iónicos considerados
KBr	CaOH^+
	CaOH^+ y KOH
SrCl ₂	CaOH^+
	CaOH^+ y CaCl^+
	CaOH^+ , CaCl^+ y SrOH^+

Tabla 5: Interacción iónica

Una vez ejecutados, se visualizan en el fichero de *output* las concentraciones de Ca^{2+} , las cuales son representadas en las gráficas 12, 13 y 14.

3.2.2. Datos experimentales propios

Se crean tres ficheros de *input* del mismo modo que en el apartado anterior, correspondientes a cada una de las tres sales inertes, especificando la temperatura (15°C), las molalidades de sal en cada disolución, la presencia del par CaOH^+ y su constante de formación. Tras ejecutar cada fichero se obtienen las concentraciones de Ca^{2+} calculadas para cada disolución tanto

para el modelo de asociación iónica como para el modelo de interacciones específicas de Pitzer (a excepción de las disoluciones a las que se les añadió NaNO_3). Se comparan las concentraciones calculadas para cada modelo y las concentraciones obtenidas experimentalmente en las gráficas 15, 16 y 17.

4. Resultados y discusión

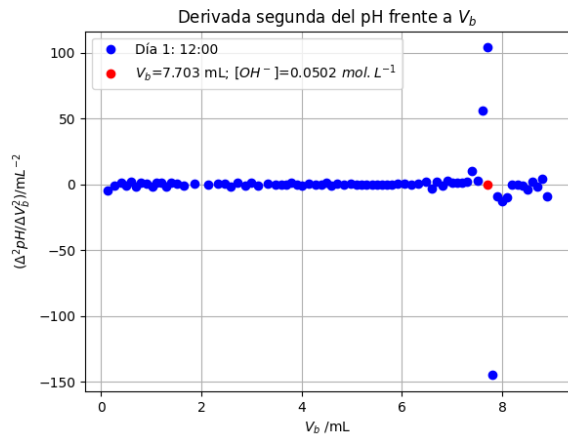
4.1. Medida del grado de carbonatación

En la tabla 6 se representan las concentraciones de OH^- calculadas tanto con el método de la derivada segunda como con el método de Gran. Se observa, sin lugar a dudas, que la concentración de OH^- disminuye a medida que pasa el tiempo tiempo, ya que están ordenadas según el orden de valoración. Así, podría concluirse que el efecto de la carbonatación causada por el CO_2 presente en el aire es mayor cuanto más tiempo pase independientemente de que los matraces estén protegidos o no. Sin embargo, tras una simple inspección visual, la disolución 4 se encontraba perfectamente transparente, y la disolución 3 presentaba una muy pequeña capa de sobrenadante, mientras que la disolución 2 presentaba una apreciable capa de sobrenadante. Los resultados de las valoraciones ácido-base (tabla 6), contrarios a lo esperado y a las observaciones visuales, podrían justificarse debido al aumento de la temperatura ambiente en cada valoración (16.5 °C, 17.0 °C, 18.0 °C y 20.0 °C correspondientemente para las disoluciones 1, 2, 3 y 4), ya que la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disminuye al aumentar la temperatura¹⁷ (figura 18, sección 6.3, apéndice). Otro motivo podría ser un error en el pesado de ftalato ácido de potasio, pudiendo no ser muy fiable el peso dado por la balanza al observarse que la señal de respuesta de esta tras añadir poco a poco el reactivo no era muy estable.

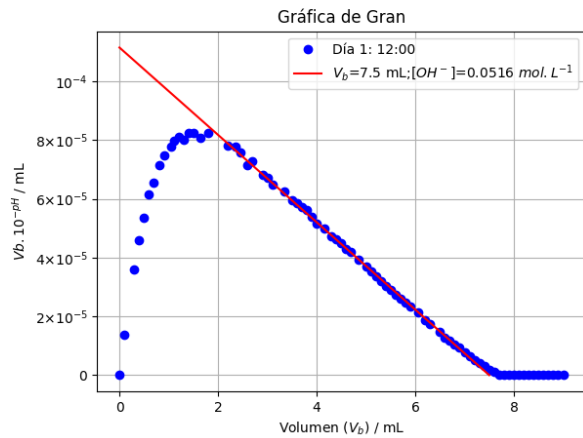
A la vista de todo lo anterior, podemos concluir que el efecto de la carbonatación es despreciable si se protegen los matraces, ya sea con Parafilm o con una atmósfera inerte de nitrógeno, en el transcurso de 24 horas. Como las medidas de absorbancia se harán al momento de preparar las disoluciones, la protección de los matraces con Parafilm será más que suficiente para amortiguar el efecto de la carbonatación.

Disolución	$[\text{OH}^-]$ (derivada segunda) / mol L ⁻¹	$[\text{OH}^-]$ (Gran) / mol L ⁻¹
1	0.0502	0.0516
2	0.0429	0.0441
3	0.0414	0.0409
4	0.0386	0.0373

Tabla 6: Concentraciones de OH^- calculadas mediante el método de la derivada segunda y mediante el método de Gran.

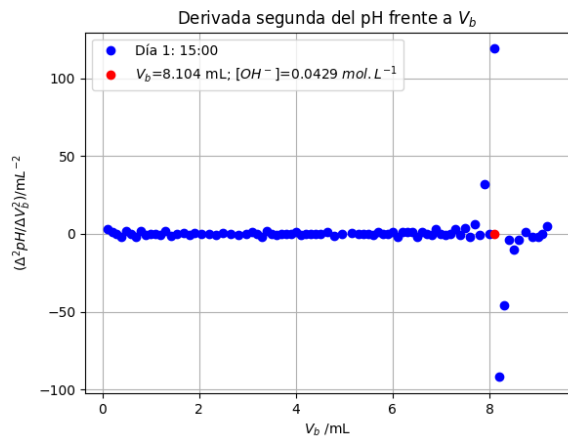


(a)

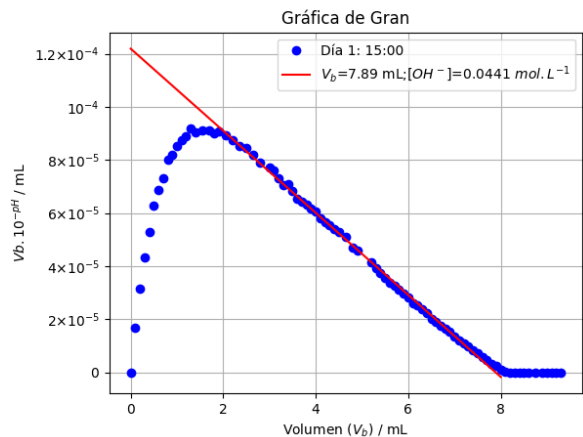


(b)

Figura 3: Cálculo de la concentración de OH^- de la disolución 1 mediante (a) el método de la derivada segunda del pH y mediante (b) el método de Gran.

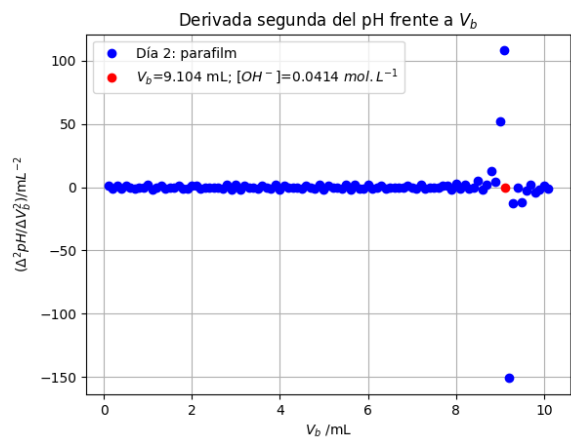


(a)

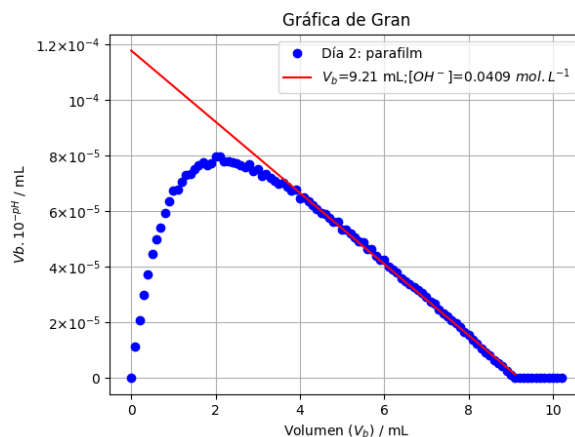


(b)

Figura 4: Cálculo de la concentración de OH^- de la disolución 2 mediante (a) el método de la derivada segunda del pH y mediante (b) el método de Gran.

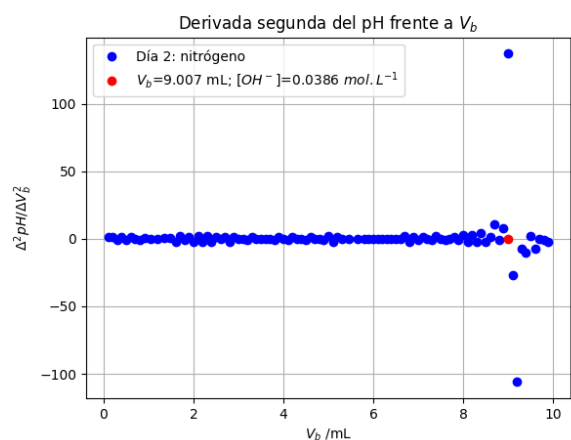


(a)

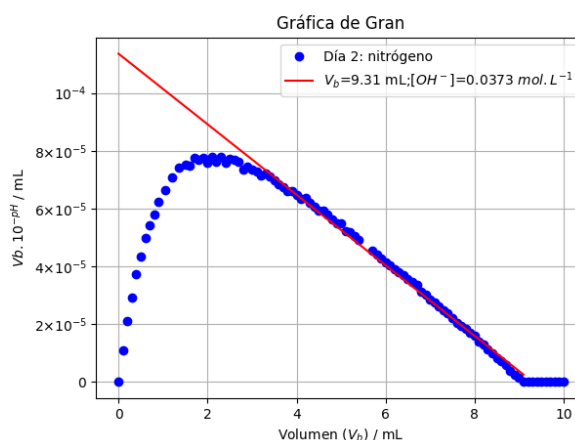


(b)

Figura 5: Cálculo de la concentración de OH^- de la disolución 3 mediante (a) el método de la derivada segunda del pH y mediante (b) el método de Gran.



(a) Método de la derivada segunda.



(b) Método de Gran.

Figura 6: Cálculo de la concentración de OH^- de la disolución 4 mediante (a) el método de la derivada segunda del pH y mediante (b) el método de Gran.

4.2. Determinación de calcio en muestras

Se presentan a continuación las concentraciones promediadas de Ca^{2+} , calculadas a partir de las mediciones de absorbancia en las tablas 7, 8 y 9. La desviación estándar relativa, RSD, se encuentra en el intervalo 0.6-2.1 % para las medidas en las disoluciones de KBr, 1.1-2.8 % para las disoluciones de NaNO_3 y 0.4-2.8 % para las disoluciones de SrCl_2 .

$b_{\text{KBr}} / \text{mol kg}^{-1}$	$b_{\text{Ca}^{2+}} / \text{mmol kg}^{-1}$
0.2512	28.9186
0.5010	29.7325
1.0001	29.0813
1.5003	26.9809
1.9997	21.7890
2.5001	21.1822
3.0006	18.9635

Tabla 7: Concentraciones de Ca^{2+} en las disoluciones a las que se les añadió KBr.

$b_{\text{NaNO}_3} / \text{mol kg}^{-1}$	$b_{\text{Ca}^{2+}} / \text{mmol kg}^{-1}$
0.2500	29.5399
0.4994	32.1433
0.9991	34.1110
1.5021	34.8356
1.9902	35.6051
2.4987	33.4897
3.0007	31.1228

Tabla 8: Concentraciones de Ca^{2+} en las disoluciones a las que se les añadió NaNO_3 .

$b_{\text{SrCl}_2} / \text{mol kg}^{-1}$	$b_{\text{Ca}^{2+}} / \text{mmol kg}^{-1}$
0.2496	38.1786
0.5008	41.4332
0.9997	52.6304
1.4999	55.6774
2.0004	53.9917
2.4994	51.3289
2.9997	43.1044

Tabla 9: Concentraciones de Ca^{2+} en las disoluciones a las que se les añadió SrCl_2 .

Se observa en las tablas 7, 8 y 9 que $b_{\text{Ca}^{2+}}$ aumenta a medida que aumenta b_i , siendo $i = \text{KBr}, \text{NaNO}_3$ y SrCl_2 , hasta alcanzar un máximo. A partir de este máximo, $b_{\text{Ca}^{2+}}$ disminuye a medida que aumenta b_i .

A pesar de que el KBr y el NaNO_3 son electrolitos 1:1, las concentraciones de Ca^{2+} son distintas a las mismas b_i . Este hecho nos invalida a los modelos termodinámicos que calculan

los coeficientes de actividad únicamente en función de I , ya que al tener ambas disoluciones en principio la misma fuerza iónica, se obtienen concentraciones de Ca^{2+} diferentes.

Las concentraciones de Ca^{2+} para las disoluciones que contienen SrCl_2 , electrolito 2:1, aumentan de forma más pronunciada que para los electrolitos 1:1 ya discutidos, llegando incluso a tener una $b_{\text{Ca}^{2+}}$ máxima de casi el triple que para el caso en el que $b_i = 0$.

Comparando las gráficas 7 y 8, los resultados experimentales siguen la tendencia de los datos de Johnston & Grove, aunque no son comparables ya que estos se llevaron a cabo a 25°C mientras que nuestras medidas se realizaron a 15°C .

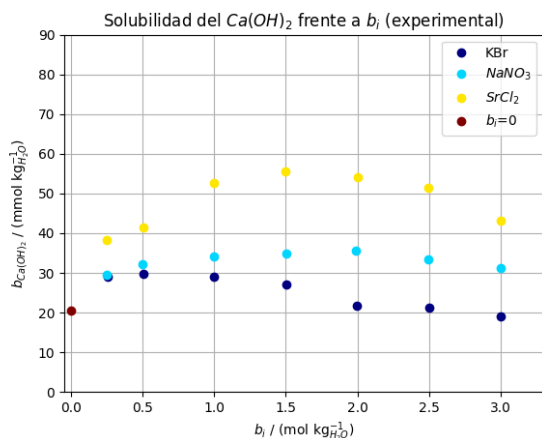


Figura 7: Datos experimentales propios.

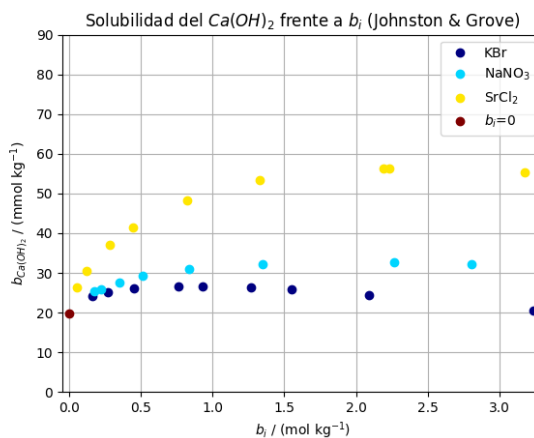


Figura 8: Datos de Johnston & Grove.

4.3. Cálculos con Python

El cálculo de la solubilidad empleando el modelo ideal, es decir, sin tener en cuenta las correcciones de la no idealidad y sin tener en cuenta el resto de equilibrios simultáneos que se producen, devuelve como solubilidad el mismo valor independientemente de la concentración de cada sal e independientemente de la sal presente. Estos resultados radican en la simplicidad de este modelo, que trabaja únicamente en función del producto de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ especificado, el cual es únicamente función de la temperatura.

La solubilidad calculada con la ley límite de Debye-Hückel correspondiente a $b_i = 0$ se acerca bastante a la experimental, con una diferencia relativa del 2,16%. Sin embargo, a medida que aumenta la fuerza iónica, el valor calculado de $b_{\text{Ca}^{2+}}$ aumenta muy bruscamente debido a que los coeficientes de actividad iónica γ_i disminuyen. Este caso es todavía más exagerado en el caso de SrCl_2 que en el de los electrolitos 1:1, llegando a dar valores absurdos. Se concluye que este modelo puede ser una buena aproximación para calcular la solubilidad de un electrolito 1:1 a partir de su producto de solubilidad en los casos en que I sea muy pequeña ($<0.01 \text{ mol kg}^{-1}$).

Los cálculos realizados con la ecuación de Davies también dan valores de $b_{\text{Ca}^{2+}}$ discordantes de los experimentales, pero que se adaptan mejor a los valores experimentales que los calculados con Debye-Hückel.

En el caso de los cálculos para las disoluciones con KBr, este modelo sigue una tendencia muy parecida a la experimental, perdiéndose ligeramente a medida que aumenta b_i . Para las disoluciones con NaNO_3 , los valores calculados difieren de forma más brusca al aumentar b_i . Finalmente, para el caso de las disoluciones que presentan SrCl_2 , se observa que los valores calculados difieren de forma muy brusca incluso a b_i bajas. Por lo tanto, se puede inferir que este modelo es más adecuado que el de Debye-Hückel, pudiendo ser útil para aproximar solubilidades de electrolitos 1:1 a mayor I (aproximadamente $<0.5 \text{ mol kg}^{-1}$). Para electrolitos 2:1 este modelo presenta grandes desviaciones incluso a b_i muy bajas.

La corrección al cálculo de la ecuación de Davies considerando únicamente la formación del par iónico CaOH^+ , nos da una aproximación notablemente más acertada que cuando no se considera. Sin embargo este modelo sigue divergiendo a medida que aumenta I . En el caso de las disoluciones de SrCl_2 , puede dar una buena aproximación para $I < 1.0 \text{ mol kg}^{-1}$, pero diverge bruscamente de los valores experimentales a medida que I aumenta. Los errores relativos respecto a los datos experimentales se encuentran en los intervalos [14.34 %-43.68 %], [14.56 %-51.46 %] y [15.32 %-96.63 %] para las disoluciones de KBr, NaNO_3 y SrCl_2 , respectivamente.

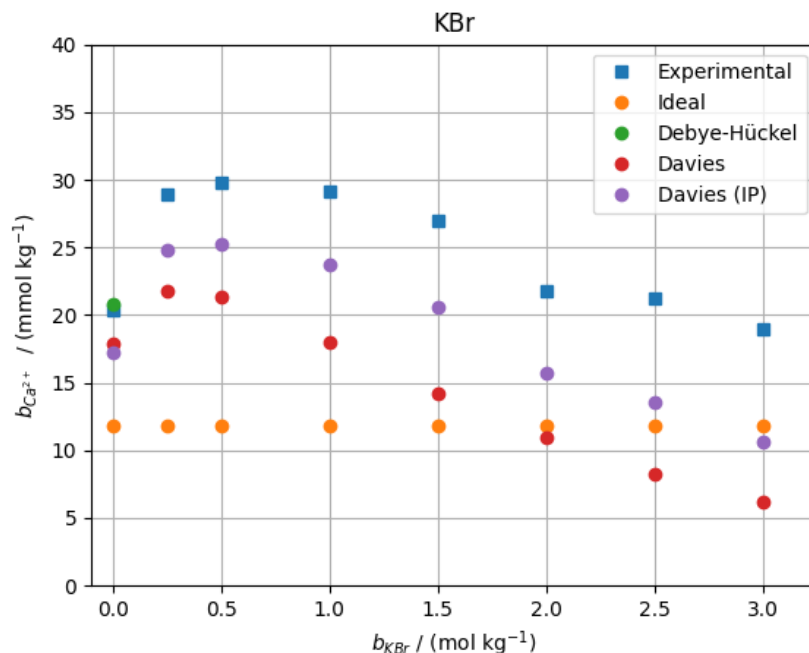


Figura 9: Cálculos con Python para las disoluciones de KBr

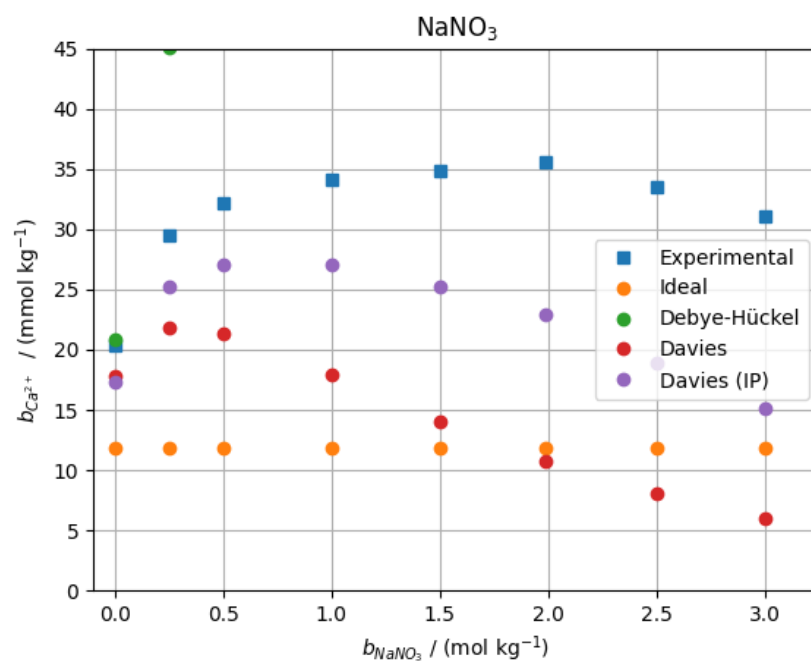


Figura 10: Cálculos con Python para las disoluciones de NaNO₃

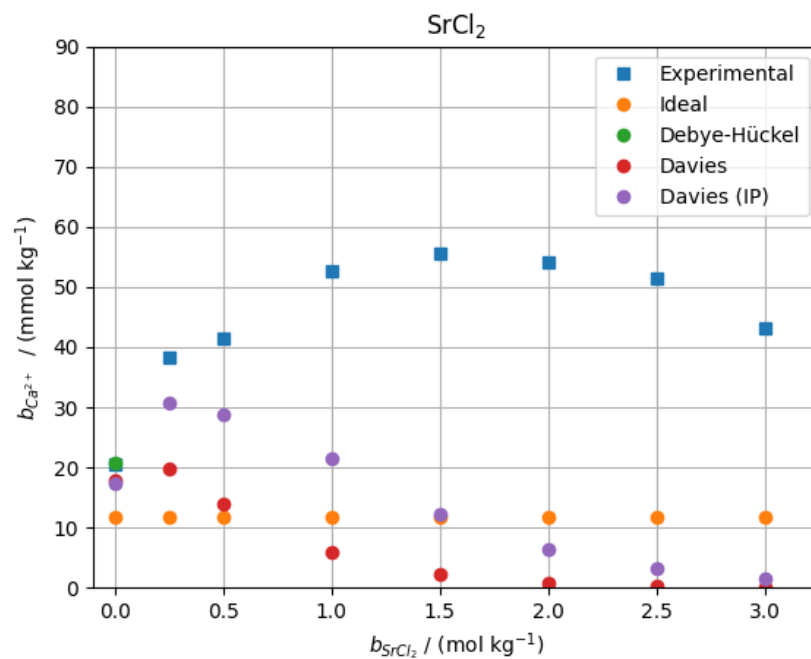


Figura 11: Cálculos con Python para las disoluciones de SrCl₂

4.4. Cálculos con PHREEQC

4.4.1. Cálculos realizados con los datos de Johnston & Grove

En la gráfica para el KBr, ambos modelos (de asociación y de interacciones específicas) calculan concentraciones por debajo de las concentraciones experimentales de Johnston. Sin embargo, a medida que aumenta b_i van acercándose cada vez más a los valores de Johnston, especialmente en los cálculos donde no solo se considero la presencia de CaOH^+ , sino que también se considero la presencia de KOH. Se puede observar que los cálculos realizados con el modelo de asociación dan valores más próximos a los experimentales en el intervalo de I dado, mientras que el modelo de Pitzer da valores que distan un poco más, pero que siguen la misma tendencia que los valores de Johnston.

Los valores calculados de $b_{\text{Ca}^{2+}}$ con el modelo de asociación para las disoluciones de NaNO_3 se alejan bastante de los valores experimentales. Los cálculos que más se aproximan son aquellos en los que únicamente se considera el par CaOH^+ , no distando mucho de las concentraciones calculadas con el método iterativo de Davies que consideraba la presencia del par iónico. Este hecho puede parecer paradójico, ya que en principio, los valores calculados deberían ajustarse cada vez mejor a los datos experimentales cuanto más información se le proporcione al programa. Sin embargo, esto puede deberse al hecho de que algunos de los valores de las constantes de formación encontradas en la bibliografía no son muy fiables, dando así cálculos no muy consistentes.

En el caso de los cálculos de $b_{\text{Ca}^{2+}}$ para las disoluciones de SrCl_2 , se encuentra que el que más se ajusta es realizado con el modelo de interacciones específicas de Pitzer considerando únicamente la formación de CaOH^+ , prediciendo de forma casi exacta los valores experimentales de Johnston en todo el rango, exceptuando el último punto donde $b_{\text{SrCl}_2} > 3$. Como en el caso de los cálculos para las disoluciones de NaNO_3 , se encuentran valores calculados de $b_{\text{Ca}^{2+}}$ muy alejados los experimentales a medida que se considera la presencia de los varios equilibrios simultáneos que se producen, debido a la incertidumbre de los valores de las constantes de formación encontrados en la bibliografía.¹⁸

Se puede concluir por tanto que los cálculos que mejor se ajustan a los experimentales son aquellos en los que se considera únicamente la formación de CaOH^+ , exceptuando el caso de los cálculos para el KBr en los que se obtienen mejores resultados cuando también se considera la formación de KOH. Esto podría deberse a que la constante de formación para el KOH empleado sea lo suficientemente buena como para dar valores más cercanos a los experimentales. Por lo tanto, se realizarán los correspondientes cálculos para nuestros datos experimentales considerando únicamente la formación del par iónico CaOH^+ , al no poder contar con datos fiables de las demás constantes de formación.

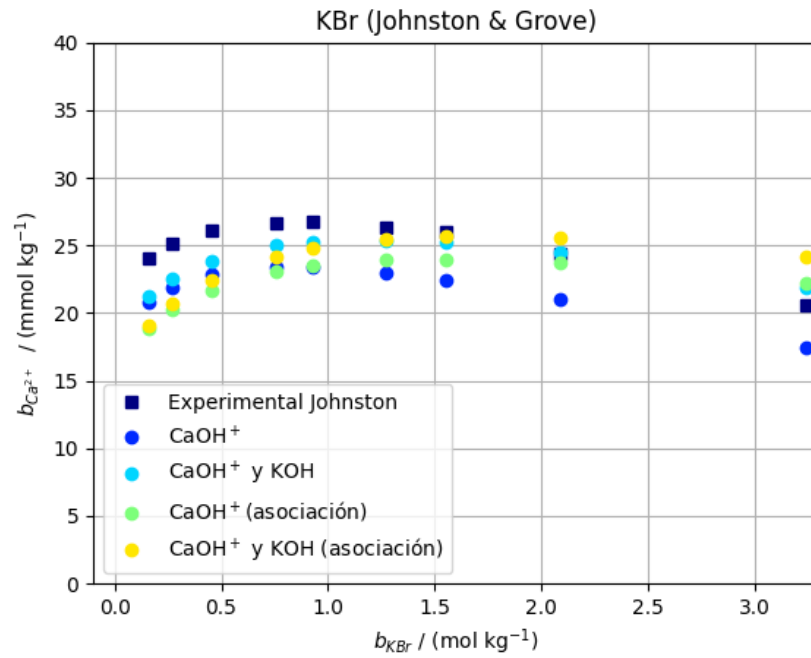


Figura 12: Cálculos con PHREEQC para las disoluciones de KBr (Johnston & Grove)

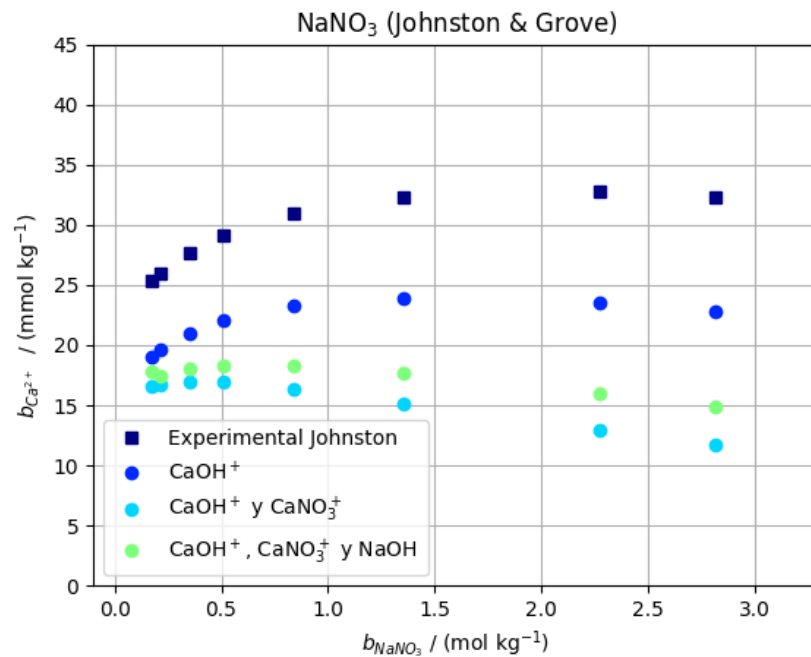


Figura 13: Cálculos con PHREEQC para las disoluciones de NaNO₃ (Johnston & Grove)

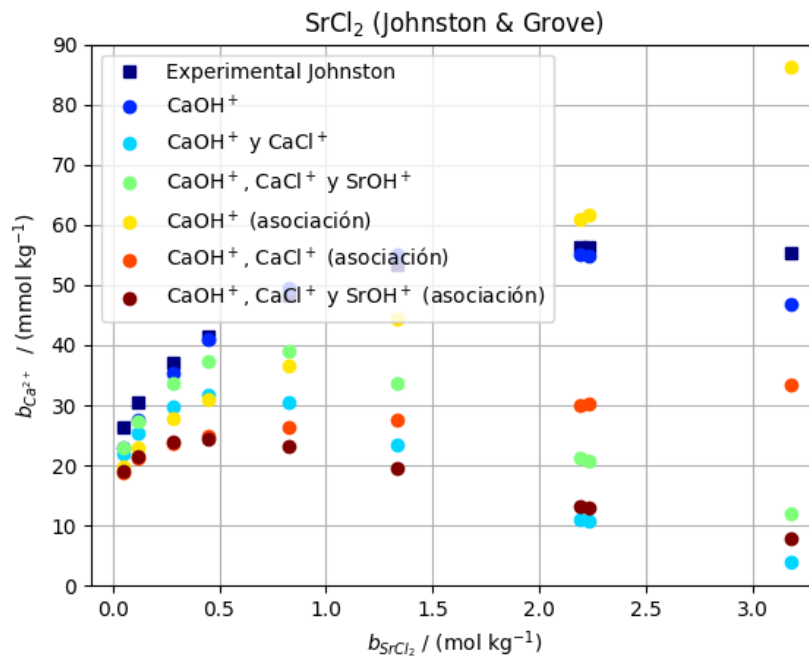


Figura 14: Cálculos con PHREEQC para las disoluciones de SrCl_2 (Johnston & Grove)

4.4.2. Cálculos realizados con los datos experimentales de este trabajo

En el caso de las disoluciones de KBr , tanto los cálculos realizados con el modelo de asociación como los realizados empleando el modelo de Pitzer, presentan valores distantes a concentraciones bajas de KBr . Sin embargo, se aproximan cada vez más a medida que aumenta b_{KBr} . A partir de $b_{\text{KBr}} = 2$, el modelo de Pitzer arroja valores muy cercanos a los experimentales, mientras que los del modelo de asociación divergen a medida que aumenta b_{KBr} .

Al no poder disponer de datos para el anión NO_3^- en la base de datos `PITZER.DAT`, no es posible comparar a los modelos de asociación y de interacción para las disoluciones de NaNO_3 , por lo que se calculan las solubilidades de Ca^{2+} empleando únicamente el modelo de asociación iónica. Estos resultados son ligeramente mejores que los calculados con el *script* desarrollado en Python para los cálculos con la ecuación de Davies considerando el mismo par.

Las concentraciones de Ca^{2+} calculadas para las disoluciones de SrCl_2 se ajustan bastante bien a los datos experimentales a b_{SrCl_2} bajas con ambos modelos. Cuando $b_{\text{SrCl}_2} = 1.0 \text{ mol kg}^{-1}$, los valores calculados con el modelo de asociación empiezan a divergir a valores de solubilidad muy altos comparados con los experimentales, mientras que los calculados con el modelo de Pitzer divergen también pero de forma mucho más atenuada. Los errores relativos siguiendo este procedimiento se encuentran en los intervalos [0.51 %-18.4 %] y [4.55 %-16.95 %] para las disoluciones de KBr y SrCl_2 .

Comparando las solubilidades calculadas con el modelo de Pitzer con las calculadas con el

resto de modelos de asociación, se deduce que este es mucho más adecuado que el resto, los cuales daban valores muy alejados de los experimentales (especialmente a valores de fuerza iónica elevados).

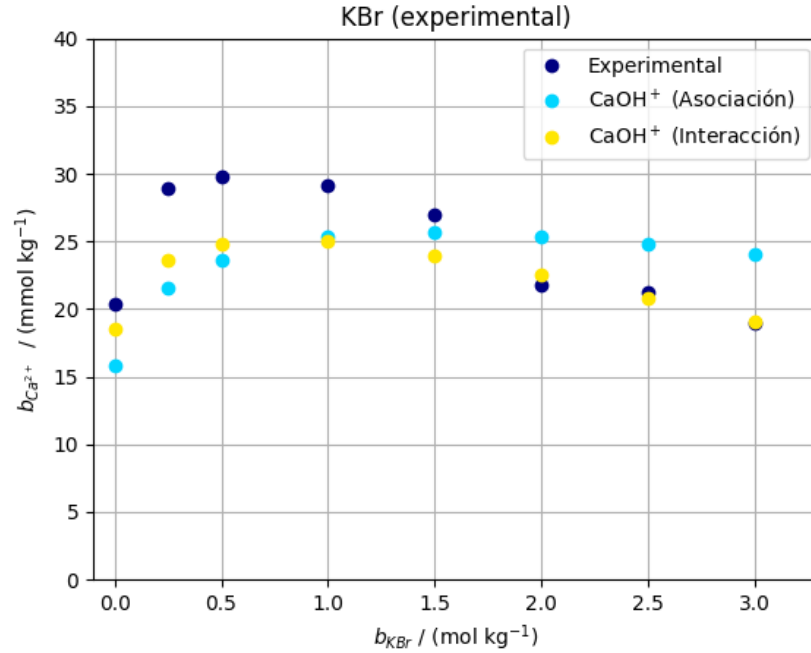


Figura 15: Cálculos con PHREEQC para las disoluciones de KBr (Datos experimentales propios)

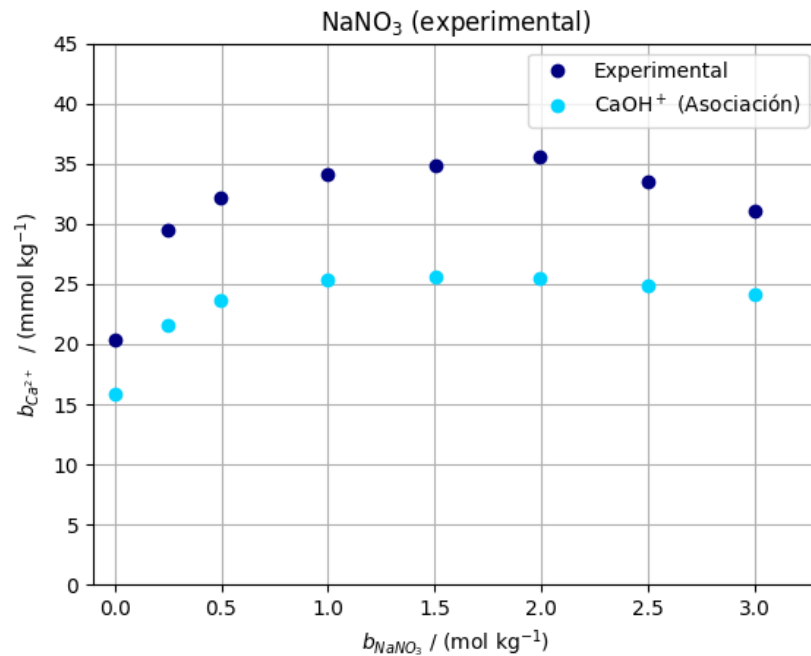


Figura 16: Cálculos con PHREEQC para las disoluciones de NaNO₃ (Datos experimentales propios)

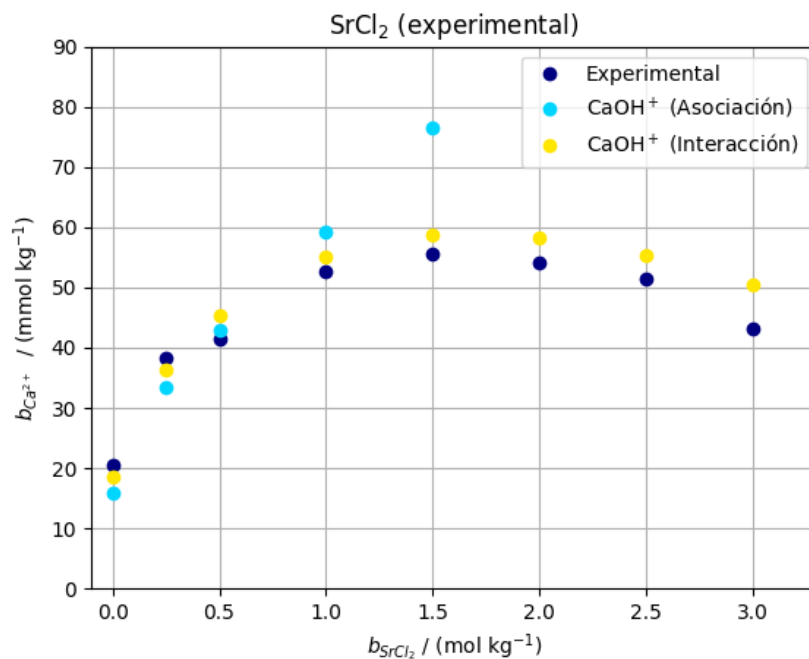


Figura 17: Cálculos con PHREEQC para las disoluciones de SrCl_2 (Datos experimentales propios)

5. Conclusiones

Se verificó experimentalmente que la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puede verse afectada por la presencia de sales inertes, afectando el tipo de electrolito (1:1, 2:1, etc.), la concentración de cada electrolito y también su naturaleza.

La aplicación de los modelos de Debye-Hückel y Davies con los datos experimentales sugieren que estos modelos pueden llegar a ser una buena aproximación para calcular los coeficientes de actividad iónica en disoluciones cuya fuerza iónica sea muy baja, pero que divergen de los valores reales a medida que la fuerza iónica aumenta.

Finalmente, se concluye que el modelo de interacciones específicas de Pitzer es capaz de dar una descripción muy completa de un sistema electrolítico, incluso cuando la fuerza iónica es muy alta. Debido a su complejidad es muy sensible a los parámetros que se le suministra, pudiendo dar lugar valores con gran discrepancia frente a los experimentales si estos parámetros no son lo suficientemente precisos. Por ello, este modelo puede ser una herramienta muy útil para el modelado químico en sistemas complejos siempre y cuando se proporcionen los parámetros correctos.

Bibliografía

- (1) Levine, I. N., *Physical Chemistry*; McGraw-Hill: New York, 2009.
- (2) Cohen, E. R. *et al. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*; 2007.
- (3) Jancsó, G.; Rebelo, L. P. N. y Van Hook, W. A. Non-ideality in isotopic mixtures. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 257-264, DOI: 10.1039/CS9942300257.
- (4) Atkins, P., *Physical Chemistry*; Oxford University Press: London, 2010.
- (5) Debye, P. y Hückel, E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Freezing point lowering and related phenomena.). *Phys. Z.* **1923**, *24* (9), 185.
- (6) McQuarrie, D. A., *Physical Chemistry : A Molecular Approach*; University Science Books: Sausalito, California., 1997.
- (7) Pitzer, K. S., *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 1991.
- (8) Rudd, M. A. Scientists' perspectives on global ocean research priorities. *Frontiers in Marine Science* **2014**, *1*, DOI: 10.3389/fmars.2014.00036.
- (9) Salhi, N. *et al.* Specific interaction theory versus Pitzer's model in groundwaters and brines for checking equilibria/non-equilibria with calcite, gypsum, and halite: application to predict the evolution of solutions concentrated by evaporation in irrigated areas. *Environmental Earth Sciences* **2019**, *78*, DOI: 10.1007/s12665-019-8139-x.
- (10) Hörbrand, T. *et al.* Validation of hydrogeochemical databases for problems in deep geothermal energy. *Geothermal Energy* **2018**, *6*, DOI: 10.1186/s40517-018-0106-3.
- (11) Fellows, C. M. y Al-Hamzah, A. en *Mineral Scales and Deposits*; Elsevier: 2015, págs. 583-602, DOI: 10.1016/b978-0-444-63228-9.00023-1.
- (12) Garcés, I. Application of pitzer ion interaction model in the determination of activity coefficient to natural brines with presence of boron. *Informacion Tecnologica* **2019**, *30*, 283-292, DOI: 10.4067/S0718-07642019000200283.
- (13) Menéndez, M. I. y Borge, J. Ion association versus ion interaction models in examining electrolyte solutions: Application to calcium hydroxide solubility equilibrium. *Journal of Chemical Education* **2014**, *91*, 91-95, DOI: 10.1021/ed4004589.
- (14) Parkhurst, D. L. y Appelo, C. A. J. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*; 2013.
- (15) Johnston, J. y Grove, C. The Solubility Of Calcium Hydroxide in Aqueous Salt Solutions. *J. Am. Chem. Soc* **1931**, *53* (11), 3976-3991, DOI: 10.1021/ja01362a009.
- (16) Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: 2005.
- (17) Lange, N. A. y Dean, J. A., *Lange's Handbook of chemistry*; McGraw-Hill: 1985.
- (18) Smithand R. M.; Martell, A. E. *CRITICAL STABILITY CONSTANTS Volume 4: Inorganic Complexes*; 1976.

6. Apéndices

6.1. Constantes físicas y factores de conversión

- Carga del electrón, e : 1.6×10^{19} C
- Constante de Faraday, F : 96485.3 C mol⁻¹
- Permitividad del vacío, ϵ_0 : 8.8542×10^{-12} C²/(Nm²)
- Constante universal de los gases ideales, R : 8.31446 J K⁻¹ mol⁻¹

6.2. Cálculos

- Agua presente en SrCl₂·6H₂O

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{\text{mol}(\text{SrCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{266.62 \text{ g}(\text{SrCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \times \frac{6 \times 18 \text{ g}(\text{H}_2\text{O})}{\text{mol}(\text{SrCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \quad (11)$$

- Constante A

$$A = \left(\frac{eF^2}{16\pi \ln(10)} \right) (\rho b_0)^{1/2} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{3/2} = 0.5008 \quad (12)$$

- Temperatura, $T = 288.15$ K
- Densidad del agua, $\rho(T) = 0.9989 \times 10^3$ kg m⁻³
- Permitividad relativa del agua, $\epsilon_r(T) = 82.08$
- Permitividad absoluta del agua, $\epsilon(T) = \epsilon_0 \epsilon_r(T) = 7.2674 \times 10^{-10}$ C²/(Nm²)

- Fuerza iónica I

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

- Error relativo: Error (%) = $\text{abs} \left(\frac{b_{\text{Ca}^{2+}}(\text{calculada}) - b_{\text{Ca}^{2+}}(\text{exp})}{b_{\text{Ca}^{2+}}(\text{exp})} \right) \times 100$

6.3. Variación de la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en función de la temperatura

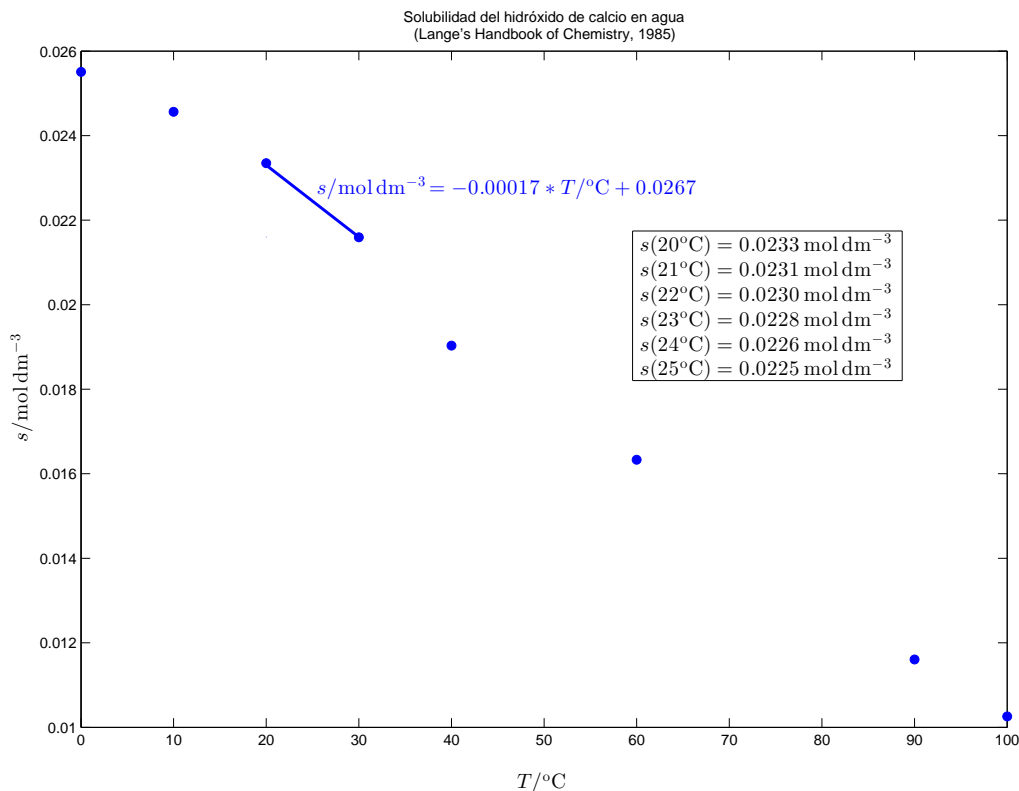


Figura 18: Solubilidad del hidróxido de calcio en agua en función de T .

6.4. Scripts, inputs, outputs

En este anexo se presentan las líneas del *script* desarrollado referentes a los cálculos de los distintos modelos termodinámicos.

6.4.1. Script de Python

Listing 1: Fragmento del código desarrollado en Python encargado de realizar los cálculos de los coeficientes de actividad y de la solubilidad empleando los modelos de asociación iónica.

```
1 Tk,e,F,rho,eps,R=  
    273.15+15,1.6*10**-19,96485.3,0.9989*10**3,82.08*8.8542*10**(-12)  
    ,8.31415 # Parametros involucrados en la constante A.  
2 A=((e*F**2)/(16*pi*log(10)))*rho**0.5*(2/(eps*R*Tk))**1.5 # Constante A.  
3 kps=6.531306*10**(-6) #Valor del producto de solubilidad.  
4 kip=17.815581 # Valor de la constante de par ionico  
5 S=[kbr,nano3,srcl2] #Lista que contiene a las listas que a su vez  
    contienen los valores de las molalidades medidas de calcio.  
6 CM=[kbrm,nano3m,srcl2m] #Lista que contiene a las listas que a su vez  
    contienen los valores de las molalidades de cada sal.
```

```

7 cof=[2,2,6] # Coeficientes empleados en el calculo de la fuerza ionica.
8 for i in range(len(S)):
9     for j in range(len(S[i])):
10        I1 = 0.5 * (6 * S[i][j] + cof[i] * CM[i][j]) # Calculo de la
11           fuerza ionica.
12        f1 = (-A * I1 ** 0.5) # Ecuacion de Debye-Huckel.
13        f2 = (-A * (I1 ** 0.5 / (I1 ** 0.5 + 1) - 0.30 * I1)) # Ecuacion
14           de Davies.
15        gca1 = 10 ** (4 * f1) # Coeficiente de actividad del calcio (+2) (
16           Debye-Huckel).
17        goh1 = 10 ** f1 # Coeficiente de actividad del anion hidroxido (
18           Debye-Huckel).
19        gca2 = 10 ** (4 * f2) # Coeficiente de actividad del calcio (Debye
20           -Huckel).
21        goh2 = 10 ** f2 # Coeficiente de actividad del calcio (+2) (Davies
22           ).
23        s1 = (kps / (gca1 * goh1 ** (2) * 4)) ** (1 / 3) #Calculo de
24           solubilidad (ideal)
25        s2 = (kps / (gca2 * goh2 ** (2) * 4)) ** (1 / 3) #Calculo de
26           solubilidad (Debye-Huckel)
27        s3 = (kps / 4) ** (1 / 3) #Calculo de solubilidad (Davies)
28        z0=0 # Valor inicial de la concentracion de par ionico
29        for z in range(8): # Calculo iterativo considerando a los pares
30           ionicos
31           I2 = 0.5 * (6 * S[i][j] - 4*z0 + cof[i] * CM[i][j]) # Calculo
32              de la fuerza ionica
33           f3 = (-A * (I2 ** 0.5 / (I2 ** 0.5 + 1) - 0.30 * I2)) #
34              Ecuacion de Davies
35           gcap=10**(4*f3) # Coeficiente de actividad del calcio (+2)
36           gohp=10**f3 # Coeficiente de actividad del anion hidroxido
37           gammaIP=gohp # Coeficiente de actividad del par ionico
38           Kgamma = gammaIP / (gcap * gohp) # Constante de coeficientes
39              de actividad
40           kpsf= gohp ** 2 * gcap * (2 * S[i][j] - z0) ** 2 * (S[i][j] -
41              z0) # Producto de solubilidad iterativo
42           sf=(kpsf/(gcap*gohp**(2)*4))**(1/3)
43           h = Kgamma / kip + 3 * S[i][j]
44           zn = 0.5 * (h - (h ** 2 - 8 * S[i][j] ** 2) ** 0.5) #Ecuacion
45              de segundo grado.
46           s4=(kps/(gcap*gohp**(2)*4))**(1/3) # Calculo de la solubilidad
47              .
48           z0=zn # Asignacion del nuevo valor de la concentracion de par
49              ionico para el siguiente ciclo.

```

6.4.2. Inputs y outputs de PHREEQC

```

1  DATABASE C:\Program Files\USGS\phreeqc-3.6.2-15100-x64\database\pitzer.dat
2  PHASES
3      portlandite
4      Ca(OH)2 = Ca+2 + 2 OH-
5      log_k = -5.291
6  SOLUTION_SPECIES
7      Ca+2 + OH- = CaOH+
8      -log_k = 1.3
9      Ca+2 + Cl- = CaCl+
10     log_k = 0.4
11     Sr+2 + OH- = SrOH+
12     log_k = 0.8
13  SOLUTION 1 Agua
14     pH 7.0
15     temp 25.0
16  EQUILIBRIUM_PHASES 1
17     portlandite 0 10
18  REACTION
19     srcl2 1
20     0.053 0.12 0.283 0.445 0.823 1.33 2.19 2.23 3.18
21  SELECTED_OUTPUT
22     -file ex331.txt
23     -totals Ca
24  END
25

```

Figura 19: Ejemplo de un *input* de PHREEQC

```

731 -----Distribution of species-----
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748 -----Saturation indices-----
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768

```

Species	Molality	MacInnes Activity	Log Molality	MacInnes Log Activity	MacInnes Log Gamma	mole V cm ³ /mol
OH-	4.862e-02	3.086e-02	-1.313	-1.511	-0.197	0.20
H+	9.005e-14	1.325e-13	-13.046	-12.878	0.168	0.00
H2O	5.551e+01	9.017e-01	1.744	-0.045	0.000	18.03
Br	3.001e+00					
Br-	3.001e+00	1.744e+00	0.477	0.242	-0.236	25.24
Ca	2.956e-02					
Ca+2	1.906e-02	6.857e-03	-1.720	-2.164	-0.444	-15.98
CaOH+	1.051e-02	3.770e-03	-1.979	-2.424	-0.445	(0)
K	3.001e+00					
K+	3.001e+00	1.731e+00	0.477	0.238	-0.239	10.62

```

Phase          SI**  log IAP  log K(288 K,  1 atm)
H2O(g)         -1.81   -0.04   1.77  H2O
portlandite    0.00   -5.18  -5.18  Ca(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 2.

End of Run after 2.048 Seconds.

```

Figura 20: Ejemplo de un *output* de PHREEQC