

IPN Instituto politécnico Nacional

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE  
CIENCIAS MARINAS  
I. P. N.  
BIBLIOTECA

Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas

CICIMAR

BORATOS EN AGUAS HIPERSALINAS NATURALES

TESIS

QUE PRESENTA

VICTOR RENE MAGALLANES ORDOÑEZ

Como uno de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS MARINAS

La Paz Baja California Sur México

## Indice

## Resumen

### 1.- Introducción

### 2.- Metodología

- a) Efecto del NaCl sobre la ionización del ácido bórico.
- b) Modelos para sistemas químicos mas complejos.
- c) Modelo de Pitzer.
- d) Ionización del ácido bórico en soluciones tales como NaCl, Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl.

### 3.- Desarrollo Experimental

- a) Generalidades
- b) Técnica experimental.

### 4.- Resultados y Conclusiones

### 5.- Apéndice 1

### 6.- Tablas y Figuras

### 7.- Bibliografía

## BORATOS EN AGUAS HIPERSALINAS NATURALES

BIBLIOTECA

### RESUMEN

Este trabajo aborda el problema de la especiación y equilibrio químico de los compuestos presentes en aguas hipersalinas naturales haciendo énfasis de manera particular en los boratos; si bien con algunas limitantes como por ejemplo, el no tomar en consideración el efecto de la asociación del Boro con la materia orgánica, así como la posible precipitación de algunas sales de Boro en soluciones concentradas.

En la Introducción se revisa de una forma general la contribución del ión borato al equilibrio químico de las aguas naturales y se llega a la conclusión de que para resolver el problema es necesario conocer la constante de ionización o mejor aún el coeficiente de actividad de todos los elementos que conforman la solución electrolítica que es el agua de mar, entre estos el ión borato y después el comportamiento de estos coeficientes de actividad para soluciones con alta fuerza iónica.

Así, en el capítulo de Metodología se trata más profundamente el efecto de soluciones salinas sobre la ionización del ácido bórico y se ve la necesidad de revisar diferentes modelos para el cálculo de los

coeficientes de actividad, llegando así al modelo propuesto por Pitzer en 1973, el cual permite el cálculo para soluciones de gran complejidad y alta fuerza iónica.

En el capítulo de Desarrollo Experimental se revisan algunas generalidades sobre la determinación de boro o boratos en aguas naturales y se presenta el método aplicado en este trabajo. Se concluye con el capítulo de Resultados y Conclusiones donde se presentan los resultados obtenidos, una discusión sobre algunas de las implicaciones fisicoquímicas del comportamiento de los coeficientes de actividad en soluciones de agua de mar y en aguas hipersalinas, así como las conclusiones que se pueden hacer de los resultados obtenidos en comparación con los trabajos de otros investigadores.

## 1.- INTRODUCCION

Para una interpretación cuantitativa del efecto buffer de carbonatos y boratos es necesario conocer las concentraciones de los componentes individuales del sistema carbonatos-boratos, estos términos incluyen no solo las cantidades de estos iones como tales sino en pares iónicos (como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3^-$  <1,2>,  $\text{CaB(OH)}_4^+$ ,  $\text{Mg(BOH)}_4^+$ ,  $\text{Na(BOH)}_4$  <3>) y otras formas químicas (como complejos de coordinación y compuestos asociados a materia orgánica), además de la concentración de  $\text{CO}_2$  total,  $\text{CO}_2$  disuelto y  $\text{Pco}_2$  <4>

Cada paso en la secuencia de equilibrio está caracterizado por una constante de equilibrio, el conocimiento de estas constantes como funciones de la salinidad, temperatura y presión, permite que sean calculados valores de los componentes individuales a partir de determinaciones experimentales, tales como alcalinidad, pH o  $\text{Pco}_2$ ,  $\Sigma\text{CO}_2$  y  $\text{CaB(OH)}_4^+$ . Es de notar que  $\text{HCO}_3^-$  (T) y en forma particular  $\text{CO}_3^{2-}$  (T) y  $\text{CO}_2$  disuelto muestran cambios considerables de lugar a lugar, este comportamiento para boratos no está muy claro y es también motivo de estudio en el laboratorio de química marina del CICIMAR.

Estos cambios están relacionados a eventos físicos, biológicos y químicos en el agua de mar. Así, desde el punto de vista del equilibrio químico, en general se

tiene que en la solución de un ácido débil HA en presencia del anión  $A^-$  el equilibrio de ionización



resultará en un pH de la solución dado por

$$pH = pK_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}} + \log \frac{\gamma_A}{\gamma_{HA}} = pK'_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}} \quad (2)$$

donde  $K_a$  es la constante de ionización del ácido (termodinámica) y  $K'_a$  es la constante de ionización aparente correspondiente.  $\gamma_A$  y  $\gamma_{HA}$  son los coeficientes de actividad del anión y del ácido respectivamente, pequeñas adiciones de  $H^+$  y  $OH^-$  alteran solo ligeramente el segundo término y muy poco el último.

Para un incremento del ión hidrógeno  $\Delta C_H$ , la concentración del anión será  $C_A - \Delta C_H$  y la concentración del ácido será  $C_{HA} + \Delta C_H$ ; así, si  $\Delta C_H$  no es muy grande, el pH cambia solo ligeramente. Deberá notarse que como el coeficiente de actividad del  $A^-$  depende de la naturaleza del electrolito presente, el pH de la solución buffer es una función no solo de  $C_A$  sino también de la composición del electrolito.

Una medida de la capacidad de una solución para soportar adiciones de ácidos o bases sin cambios apreciables en el pH es la capacidad buffer

$$\beta = \frac{dCb}{d pH}$$

donde  $dCb$  es un incremento de una base fuerte. Así para este sistema

$$\beta = 2.303 \left[ \frac{K'_a (C_A + C_{HA}) C_H}{(K'_a + C_H)^2} + C_H + C_{OH} \right]$$

(3)

en la expresión los dos últimos términos determinan la capacidad buffer a bajos y altos valores de pH respectivamente. A valores de pH intermedios estos términos pueden ser no tomados en cuenta y entonces la capacidad buffer es proporcional a la concentración total de las especies que contengan  $A^-$  ( $C_A + C_{HA}$ ).

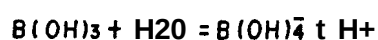
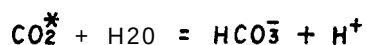
Así, se tiene que, para una solución diluida de un ácido dibásico débil  $H_2A$  que es capaz de ionizarse para dar  $HA^-$  y  $A^{2-}$ , la capacidad buffer está dada por

$$\beta = 2.303 \frac{C_T \cdot K'_1 \cdot C_H [C_H^2 + K'_1 \cdot K'_2 + 4 K'_2 \cdot C_H]}{(C_H^2 + K'_1 \cdot C_H + K'_1 \cdot K'_2)^2} + C_H + C_{OH} \quad (4)$$

donde  $C_T = (C_{H_2A} + C_{HA} + C_A)$  es la concentración total de las especies conteniendo A y  $K'_1$  y  $K'_2$  son la primera y segunda constantes de ionización aparentes del ácido respectivamente.

Aparte de la capacidad buffer para valores extremos de pH, resulta un máximo en la capacidad buffer en un rango intermedio de pH.

En el agua de mar para regiones no contaminadas o en condiciones subóxicas, el pH está controlado principalmente por los sistemas:



otros electrolitos que aumentan ligeramente este efecto son los fosfatos, silicatos y arsenatos.

Para períodos cortos y en aguas de mar abierto, por la baja concentración de otros ácidos débiles, solo es necesario considerar carbonatos y boratos, no obstante, para períodos largos llega a ser muy importante la interacción con los sedimentos <5>.

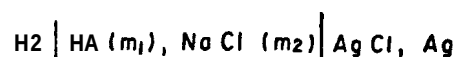
Cuando se tienen condiciones de aguas hipersalinas la concentración de las sales aumenta grandemente, asimismo la de los electrolitos con capacidad buffer, por lo que debe extenderse la posible contribución de otros electrolitos y debe revisarse también la disponibilidad de oxígeno disuelto porque 1 lleva también a un desplazamiento del equilibrio químico.

Cuando se tiene una alta precisión en la determinación de alcalinidad y pH, es posible hacer consideraciones de efectos debidos a cambios biosintéticos en  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  y en  $\text{PO}_4$ , <6>.

En sedimentos marinos recientes y en aguas anóxicas, las concentraciones de materiales protolíticos, en particular sulfuros, alcanzan niveles en los que no es



estrictamente correcto sostener al sistema buffer de los carbonatos-boratos como el único que contribuye de manera apreciable a la alcalinidad y el control del pH <7, 8>. La determinación exacta de los efectos de sales neutras sobre la ionización de electrolitos débiles es importante, y se ha estudiado mediante el método termodinámico propuesto por Harned y Owen <9, 10>, el método utiliza celdas sin buffer del tipo



y requiere de una difícil extrapolación. Sin embargo, es posible utilizar soluciones buffer para incrementar la exactitud así como modificar los métodos para facilitar la extrapolación. En la descripción del método y tratamiento de los resultados experimentales es conveniente emplear soluciones de cloruro de sodio en lugar de agua pura, al definir los estados estándar (de referencia). En estas condiciones, el coeficiente de actividad de cualquier soluto a dilución infinita en una solución M-molal de cloruro de sodio es igual a la unidad. Esto es importante en particular porque facilita los cálculos en estudios de esta naturaleza y ha probado ser útil en dilucidar el efecto de la presión en el equilibrio iónico de sales en solución <11>.

También es importante examinar las interacciones del ión borato con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  <12>, ésto puede hacerse por mediciones del  $\text{pK}^*$  para la ionización del ácido bórico a

una temperatura dada y en soluciones de 0 a 6 m de NaCl, Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl. Los resultados se utilizan para determinar:

1.- Los coeficientes de interacción de Pitzer para  $B(OH)_4^-$  con  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ .

2.- Las constantes de formación de pares iónicos del borato con estos cationes.

Estos datos son útiles al calcular los coeficientes de actividad para boratos en soluciones de mezclas de electrolitos en un rango amplio de fuerza iónica.

Para el desarrollo de modelos químicos de sistemas en agua de mar, se han utilizado diagramas de fase determinados experimentalmente que funcionan para sistemas sencillos y se extienden mediante modelos de computación <13>; es práctica común comparar análisis de aguas naturales con niveles de saturación calculados a partir de modelos para obtener información acerca de la formación y disolución de minerales, sin embargo, estos modelos están limitados a soluciones acuosas diluídas. Pitzer <14, 15, 16> Ha desarrollado un sistema de ecuaciones para las propiedades termodinámicas a través de un análisis del modelo de Debye-Hückel. La teoría de la mecánica estadística resulta ya muy complicada aún. para soluciones poco concentradas, resultando impráctica para el cálculo de

modelos, además, la naturaleza de los electrolitos acuosos resulta tan compleja que no es posible aplicar esta teoría a primeros principios, si bien, los datos parecen relacionados a unos cuantos parámetros independientes como para hacer posible una representación semiempírica relativamente exacta.

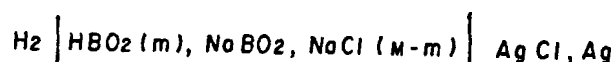
Para describir el comportamiento de las soluciones acuosas se deben hacer varias aproximaciones fenomenológicas que utilizan parámetros obtenidos experimentalmente. La idea clave es, se toma una ecuación moderna (tipo Guggenheim-Scatchard) <17,18> se le adapta el modelo de Debye-Hückel así como la función de distribución y se relacionan estas funciones a la presión osmótica y se reconoce una dependencia de la fuerza iónica con fuerzas de corto alcance en interacciones binarias.

Las ecuaciones resultan a modificación de los segundos coeficientes viriales para incluir el efecto de corto alcance. Las ecuaciones son más sencillas que las de Scatchard, Rush y Johnson <19> y dan resultados comparables con los experimentales tanto para electrolitos simples como en mezclas.

## 2.- Metodología

### a) Efecto del NaCl sobre la ionización del ácido bórico.

Para medir el efecto del NaCl sobre la ionización del ácido bórico se utiliza una celda representada por



donde  $M$  y  $m$  son las concentraciones en moles por litro de agua y moles por kilogramo de agua. La razón estequiométrica del ácido bórico al metaborato de sodio es siempre igual a la unidad.  $M$  se mantiene constante para las diferentes soluciones, porque las variaciones en la fuerza iónica pueden introducir una curvatura considerable en la extrapolación <20>. La ecuación electroquímica para esta celda se escribe como

$$E_H = E^{0*} - K \log m_H m_{Cl} - K \log \gamma_H^* \gamma_{Cl}^* \quad (5)$$

donde el factor  $k = 0.00019844T$  y el asterisco indica que el estado de referencia es tal que los coeficientes de actividad son unitarios a dilución infinita ( $m=0$ ) en una solución de cloruro de sodio de concentración  $M$ .

$E^{0*}$  en el límite esta dado por

$$E^{0*} = \left[ E_H + K \log m_H m_{Cl} \right]_{0, M} \quad (6)$$

De acuerdo con la misma convención la constante de ionización del ácido bórico en una solución  $M$  mola<sup>l</sup> está

dada por

$$K^* = \frac{\gamma_H^* \gamma_{HBO_2}^*}{\gamma_{HBO_2}} \frac{m_H m_{BO_2}}{m_{HBO_2}} = \left[ \frac{m_H m_{BO_2}}{m_{HBO_2}} \right]_{O, M} \quad (7)$$

eliminando  $\gamma_H^* m_H$  entre las ecuaciones (5) y (7) y rearreglando terminos, se obtiene

$$\left[ E_H - E^{o*} + K \log m_{Cl} + K \log P \right] = -K \log K^* - K \log \frac{\gamma_{Cl}^* \gamma_{HBO_2}}{\gamma_{HBO_2}} \quad (8)$$

donde P es la razón buffer  $\frac{m_{HBO_2}}{m_{H_2O}}$ . Así,  $K^*$  se evalúa por extrapolación, de hecho

$$-K \log K^* = \left[ E_H - E^{o*} + K \log m_{Cl} + K \log P \right]_{O, M} \quad (9)$$

y dando los valores de  $E^{o*}$  calculados, la determinación de  $K^*$  en soluciones de sal es formalmente semejante a la determinación de K en agua pura <21>. Siendo la diferencia más importante los detalles practicos al realizar la extrapolación.

Para agua pura el medio de referencia es

$$-K \log K = \left[ E_H - E^o + K \log m_{Cl} + K \log P_1 \right]_{O, M} \quad (10)$$

y el limite es evaluado por la extrapolación de los valores dentro de los paréntesis para varios valores de fuerza iónica a  $M=0$  como se sugiere por la ecuación de Debye-Hückel. Por otro lado, el límite en la ecuación (10) corresponde a una fuerza iónica finita  $\mu=M$  y la extrapolación se realiza sobre m para valores constantes de M. Por debajo de  $m=0.02$  todas las gráficas son

prácticamente lineales no obstante el valor de M. (figura 1).

Una evaluación alterna de los  $K^*$  se basa en la determinación de

$$\begin{aligned} -K \log K' &= -K \log K^* - \left[ K \log \gamma_H \gamma_{Cl} \right]_{0,M} \\ &= \left[ E_H - E^0 + K \log m_{Cl} + K \log P \right]_{0,M} \end{aligned} \quad (11)$$

por extrapolación y combinándola con expresiones anteriores resulta

$$\log K^* = \log K' - \left[ \log \gamma_H \gamma_{Cl} \right]_{0,M} \quad (12)$$

Así,  $\log K^*$  se puede obtener a partir de valores de  $E^0$  y  $\left[ \log \gamma_H \gamma_{Cl} \right]$  en vez de  $E^{0*}$ . El  $\log K'$  puede ser suavizado gráficamente contra M y si no se conoce el valor en agua pura, se puede obtener por una sencilla extrapolación a  $M=0$ .

Para este modelo se revisa ahora la evaluación de  $E^{0*}$ . Los valores experimentales de  $E_{25}^{0*}$  están representados por

$$\begin{aligned} E_{25}^{0*} &= 0.22239 + \frac{0.05984 M^{1/2}}{1 + 1.35 M^{1/2}} - 0.01242 M - 0.000240 M^2 \\ &\quad + 0.1183 \log(1 + 0.036 M) \end{aligned} \quad (13)$$

la concordancia entre los valores experimentales y los calculados por la ecuación es de  $\pm 0.04$  mV en promedio, con una diferencia máxima de 0.11 mV a  $M=0.02$ .

Los valores de  $a^{0*}$  y  $b^{0*}$  en la tabla (I) se leen de

gráficas a **gran** escala de los diferentes valores calculados de la ecuación

$$E^{\circ*} = E_{25}^{\circ*} + a^{\circ*} (t - 25) + b^{\circ*} (t - 25)^2 \quad (14)$$

contra  $M^{1/2}$  (ver figura 2). Las intercepciones son los valores de  $a^{\circ}$  y  $b^{\circ}$  ya **que la ecuación** (14) se reduce a

$$E^{\circ} = E_{25}^{\circ} + a^{\circ} (t - 25) + b^{\circ} (t - 25)^2 \quad (15)$$

cuando  $M=0$ . Las pendientes limitantes para  $a^{\circ*} - a^{\circ}$  y  $b^{\circ*} - b^{\circ}$  se calculan de la teoría de Debye-Hückel y están representadas por una línea quebrada en la figura (2). Así, igualando los **valores de**  $\partial(E^{\circ*} - E^{\circ})/\partial T$ , calculados de las ecuaciones (14 y 15) y de la ecuación a 25 °C

$$E^{\circ*} = E^{\circ} - \left[ K \log \gamma_H \gamma_{Cl} \right]_{0, M} \quad (16)$$

se obtienen

$$a^{\circ*} - a^{\circ} = \frac{\partial \left[ K \log \gamma_H \gamma_{Cl} \right]_{0, M}}{\partial T} = \frac{\bar{S}^{\circ*} - \bar{S}^{\circ}}{F} \quad (17)$$

de la misma manera la segunda derivada  $\partial^2(E^{\circ*} - E^{\circ})/\partial T^2$  da

$$b^{\circ*} - b^{\circ} = \frac{\partial^2 \left[ K \log \gamma_H \gamma_{Cl} \right]}{\partial T^2} = \frac{\bar{C}_p^{\circ*} - \bar{C}_p^{\circ}}{2FT} \quad (18)$$

Las ecuaciones (17) y (18) muestran **que**  $a^{\circ*} - a^{\circ}$  y  $b^{\circ*} - b^{\circ}$  son proporcionales a  $\Delta S$  y  $\Delta C_p$  para transferencia de una mol de ácido clorhídrico desde dilución infinita en agua pura a dilución infinita en una solución de cloruro de sodio M-molal.

Revisión del cálculo de K. En primer lugar, la razón buffer

$$p = \frac{(m + m_{OH})}{(m - m_{OH})} \quad (19)$$

requiere de la estimación de  $m_{OH}$  en varias soluciones salinas. Despreciando los coeficientes de actividad donde  $m_{OH}$  es pequeño comparado con m;  $m_{OH}$  está dado con suficiente exactitud por la relación

$$m_{OH} \approx \frac{K_W}{K^*} \quad (20)$$

la  $K^*$  se obtiene por aproximaciones sucesivas <21>. Los valores de  $K_W^*$  la constante de ionización del agua en una solución de cloruro de sodio M-molal se puede calcular de los resultados de Harned y Mannweiler <22>. En segundo lugar las extrapolaciones para  $K^*$  figuras (1 y 3) hechas a M constante, aseguran prácticamente una constancia de la fuerza iónica.

Los valores extrapolados de  $-\log K^*$  se registran en la tabla (II), para suavizar estos resultados contra M y T y obtener las diferentes cantidades derivadas, tales como  $\Delta H^{\circ*}$ , etc. ; se utiliza la ecuación

$$-\log K^* = -\log K - \frac{2.5 M^{1/2}}{1 + AM^{1/2}} + BM + CM^2 - \log(1 + 0.036M) \quad (21)$$

a T constante y la ecuación siguiente

$$-\log K^* = \frac{A^*}{T} + B^* + C^*T \quad (22)$$

se utiliza a M constante; la forma de la primera de estas ecuaciones se sugiere de la teoría de Debye-Hückel



y la relación

$$K = K^* \left[ \frac{\gamma_H \gamma_{H_2O_2}}{\gamma_{H_2O_2}} \right] \quad 0, M \quad (23)$$

que se obtiene de consideraciones del estado de referencia. Se determinan valores preliminares de los parámetros A, B y C a partir de resultados observados, por el método de mínimos cuadrados Tabla (III).

Los valores de  $-\log K^*$  calculados por la ecuación (22) se suavizan de acuerdo a la ecuación (21). Los parámetros para esta ecuación están registrados en la tabla (III). Finalmente los valores calculados de la ecuación (21) se ajustan a la ecuación (22) por el método de mínimos cuadrados, para obtener los parámetros en la Tabla (IV) y los cálculos se registran en la Tabla (V). Aún cuando la ecuación (22) es la más confiable para obtener cantidades termoquímicas, resultará interesante considerar el resultado de ajustar la ecuación (24).

$$\log K^* = \log K_v^* - p(t - v)^2 \quad (24)$$

a los resultados en las Tablas (II) y (V). Mediante esta ecuación la constante de ionización toma un valor máximo  $K_v^*$ , a la temperatura en grados centígrados  $v$ .

Para la mayoría de los ácidos débiles en agua pura, en soluciones salinas <10> y en algunas mezclas de agua y en soluciones no acuosas <25>, el parámetro  $p = 5 \times 10^{-5}$  toma valores muy cerca de este valor; a este respecto,

el ácido bórico resulta excepcional, como  $p$  tiene un valor  $pB = 8 \times 10^{-5}$  para este ácido en agua pura <21> y en los resultados de este modelo se tiene que, en soluciones de cloruro de sodio,  $p$  depende en gran medida del valor de  $M$ . Los resultados en la Tabla (VI) ilustran este punto.

b) Modelos para sistemas químicos más complejos.

Casi todos los modelos son una extensión del modelo de Debye-Hückel, en este modelo el coeficiente de actividad para el ión "i" está dado por la relación empírica

$$\ln \gamma_i = \frac{A_i I^{1/2}}{1 + B_i I^{1/2}} + B_i I \quad (25)$$

$A$  y  $B$  son las constantes de Debye-Hückel,  $a_i$  y  $B_i$  son parámetros específicos para el ión particular, la ecuación para el coeficiente de actividad es  $a_i = \gamma_i m_i$  donde  $a_i$  es la actividad de la especie "i" y  $m_i$  es la concentración molal.

Una aproximación que es consistente teóricamente y parece representar los datos exactamente utiliza una expansión virial del coeficiente de actividad. De la teoría de soluciones iónicas de Meyer <26> una expansión convergente para el coeficiente de actividad de un ión en una mezcla sería

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{DH} + \sum_j B_{ij}(I) m_j + \sum_{j,k} C_{ijk}(I) m_j m_k + \dots \quad (26)$$

donde  $B_{ij}(I)$  y  $C_{ijk}(I)$  son el segundo y tercer coeficiente virial, la dependencia de los coeficientes de la fuerza iónica facilita la convergencia de la expresión.

Mediante el uso de valores presentados en Tablas de segundos coeficientes viriales dependientes de la fuerza iónica se obtienen resultados que concuerdan con fuerzas iónicas hasta 4 m; para fuerzas iónicas mayores puede ser necesario incluir los coeficientes viriales de tercer orden o mayores.

Resulta entonces, que se tienen coeficientes viriales de segundo, tercero y de orden mayor, que pueden ser dependientes o no de la fuerza iónica; los modelos cuyos coeficientes viriales de segundo orden están en función de la fuerza iónica han mostrado ser eficientes en la predicción de propiedades termodinámicas de soluciones con fuerza iónica hasta 4 m. Para fuerzas iónicas mayores de 4 m se deben incluir coeficientes viriales de tercer orden y hasta mayores aunque no esta muy claro si estos deben estar también en función de la fuerza iónica <18, 14>.

Lo anterior nos indica que hay modelos con coeficientes viriales de segundo orden, pero que no están en función de la fuerza iónica, por lo que sus resultados solo son válidos para valores pequeños de la fuerza iónica (soluciones muy diluídas); y que hay modelos con los

segundos coeficientes viriales en función de la fuerza iónica y con el tercer coeficiente virial no dependiente de la fuerza iónica, esto da lugar a que este tercer coeficiente virial sea parametrizado por algunas medidas experimentales (datos de solubilidad) de propiedades termodinámicas.

Algunos investigadores han hecho expansiones sobre estos coeficientes viriales.

Guggenheim ref. <17, 27> segundos coeficientes viriales constantes.

Whitfield ref. <28, 29> segundos coeficientes viriales en función de la fuerza iónica.

Scatchard ref. <18, 19> segundos, terceros y cuartos coeficientes viriales, los segundos en función de 1.

Pitzer ref. <14> segundos y tercero coeficientes viriales en función de 1.

En el segundo coeficiente virial la parte correspondiente a la interacción anión-cación es la más importante, sin embargo para soluciones a mayor fuerza iónica se debe tomar en cuenta el termino correspondiente a la interacción entre iones de igual carga ( $-- 0 ++$  el potencial de interacción de corto alcance) así como la estructura del solvente.

### c) Modelo de Pitzer

Este modelo se elige porque permite manejar sistemas de electrolitos tan complejos como se quieran, siempre y cuando se cuente con los datos suficientes para el calculo de los parámetros (lo que no es siempre posible) ademas, a diferencia de otros métodos permite el calculo del coeficiente de actividad para un ión solo, sin quedarse en el coeficiente de actividad promedio para una sal y finalmente, aún cuando es un método fenomenológico es posible seguir el desarrollo de su teoría en fundamentos físicos.

Se parte de las ecuaciones de Guggenheim-Scatchard para el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico

$$\ln \gamma_{M'X'} = \frac{A\gamma' |Z_M Z_X| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{2\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_X \beta_{M'X'} m_X + \frac{2\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_M \beta_{MX'} m_M \quad (27)$$

$$Y-1 = \frac{2A\gamma' I^{3/2} \phi(I^{1/2})}{3(\sum_M m_M + \sum_X m_X)} + \frac{\sum_{M,X} \beta_{MX} m_X m_M}{\sum_M m_M + \sum_X m_X} \quad (28)$$

$$\phi(x) = \left(\frac{3}{x^3}\right) \left\{ 1 + x - \left[\frac{1}{1+x}\right] - 2 \ln(1 + \lambda) \right\} \quad (29)$$

$$A\gamma' = (2\pi N_0 d w / 1000)^{1/2} I^{3/2} \quad (30)$$

$$1 = \frac{e^2}{DkT} \quad (31)$$

Los M son para todos los iones positivos.

Los X son para todos los iones negativos.

A es el coeficiente de Debye-Hückel,  $N_0$  es el número de Avogadro,  $d_w$  es la densidad del solvente,  $\epsilon$  es un parámetro que expresa la distancia a la que la energía electrostática de los iones de carga  $\pm 1$  en el dieléctrico es exactamente igual a la energía térmica. Las  $B_{MX}$  son constantes análogas del segundo coeficiente virial que representan el efecto neto de varias fuerzas de corto alcance entre los iones M y X.

Hay que notar que la ecuación de Guggenheim <17> sigue el principio de Bronsted <30> de interacción específica y excluye los términos relacionados con fuerzas de corto alcance entre iones del mismo signo.

No se hace distinción entre las interacciones directas de las especies de solutos a distancias cortas y a cambios en la solvatación con la concentración; de hecho, ambos fenómenos influyen el potencial interiónico de fuerza promedio y por lo tanto los coeficientes viriales de segundo orden y superiores.

De la integración de los coeficientes osmótico y de actividad se obtiene el exceso total de energía de Gibbs

$$\frac{G^{EX}}{n_0 RT} = -\frac{4}{3} A \gamma I^{3/2} \tau(I^{1/2}) + 2 \sum_{MX} \sum \beta_{MX} m_M m_X \quad (32)$$

donde 
$$\tau(x) = \left(\frac{3}{x^3}\right) \left[ \ln(1+x) - x + \frac{x^2}{2} \right] \quad (33)$$

para un electrolito simple 1-1 las ecuaciones (27 y 28) se reducen a

$$\ln \gamma = - \left[ A \gamma^+ m^{1/2} / (1 + m^{1/2}) \right] + 2 \beta_M x m \quad (34)$$

$$\gamma - 1 = -(A \gamma^+ m^{3/2} / 3) \sqrt{m^{1/2}} + \beta_M x m \quad (35)$$

las ecuaciones anteriores reproducen datos para electrolitos 1-1 en agua desde 0°C hasta temperatura ambiente y hasta concentraciones 0.1 M.

Si se toman diferencias entre propiedades de diferentes electrolitos del mismo tipo (1-1) y a la misma concentración, se elimina el primer término de las ecuaciones (34, 35) y resultan

$$\ln \gamma_{M''x''} - \ln \gamma_{M'x'} = 2m (\beta_{M''x''} - \beta_{M'x'}) \quad (36)$$

$$\gamma_{M''x''} - \gamma_{M'x'} = m (\beta_{M''x''} - \beta_{M'x'}) \quad (37)$$

que son más sencillas pero no apropiadas para concentraciones arriba de 0.1 M con  $\beta$ 's constantes.

Si se hace variar  $\beta$  con la concentración se pierde la correspondencia entre las ecuaciones (27, 28) y (32) y entre las ecuaciones (34) y (35) además hay un cambio substancial de  $\beta$  a bajas concentraciones, siempre por debajo de 0.1 M.

Efectos de core-duro en la teoría de Debye-Hückel.

La teoría tradicional de Debye-Hückel de soluciones de electrolitos, reconoce la distancia "a" de mayor acercamiento (primeros vecinos) en el cálculo de la energía electrostática de la distribución de iones pero ignora el efecto cinético del core-duro sobre la presión osmótica y otras propiedades.

Hay ciertas ecuaciones que relacionan el potencial intermolecular y la función de distribución radial <31> (función de correlación de pares) a las propiedades termodinámicas, donde cada ecuación dará el mismo resultado termodinámico si la función de distribución es exacta.

La más conveniente es la ecuación de presión que da la presión de un fluido puro o la presión osmótica de una solución.

$$\pi - ckT = 1/6 \sum_i \sum_j C_i C_j \int_0^\infty \left( \frac{\partial U_{ij}}{\partial r} \right) g_{ij} 4\pi r^3 dr \quad (38)$$

donde  $\pi$  es la presión osmótica;  $C_i$ ,  $C_j$  son las concentraciones de las especies  $i$ ,  $j$ ;  $C$  es la concentración total del soluto  $\sum C_i$ ;  $U_{ij}$  es el potencial intermolecular;  $g_{ij}$  es la función de distribución radial.

Se plantea el potencial  $U_{ij} = \infty$ ,  $r < a$

$$U_{ij} = Z_i Z_j \frac{e^2}{Dr}, \quad r \geq a$$



y se obtiene

$$\pi - CkT = \left( \frac{e^2}{6D} \right) \sum_i \sum_j C_i C_j Z_i Z_j \int_0^\infty g_{ij}(r) 4\pi r dr + 2/3 (\pi a^3 kT) \sum_i \sum_j C_i C_j g_{ij}(a) \quad (39)$$

$g(a)$  es la función de distribución radial en la superficie externa de contacto. Se supone, el mismo tamaño de core "a" para todas las especies de iones;  $i, j$ ,  $Z_j$  cargas diferentes.

La distancia usual de Debye-Hückel está definida por

$$k^2 = \left( \frac{4\pi e^2}{DkT} \right) \sum_i Z_i^2 C_i \quad (40)$$

y la función

$$q_{ij}(r) = \left[ \left( \frac{Z_i Z_j e^2}{DkT} \right) (1 + ka) \right] \frac{e^{-k(r-a)}}{r} \quad (41)$$

En la derivación de Debye-Hückel la distribución radial de iones alrededor de un ión dado se obtiene de la ley de Boltzmann con la energía de interacción dada por el producto de la carga sobre un ión y el potencial eléctrico promedio alrededor del otro ión. La suma sobre todos los iones da una densidad de carga, la que al aproximar por su termino lineal se sustituye en la ecuación de Poisson. La solución de la ecuación de Poisson da un resultado explícito para el potencial eléctrico.

La cantidad  $q_{ij}(r)$  definida en la ecuación (41) es el exponente en el factor de Boltzmann de la función de distribución radial

$$g_{ij}(r) = \exp \left[ -q_{ij}(r) \right] \quad (42)$$

entonces la densidad de carga alrededor de un ión dado es

$$\rho_i = \sum_j C_j Z_j e \exp \left[ -q_{ij}(r) \right] = \sum_j C_j Z_j e$$

$$- \sum_j C_j Z_j e q_{ij}(r) + \frac{1}{2} \sum_j C_j Z_j e q_{ij}^2(r) + \dots \quad (43)$$

el término  $\sum_j C_j Z_j e$  se hace cero en la expresión expandida porque la solución es eléctricamente neutra. El segundo término es lineal y no se elimina debido al factor  $Z_j$  en  $q_{ij}(r)$ , resultando así una  $C_i Z_j^2$ . El tercer término involucra una suma sobre  $C_i Z_j^3$  que se hace cero para electrolitos simétricos y en otros casos es relativamente pequeño. El introducir este término en la solución linealizada de Poisson-Boltzmann para electrolitos simétricos no se cae en contradicción, además de que no tiene efecto en la densidad de carga y por lo tanto no tiene efecto sobre los resultados de propiedades termodinámicas de la teoría convencional de Debye-Hückel.

Se quiere utilizar la ecuación (39) para incluir el efecto cinético del core-duro, por la suma sobre  $C_i C_j g_{ij}(a)$ ; si consideramos la expresión expandida de la función de distribución radial

$$\begin{aligned}
 g_{ij}(r) &= 1 - q_{ij}(r) + 1/2 q_{ij}^2(r) \quad \text{t...} \quad r \geq a \\
 g_{ij}(r) &= 0 \quad r < a
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

En este caso el primer término es finito y el segundo término se hace cero, el tercer término tiene una contribución finita. Así, este tercer término se puede incluir sin introducir inconsistencia en el cálculo de Debye-Hückel para electrolitos simétricos. Aún para electrolitos no simétricos el efecto de este tercer término sobre la densidad de carga es pequeño.

Para nuestros propósitos es preferible usar la expansión de tres términos de la ecuación (44); sobre esta base el coeficiente osmótico resulta

$$\psi - 1 = \frac{\pi}{ckT} - 1 = \frac{-k^3}{24\pi C(1+ka)} + C \left[ \frac{2\pi a^3}{3} + \left( \frac{1}{48\pi} \right) \left( \frac{k^4 a}{C^2(1+ka)^2} \right) \right] \tag{45}$$

$$v - r = \frac{-Z^2 l k}{6(1+ka)} + C \left[ \frac{2\pi a^3}{3} + \frac{\pi a Z^4 l^2}{3(1+ka)^2} \right] \tag{46}$$

si todos los iones tienen carga  $\pm Z$ ;

aquí

$$k = 4\pi l^{1/2} C^{1/2}, \quad l = \frac{e^2}{DkT}$$

En las ecuaciones (45) y (46) el primer término resulta de la energía electrostática y es independiente de la concentración, el segundo término resulta de core-duro y depende a través de  $k$  de la fuerza iónica de la solución y decrece inicialmente rápido desde un valor a

concentración cero a un valor más pequeño relativamente constante a mayores concentraciones.

Este decremento en el segundo coeficiente virial con la fuerza iónica resulta de un decremento similar en la función de distribución radial promedio al contacto. Esto se presenta también en los métodos Monte Carlo y los cálculos de Ramanathan <32> y Friedmann <31> con un potencial repulsivo suave.

Mientras el tratamiento de Debye-Hückel no permite el considerar radios iónicos diferentes en la misma solución, por el tratamiento de Pitzer se pueden comparar las propiedades de diferentes soluciones, cada una para un soluto simple con una suma de radios particular.

Si se considera la diferencia en coeficiente osmótico para electrolitos simétricos con sumas de radios  $a_1, a_2$  y carga  $Z$  del ión resulta

$$= \frac{\psi_2 - \psi_1}{C} \quad 3 \left\{ \frac{Z^2 \{^2 (a_2 - a_1) + (a_2^3 - a_1^3)\}}{(1 + k a_2)(1 + k a_1)} + \frac{Z^4 \{^2 \left[ \frac{(a_2 - a_1)(1 - k^2 a_2 a_1)}{(1 + k a_2)^2 (1 + k a_1)^2} \right] \}}{2} \right\} \quad (47)$$

aquí  $\frac{\psi_2 - \psi_1}{C}$  es equivalente a  $\frac{\psi_2 - \psi_1}{m}$  y sería constante si las ecuaciones de Guggenheim fueran válidas.

La consecuencia principal de esta revisión del efecto del core-duro es sugerir que las -propiedades de

concentración cero a un valor más pequeño relativamente constante a mayores concentraciones.

Este decremento en el segundo coeficiente virial con la fuerza iónica resulta de un decremento similar en la función de distribución radial promedio al contacto. Esto se presenta también en los métodos Monte Carlo y los cálculos de Ramanathan <32> y Friedmann <31> con un potencial repulsivo suave.

Mientras el tratamiento de Debye-Hückel no permite el considerar radios iónicos diferentes en la misma solución, por el tratamiento de Pitzer se pueden comparar las propiedades de diferentes soluciones, cada una para un soluto simple con una suma de radios particular.

Si se considera la diferencia en coeficiente osmótico para electrolitos simétricos con sumas de radios  $a_1, a_2$  y carga  $Z$  del ión resulta

$$\frac{\psi_2 - \psi_1}{C} = \frac{2\pi}{3} \left\{ \frac{Z^2 (a_2 - a_1)}{(1 + ka_2)(1 + ka_1)} + (a_2^3 - a_1^3) + \frac{Z^4 l^2}{2} \left[ \frac{(a_2 - a_1)(1 - k^2 a_2 a_1)}{(1 + ka_2)^2 (1 + ka_1)^2} \right] \right\} \quad (47)$$

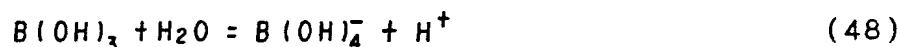
aquí  $\frac{\psi_2 - \psi_1}{C}$  es equivalente a  $\frac{\psi_2 - \psi_1}{m}$  y sería constante si las ecuaciones de Guggenheim fueran válidas.

La consecuencia principal de esta revisión del efecto del core-duro es sugerir que las propiedades de

soluciones de electrolitos se pueden expresar por un termino electrostático más una serie de coeficientes viriales en donde estos están en función de la fuerza iónica de la solución y proponer una forma mejorada del termino electrostático.

d) Ionización del ácido bórico en soluciones tales como NaCl, Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl.

La ionización del ácido bórico está representada por



y la constante de ionización estequiométrica está dada por

$$K^* = \frac{[H][A]}{[HA]} \quad (49)$$

donde [A] y [H] representan las concentraciones molales de  $B(OH)_4^-$  y  $B(OH)_3$  respectivamente. Los valores de los  $pK^*$ 's medidos para  $B(OH)_3$  en solución de cloruro de sodio a concentraciones hasta 6 m están dadas en la Tabla (VII). Cada valor es un promedio basado en dos o más titulaciones y tiene una desviación estandar de 0.003 .

Los valores de  $-\log K^*$  VS  $1^{1/2}$  en cloruro de sodio junto con los resultados de Owen y King <34> se grafican en la figura 4. Un ajuste de mínimos cuadrados de estos resultados combinados para 1 desde 0.00 a 6.00 m está dado por

$$-\log K^* = 9.2365 - 0.7927 I^{1/2} + 0.4013 I - 0.04554 I^{3/2} \quad (50)$$

y tiene una desviación estandar de 0.01 (Tabla VII). La constante de equilibrio termodinámica para la ionización del ácido bórico está definida por

$$K = K^* \frac{\gamma_H \gamma_A}{\gamma_{HA}} \quad (51)$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad estequiométrico (o total) de las  $i$  especies. Si los valores de  $\gamma_i$  en la ecuación (51) pueden ser estimados, los valores de la  $K$  termodinámica se pueden calcular a partir de las  $K^*$  medidas. Es interesante comparar estos valores calculados de  $K$  con el valor termodinámico de  $pK=9.237$  que determinaron Owen y King <34> extrapolando sus valores medidos a dilución infinita.

Los coeficientes de actividad de un ión simple convencionales para los productos de ionización de  $B(OH)_3$  en soluciones de cloruro de sodio se pueden estimar de los coeficientes de Pitzer <14, 15, 35, 36, 37>, en una forma simplificada para la cual los parámetros son conocidos por

$$\ln \gamma_H = f^H + 2 m_{Cl} (B_{HCl} + E_{HCl}) + m_{Na} m_{Cl} (B'_{NaCl} + C_{NaCl}) + m_{Na} (2 \theta_{HNa} + m_{Cl} \psi_{HNaCl}) \quad (52)$$

$$\ln \gamma_A = f^A + \frac{2 m_{Na}}{m_{Na} + m_{Cl}} (B_{NaA} + E_{NaA}) + \frac{m_{Na} m_{Cl}}{m_{Na} + m_{Cl}} (B'_{NaCl} + C_{NaCl}) \quad (53)$$

donde  $E$  es la molalidad equivalente en

soluciones de mezclas de electrolitos y es igual simplemente a  $m_{NaCl}$  y  $f^\pm$  es el término de Debye-Hückel dado por

$$f^\pm = 0.392 \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 I^{1/2}) \right] \quad (54)$$

los segundos y terceros coeficientes viriales para electrolitos 1-2 MX (donde M y X son el catión y el anión) están dados por

$$B_{MX} = B_{MX}^\circ + \frac{\beta'_{MX}}{2I} \left[ -1 + (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2}) \right] \quad (55)$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta'_{MX}}{2I^{1/2}} \left[ -1 + (1 + 2I^{1/2} + 2I) \exp(-2I^{1/2}) \right] \quad (56)$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\circ}{2 |Z_M Z_X|^{1/2}} \quad (57)$$

donde  $Z$  es la carga del ión. Los parámetros  $\theta$  y  $\psi$  representan términos de mayor orden para iones de carga parecida y para interacciones triples entre iones.

Utilizando los parámetros de Pitzer listados en la Tabla (VIII) para calcular los valores de  $\gamma_H$  y  $\gamma_A$  a cada  $I$  a partir de las ecuaciones (52-54) y  $\gamma_{HA}$  se calcula de  $HA=0.104$  1 (Millero <36>), los valores de  $K$  se calculan de la ecuación (51).

Usando los valores de  $pK^*$  sobre el rango completo de concentraciones junto con  $\gamma_A$  y  $\gamma_H$  (ecs. 52, 53) y  $pK=9.237$  se calcula  $\gamma_{HA}$  de la ecuación (51) a cada molalidad. Los valores de  $\ln \gamma_{HA}$  se determinan de un



ajuste de mínimos cuadrados de una grafica de  $\gamma_{HA}$  vs  $I$  y están dados por

$$\ln \gamma_{HA} = 7.5081 \times 10^{-2} I + 7.9136 \times 10^{-3} I^2 \quad (58)$$

y es valida para  $I=6$  m con una desviación estándar en  $\gamma$  de 0.0006 .

A continuación se revisa de forma sencilla el cálculo de los coeficientes de Pitzer.

Los valores de  $pK^*$  en soluciones de Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl a varias fuerzas iónicas (hasta 6 m) se dan en la Tabla IX, la incertidumbre en el  $pK^*$  basado en dos o mas titulaciones a cada concentración es de  $\pm 0.005$  . Los valores de  $-\log K^*$  vs  $I$  se grafican en la figura 5, el ajuste de mínimos cuadrados (válido sobre el rango  $0.5 < I < 6.0$  m) está dado por

$$-\log K^*_{(NaCaCl)} = 8.8970 - 0.40744 I^{1/2} + 0.17141 I \quad (59)$$

$$-\log K^*_{(NaMgCl)} = 8.9443 - 0.40312 I^{1/2} + 0.16852 I \quad (60)$$

con  $\sigma$  de 0.005 y 0.004 respectivamente.

Los valores de  $K^*$  en las soluciones de Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl se pueden usar para calcular los parámetros de interacción de Pitzer para  $Ca-B(OH)_4$  y  $Mg-B(OH)_4$  .

El coeficiente de actividad estequiométrico para  $B(OH)_4^-$  ( $\gamma_A(EXP) = \gamma_A(NaCaCl)$ ) en una solución de Na-Ca-Cl es solo

una extensión de la ecuación (53) a la que se le agregan términos viriales para dar cuenta de las interacciones  $\text{Ca-B(OH)}_4$  y  $\text{Ca-Cl}$ . Los valores de  $\gamma_A(\text{EXP})$  omitiendo términos electrostáticos y de mayor orden están dados por

$$\ln \gamma_A(\text{EXP}) = f^{\gamma} + 2m_{\text{Na}}(B_{\text{NaA}} + EC_{\text{NaA}}) + m_{\text{Na}}m_{\text{Cl}}(B'_{\text{NaCl}} + C_{\text{NaCl}}) \\ + 2m_{\text{Ca}}(B_{\text{CaA}} + EC_{\text{CaA}}) + m_{\text{Ca}}m_{\text{Cl}}(B'_{\text{CaCl}} + C_{\text{CaCl}}) \quad (61)$$

rearrreglando la ecuación (51) resulta

$$\ln \gamma_A(\text{EXP}) = \ln K_{\text{HA}} - \ln K_{\text{HA}}^*(\text{NaCaCl}) + \ln \gamma_{\text{HA}} - \ln \gamma_{\text{H}}(\text{NaCaCl}) \quad (62)$$

Se obtienen expresiones semejantes para soluciones de Na-Mg-Cl de  $\gamma_A(\text{EXP})$  sustituyendo Mg por Ca en las ecuaciones. Los valores de  $\ln \gamma_A(\text{EXP})$  en la ecuación (62) se calculan de  $\text{p}K_{\text{A}} = 9.2365$ ,  $K_{\text{HA}}^*(\text{NaCaCl})$  del presente modelo,  $\gamma_{\text{HA}}$  de la ecuación (58) y  $\gamma_{\text{H}}(\text{NaCaCl})$  de la ecuación (52) con todos los términos de orden superior y de interacción de  $\text{Ca}^{2+}$ . Los coeficientes de Pitzer para las interacciones de  $\text{Ca-B(OH)}_4$  se pueden calcular rearrreglando la ecuación (61)

$$\ln \gamma(\text{EXP}) - \ln \gamma(\text{MED}) = 2m_{\text{Ca}}(B_{\text{CaA}} + EC_{\text{CaA}}) \quad (63)$$

donde  $\ln \gamma_A(\text{MED})$ , que es el valor de  $\ln \gamma_A$  en el medio de cloruro de sodio, puede ser calculado de los parámetros conocidos de Pitzer (Tabla VIII) mediante

$$\ln \gamma^{\pm}(\text{MED}) = f^{\pm} + 2m\text{Na}(\text{BNaA} + \text{ECNaA}) + m\text{Na}m\text{Cl}(\text{BNaCl} + \text{CNaCl}) + m\text{Ca}m\text{Cl}(\text{BCaCl} + \text{CCaCl}) \quad (64)$$

Los valores de  $\ln \gamma^{\pm}_A(\text{EXP})$  y  $\ln \gamma^{\pm}_A(\text{MED})$  para soluciones de Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl se dan en la Tabla X desde  $I=0.5$  hasta 6.0 m. Sustituyendo las ecuaciones (55-57) en la ecuación (63) resulta

$$\Delta \ln \gamma^{\pm}_A = \ln \gamma^{\pm}_A(\text{EXP}) - \ln \gamma^{\pm}_A(\text{MED}) = 2m\text{Ca} \beta^{\circ}_{\text{CaA}} + f' \beta'_{\text{CaA}} + \left( \frac{E}{2^{1.5}} \right) C^{\phi}_{\text{CaA}} \quad (65)$$

$$f' = \left[ 1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp \frac{-2I^{1/2}}{23} \right] \quad (66)$$

Los valores de los coeficientes de Pitzer  $\beta^{\circ}$ ,  $\beta'$  y  $C^{\phi}$  en la ecuación (65) tanto para las interacciones Ca-B(OH)<sub>4</sub> y Mg-B(OH)<sub>4</sub> se determinan de un ajuste de mínimos cuadrados no lineal multivariado de  $(\Delta \ln \gamma^{\pm}_A / 2m\text{Ca})$  vs  $f'$  y  $E/(2^{1.5})$ . Los coeficientes de Pitzer son

$$\beta^{\circ} = -1.57 + 0.37; \beta' = -4.49 \pm 1.1; C^{\phi} = -0.17 \pm 0.16$$

$$\text{para Ca } [\text{B(OH)}_4]_2$$

$$\beta^{\circ} = -0.21 \pm 0.38; \beta' = -4.98 \pm 1.1; C^{\phi} = -0.36 \pm 0.17$$

$$\text{para Mg } [\text{B(OH)}_4]_2$$

Los valores de  $\text{pK}^*$  calculados a partir de la ecuación (51) quedan dentro de 0.003 unidades de pK de los valores medidos. El hecho de que los coeficientes de Pitzer (en particular éstos) sean todos negativos sugiere que la formación de pares iónicos puede ser importante.

### 3.- Desarrollo Experimental

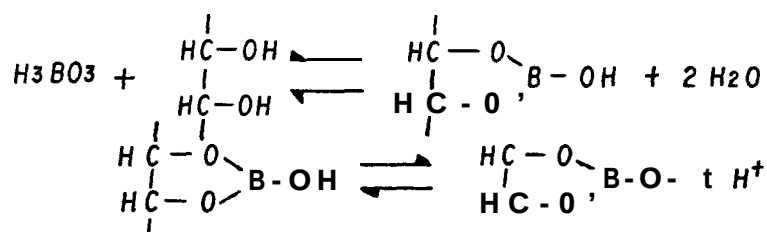
#### a) Generalidades

El boro se presenta en agua de mar como ácido bórico libre y su ión borato  $B(OH)_4^-$ ; este último da cuenta de un 10 porciento del boro total presente <38>; también se encuentra asociado parcialmente con calcio y magnesio en forma de pares iónicos  $Ca-B(OH)_4^+$  y  $Mg-B(OH)_4^+$ , así como  $Na-B(OH)_4$ ; se ha planteado también la existencia de especies polinucleares de ácido bórico, así como la asociación del boro con complejos orgánicos en particular carbohidratos del tipo CIS, esto es, carbohidratos con grupos oxhidrilo adyacentes en posición de mayor acercamiento <39, 40>. Sin embargo otros investigadores dicen que no es posible la **formación** de estos complejos debido a la baja constante de estabilidad que presentan <41,42>.

Algunos métodos de determinación del boro.

Determinación por titulación potenciométrica <39>.

En este tipo de determinaciones se obtienen valores de  $K_b=8.67$  a una temperatura de 20 °C y salinidad de 35‰; la **técnica** involucra una reacción con compuestos polioxhidrúlicos 1, 2 cis como el manitol, la reacción es



Para aumentar la precisión de esta técnica, se suele utilizar el método gráfico de Gran <43> para la evaluación de los puntos de equivalencia de la titulación <4>.

Hay también una técnica fotométrica que implica la utilización de curcumina como indicador; esta técnica es útil para soluciones de baja concentración; y se aplica en medio no acuoso <44>.

Otras técnicas similares utilizan diantimida y ácido carmínico como indicador <45,46>.

Otra técnica utiliza una reacción con indicadores catiónicos  $+ \text{BF}_4^-$  <47>.

Hay también una técnica fluorimétrica que utiliza benzoina como indicador de fluorescencia <48>.

Y técnicas espectrográficas (de espectro de emisión y de absorción atómica) que hacen una determinación de boro directa, sin embargo presenta muy baja resolución <49>.

Otros investigadores utilizan una técnica potenciométrica que parte de soluciones preparadas de concentración conocida <50, 51>, el  $\text{pK}^*$  para la

ionización del ácido bórico se determina de titulaciones potenciométricas del metaborato de sodio en varias mezclas de cloruro de sodio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio con ácido clorhídrico, de manera que las concentraciones de boro en los diferentes medios sea de 0.003 m, las concentraciones de iones calcio y magnesio en el titulando de 0.05 m y como titulante ácido clorhídrico 1.000 M.

#### b) Técnica experimental

La técnica potenciométrica adaptada en el presente trabajo es la siguiente <39>.

Se preparan soluciones estándar de ácido bórico a una concentración de 0.040 mg atom de boro por ml; soluciones de NaOH 0.025 N libre de CO<sub>2</sub>, soluciones de ácido clorhídrico 0.1 N; se determina el equivalente de ácido de la solución de sosa potenciométricamente en atmósfera de nitrógeno libre de CO<sub>2</sub>.

Al determinar el equivalente de boratos de la solución de hidróxido de sodio se aplica una corrección al blanco de la siguiente manera: Se toman alícuotas de 100 ml de una solución de bicarbonato de sodio equivalente aproximadamente a la alcalinidad titulable del agua de mar; el grupo se divide en dos partes y a una de ellas se le agregan 5 ml de la solución estándar de ácido

bórico, y a la otra parte se le añaden 10 ml.

La corrección del blanco y el equivalente de boratos de la solución de hidróxido de sodio se calculan a través de las ecuaciones

$$NbB_1 = N(N_1 - X) \quad (67)$$

$$NbB_2 = N(N_2 - X) \quad (68)$$

donde Nb=mg. atom. de boro/ml de la solución estándar de boratos; B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son los volúmenes de solución utilizada y N' , N<sub>2</sub> son los volúmenes de hidróxido de sodio requeridos para neutralizar las soluciones después de la adición del manitol; N es el equivalente de boratos de la solución de hidróxido de sodio y X es la corrección del blanco.

Las muestras se tratan de la siguiente manera: Se toman 100 ml y se le agregan 5 ml de ácido clorhídrico; se elimina el CO<sub>2</sub> (por reflujo durante 5 minutos ó se burbujea N<sub>2</sub> durante 5 minutos) y con un potenciómetro y agitación magnética se realiza una titulación continua con la solución de hidróxido de sodio libre de CO<sub>2</sub> hasta pH=7.00 . La base de la determinación es la reacción del manitol <53> ya discutida con el ácido bórico para formar el ácido manito-bórico más fuerte es éste el que es titulado.

De los datos obtenidos se calcula el contenido de

borato-boro por litro de agua de mar. Ahora bien, como el boro se encuentra también formando otros compuestos en el agua de mar <54>, por medio de una reacción de oxidación con ácido sulfúrico y permanganato de potasio se libera el boro presente en estos compuestos, se repite todo el procedimiento antes descrito (aquí el refluo durante 5 minutos es obligatorio) y se obtiene un valor total del contenido de borato-boro en las muestras.

Hay que tomar en cuenta que la técnica antes descrita se aplica en el rango de salinidades normales por lo que se ha modificado para adaptarla a las condiciones de hipersalinidad de las muestras estudiadas.



#### 4.- Resultados y conclusiones

En la Tabla XV se presentan los resultados obtenidos, junto con la conversión de los valores de clorinidad a salinidad; para cada salinidad se calculan las concentraciones de Na y Cl como si estos fueran los únicos componentes de la solución, partiendo de esta suposición, el problema se reduce al de una solución de cloruro de sodio mezclado con una cierta cantidad de boro, que es la que se reporta para cada composición.

Para dar lugar a la discusión se revisan los resultados obtenidos por otros investigadores; así, Owen y King <34> plantean que la función de los coeficientes de actividad para el ácido bórico

$$\left[ \frac{\gamma_H \gamma_{BO_2}}{\gamma_{HBO_2}} \right]$$

a dilución infinita en soluciones de cloruro de sodio es calculable de la ecuación (23) y la Tabla V ó de la ecuación (21) y la Tabla III. La figura 6 compara el comportamiento de esta función para el ácido bórico con aquella de otros electrolitos débiles y ácido clorhídrico en la misma solución salina.

Asociados con la reacción de ionización  $HBO_2 \rightarrow H^+ + BO_2^-$  a presión y temperatura constantes y dilución infinita en varias soluciones de cloruro de sodio, hay cambios en la

energía libre, contenido calorífico, capacidad calorífica y entropía que se obtienen de la ecuación (22) y los parámetros dados en la Tabla IV. Así,

$$\Delta F^{\circ*} = 2.303 R \left[ A^* + B^* T + C^* T^2 \right] \quad (69)$$

$$\Delta H^{\circ*} = 2.302 R \left[ A^* - C^* T^2 \right] \quad (70)$$

$$\Delta C_p^{\circ*} = -2.303 R \left[ 2 C^* T \right] \quad (71)$$

$$\Delta S^{\circ*} = -2.303 R \left[ B^* + 2 C^* T \right] \quad (72)$$

ver la Tabla XI y las figuras 7,8 y 9 para diferentes valores de M.

Del trabajo de Hansson <52> se tienen las Tablas XII, XIII y XIV para las constantes de ionización del ácido carbónico y la del ácido bórico, a diferentes temperaturas y salinidades; estos datos se ajustan de acuerdo a las siguientes ecuaciones

$$pK'_{1h} = \frac{841}{T} + 3.272 - 0.0101 S + 0.0001 S^2 \quad (73)$$

$$pK'_{2h} = \frac{1373}{T} + 4.854 - 0.01935 S + 0.000135 S^2 \quad (74)$$

$$pK'_{3h} = \frac{1026}{T} + 5.527 - 0.0158 S + 0.00016 S^2 \quad (75)$$

Como las mediciones a mayores concentraciones de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  están limitadas debido a la solubilidad de las

sales de borato, es necesario hacer estudios variando la concentración de boro total en soluciones de cloruro de sodio puro con la finalidad de determinar el término de la interacción  $\text{Cl}^-\text{B}(\text{OH})_4^-$  (0-1) y se deben combinar mediciones de fcm con estudios de solubilidad de  $\text{B}(\text{OH})_3$  a para determinar el valor de  $\gamma_{\text{HA}}$ .

En la Tabla XVII se reportan los valores calculados para el coeficiente de actividad del ácido bórico y del ión borato a diferentes salinidades a 25°C. En la Tabla XVIII se comparan los valores calculados a partir de los datos obtenidos en el laboratorio con los de la Tabla X que fueron calculados para soluciones de Na-Mg-Cl y soluciones de Na-Ca-Cl. Como se puede observar, los valores calculados coinciden para valores intermedios de la fuerza iónica y se desvían para valores más altos, esto realza dos hechos, 1 a necesidad de contar con parámetros para boratos en soluciones de alta fuerza iónica y lo sensible del método respecto a la precisa determinación de las concentraciones de los diversos componentes.

De lo anterior se puede inferir que a través de la metodología de Pitzer se puede resolver el problema que presenta el agua de mar como una solución de electrolitos y el trabajo debe dirigirse a la obtención de los parámetros de interacción sobre un amplio rango de salinidades y temperaturas para obtener los

coeficientes de actividad más confiables.

Como se puede observar, el estudio de la termodinámica del agua de mar se ha venido desarrollando tanto en el campo experimental como en el teórico de manera sostenida y se puede concluir que en la actualidad las diferentes propiedades que describen al sistema se encuentran bien determinadas; si bien, aún cuando hay bastante campo de estudio, se requiere de equipo de mayor precisión para las mediciones experimentales.

## 5.- Apéndice 1

### Especies y minerales que contienen boro

|                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| Acido bórico sólido        | $B(OH)_3$                 |
| Acido bórico acuoso        | $B(OH)_3$                 |
| Ión ortoborato             | $B(OH)_4^-$               |
|                            | $B_3O_3(OH)_4^-$          |
|                            | $B_4O_5(OH)_4^{2-}$       |
| Ión ortoborato de calcio   | $CaB(OH)_4^+$             |
| Ión ortoborato de magnesio | $MgB(OH)_4^+$             |
| Borax                      | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ |

La mayor contribución a la concentración de boro corresponde al aporte de los ríos con  $4 \times 10^{11}$  g/año ver referencia <63>; gran parte de esta contribución se pierde por adsorción en arcillas detríticas al pasar al medio de alta fuerza iónica del agua de mar, así como por la formación de silicatos autigénicos y en la deposición de lodos silíceos. Por otro lado, el boro contenido en la materia orgánica se supone vuelve a la columna de agua a través de procesos de degradación antes de incorporarse a los sedimentos.

## **6.- Tablas y Figuras**

TABLA I

PARAMETROS DE LA ECUACION( 14)

| M     | $E^{0*} \cdot 25$ | $-a^{0*} \times 10^4$ | $-b^{0*} \times 10^6$ |
|-------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.000 | 0.22239           | 6.40                  | 3.18                  |
| 0.020 | 0.22928           | 6.09                  | 2.96                  |
| 0.070 | 0.23331           | 5.86                  | 2.85                  |
| 0.160 | 0.23624           | 5.69                  | 2.79                  |
| 0.250 | 0.23759           | 5.61                  | 2.75                  |
| 0.360 | 0.23839           | 5.56                  | 2.71                  |
| 0.500 | 0.23869           | 5.52                  | 2.67                  |
| 0.725 | 0.23829           | 5.49                  | 2.60                  |
| 1.000 | 0.23701           | 5.47                  | 2.50                  |
| 1.250 | 0.23542           | 5.46                  | 2.38                  |
| 1.500 | 0.23355           | 5.46                  | 2.26                  |
| 2.000 | 0.22925           | 5.47                  | 2.01                  |
| 2.500 | 0.22446           | 5.48                  | 1.75                  |
| 3.000 | 0.21929           | 5.50                  | 1.50                  |

**TABLA II**

**VALORES OBS DE -LOG K\* DE AC.BORICO EN SOLUCIONES DE NaClM-MOLAL**

| to | M=0.00 | M=0.02 | M=0.07 | M=0.36 | M=0.725 | M=1.25 | M=2.00 | M=3.00 |
|----|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 5  | 9.4400 | 9.3188 | 9.2370 | 9.0888 | 9.0248  | 8.9856 | 8.9759 | 9.0056 |
| 10 | 9.3800 | 9.2601 | 9.1799 | 9.0326 | 6.9716  | 8.9329 | e.9257 | 8.9556 |
| 15 | 9.3265 | 9.2065 | 9.1252 | 8.9808 | 8.9212  | 8.8842 | 8.8781 | 8.9080 |
| 20 | 9.2795 | 9.1583 | 9.0768 | 8.5329 | 8.8758  | 8.8388 | 8.8344 | 8.8633 |
| 25 | 9.2365 | 9.1149 | 9.0338 | 8.5901 | 8.8316  | 8.7977 | 8.7927 | 8.8213 |
| 30 | 9.1975 | 9.0744 | 8.9921 | 8.8504 | 8.7914  | 8.7578 | 8.7517 | 6.7716 |
| 35 | 9.1640 | 9.0410 | 8.9572 | 8.8131 | 8.7554  | 8.7203 | 8.7140 | 8.7388 |
| 40 | 9.1320 | 9.0065 | 8.9240 | 8.7817 | 8.7212  | 8.6854 | 8.6774 | 8.7000 |
| 45 |        | 8.9774 | 8.8942 | 8.7500 | 8.6908  | 8.6532 | 8.6457 | 8.6642 |
| 50 | 9.0800 | 8.9514 | 8.8679 | 8.7224 | 8.6622  | 8.6225 | 8.6153 | 8.6304 |
| 55 |        | 8.9290 | 8.8439 | 8.6982 | 8.6364  | 8.5942 | 8.5856 | 8.5972 |



TABLA III

PARAMETROS DE LA ECUACION (21)

| to        | -log K | 2S            | A            | Bx10 <sup>4</sup> | Cx10 <sup>5</sup> |
|-----------|--------|---------------|--------------|-------------------|-------------------|
| 5         | 9.4382 | <b>0.9804</b> | <b>1.019</b> | 463               | 144               |
| 10        | 9.3805 | <b>0.9875</b> | 1.077        | 488               | 782               |
| <b>15</b> | 9.3278 | <b>0.9950</b> | 1.100        | 511               | 717               |
| 20        | 9.2799 | 1.0029        | 1.122        | 533               | 639               |
| 25        | 9.2365 | <b>1.0115</b> | 1.136        | 553               | 579               |
| 30        | 9.1975 | 1.0206        | 1.150        | 572               | 515               |
| 35        | 9.1626 | 1.0301        | 1.156        | 589               | 429               |
| 40        | 9.1316 | 1.0401        | 1.161        | 605               | 350               |
| 45        | 9.1043 | 1.0508        | 1.164        | 620               | 268               |
| 50        | 9.0106 | 1.0618        | 1.157        | 633               | 183               |
| 55        | 9.0603 | 1.0735        | 1.149        | 645               | 96                |

TABLA IV

PARAMETROS DE LA ECUACION (22) PARA VARIAS  
CONCENTRACIONES (M) DE CLORURO DE SODIO

| M     | A*     | B*      | C*       |
|-------|--------|---------|----------|
| 0.000 | 2291.9 | -3.6865 | 0.017560 |
| 0.020 | 2221.1 | -3.2837 | 0.016595 |
| 0.070 | 2136.4 | -2.7805 | 0.015590 |
| 0.360 | 1881.8 | -1.2322 | 0.012782 |
| 0.725 | 1695.2 | -0.0750 | 0.010799 |
| 1.250 | 1496.2 | 1.1962  | 0.008662 |
| 2.000 | 1264.9 | 2.7439  | 0.006053 |
| 3.000 | 984.7  | 4.7340  | 0.002626 |

TABLA V

VALORES SUAVIZADOS DE  $-\text{LOG}K^*$  DE AC.BORICOENSOLS DE NaClM-MOLAL

| t <sub>0</sub> | M=0.00 | M=0.02 | M=0.07 | PI=0.36 | M=0.725 | M=1.25 | M=2.00 | M=3.00 |
|----------------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 5              | 9.438  | 9.318  | 5.237  | 9.089   | 8.984   | 8.985  | 8.976  | 9.005  |
| 10             | 9.380  | 9.260  | 9.180  | 9.034   | 8.970   | 8.954  | 8.926  | 8.956  |
| 15             | 9.328  | 9.207  | 9.127  | 8.982   | 8.920   | 8.885  | 8.878  | 8.908  |
| 20             | 9.280  | 9.158  | 9.078  | 8.934   | 8.874   | 8.840  | 8.834  | 8.863  |
| 25             | 9.237  | 9.114  | 9.034  | 8.891   | 8.831   | 8.798  | 8.791  | 8.821  |
| 30             | 9.198  | 9.074  | 8.994  | 8.850   | 8.791   | 8.751  | 8.752  | 8.779  |
| 35             | 9.163  | 9.038  | 8.957  | 8.814   | 8.754   | 8.721  | 8.714  | 8.739  |
| 40             | 9.132  | 9.006  | 8.924  | 8.780   | 8.720   | 8.687  | 8.679  | 8.701  |
| 45             | 9.104  | 8.978  | 8.895  | 8.750   | 8.689   | 8.655  | 8.646  | 8.665  |
| 50             | 9.081  | 8.952  | 8.869  | 8.722   | 8.661   | 8.626  | 8.614  | 8.630  |
| 55             | 9.060  | 8.931  | 8.846  | 8.697   | 8.635   | 8.598  | 8.585  | 8.597  |

TABLA VI

PARAMETROS DE LA ECUACION (24) , $-\log K^*$  Y DE LA EC.(22)

| K* OBSERVADOS |             |           |                 | K* SUAVIZADOS |           |                 |             | D E EC.(22) |  |
|---------------|-------------|-----------|-----------------|---------------|-----------|-----------------|-------------|-------------|--|
| M             | $-\log K^*$ | $\bar{U}$ | $p \times 10^5$ | $-\log K^*$   | $\bar{U}$ | $p \times 10^5$ | $-\log K^*$ | $\bar{U}$   |  |
| 0.000         | 9.023       | 76.7      | 8.0             | 9.022         | 76.9      | 8.0             | 9.002       | 88.2        |  |
| 0.020         | 8.880       | 80.3      | 7.7             | 8.884         | 79.5      | 7.8             | 8.858       | 92.7        |  |
| 0.070         | 8.791       | 81.9      | 7.5             | 8.793         | 81.5      | 7.6             | 8.762       | 97.1        |  |
| 0.360         | 8.632       | 86.2      | 6.9             | 8.627         | 87.4      | 6.8             | 8.577       | 110.6       |  |
| 0.725         | 8.548       | 92.7      | 6.2             | 8.550         | 91.9      | 6.3             | 8.482       | 123.1       |  |
| 1.250         | 8.468       | 104.6     | 5.2             | 8.485         | 101.8     | 5.4             | 8.396       | 142.5       |  |
| 2.000         | 8.448       | 107.8     | 5.0             | 8.445         | 108.2     | 5.0             | 8.298       | 184.0       |  |
| 3.000         | 8.338       | 137.6     | 3.8             | 8.331         | 138.4     | 3.8             | 7.950       | 339.3       |  |

**TABLA VII**

**VALORES DE pK\* PARA LA IONIZACION DEL  
AC.BORICO EN SOL. DE NaCl A 25 °C**

| m(NaCl) | pK*a  | pK*b   | pK*c | pK*d |
|---------|-------|--------|------|------|
| 0.000   |       | 9.237  |      |      |
| 0.020   | 9.132 | 9.115  |      |      |
| 0.070   | 9.054 | 9.034  |      |      |
| 0.360   | 8.896 | 8.890  |      |      |
| 0.409   | 8.882 |        | 8.88 |      |
| 0.500   | 8.856 | ti.865 |      |      |
| 0.621   | 8.839 |        | 8.84 |      |
| 0.680   | 8.830 |        |      | 8.86 |
| 0.729   | 8.824 |        | b.84 |      |
| 0.725   | 8.824 | 8.832  |      |      |
| 1.000   | 8.813 | 8.809  |      |      |
| 1.250   | 8.788 | 8.798  |      |      |
| 2.000   | 8.790 | 8.793  |      |      |
| 3.000   | 8.830 | 8.821  |      |      |
| 4.000   | 8.881 |        |      |      |
| 5.000   | 8.952 |        |      |      |
| 6.000   | 9.045 |        |      |      |

a) ref (12)    b) ref (34)    c) ref (2)    d) ref (56)

TABLA VIII

COEFICIENTES DE PITZER PARA ACIDOBORICO  
EN SISTEMAS Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl

SAL

|                                      |          |         |          |
|--------------------------------------|----------|---------|----------|
| HCl                                  | 0.17750  | 0.2945  | 0.00080  |
| NaCl                                 | 0.07650  | 0.2664  | 0.00127  |
| NaB(OH) <sub>4</sub>                 | -0.05260 | 0.1104  | 0.01540  |
| MgCl <sub>2</sub>                    | 0.35235  | 1.6815  | 0.00519  |
| CaCl <sub>2</sub>                    | 0.31590  | 1.6140  | -0.00034 |
| Ca(B(OH) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -1.57000 | -4.4900 | -0.17000 |
| Mg(B(OH) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -0.21000 | -4.9800 | -0.36000 |
| (CaA)Cl                              | 0.20400  |         |          |
| (MgA)Cl                              | 0.24400  |         |          |

| i | j  | k  | ij    | ijk    | ref (16) |
|---|----|----|-------|--------|----------|
| M | Na | Cl | 0.036 | -0.004 |          |

**TABLA IX**  
**VALORES DE pK\***

| m(Na <sup>+</sup> ) | 1    | Na-Ca-Cl<br>pK* | Na-Mg-Cl<br>pK* |
|---------------------|------|-----------------|-----------------|
| 0.5                 | 0.65 | 8.675           | 8.726           |
| 1.0                 | 1.15 | 8.664           | 8.712           |
| 2.0                 | 2.15 | 8.672           | 8.710           |
| 3.0                 | 3.15 | 8.706           | 1.764           |
| 4.0                 | 4.15 | 8.778           | 8.820           |
| 5.0                 | 5.15 | 8.856           | 8.897           |
| 6.0                 | 6.15 | 8.942           | 8.982           |

ref (12)

TABLA X

VALORES DE  $\gamma_A^T$  (EXP) y  $\gamma_A^F$  (MED) DEL  $B(OH)_4$  y  $pK^*MA$   
EN SOLUCIONES DE Na-Ca-Cl y Na-Kg-Cl

|   | 1    | $\gamma^T A(\text{EXP})^a$ | $\gamma^F A(\text{MED})^b$ | $pK^*CaA^c$ | $\gamma^T A(\text{EXP})^a$ | $\gamma^F A(\text{MED})^b$ | $pK^*MgA^c$ |
|---|------|----------------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| 0 | 0.65 | 0.377                      | 0.526                      | -0.50       | 0.424                      | 0.525                      | -0.68       |
| 1 | 1.15 | 0.340                      | 0.441                      | -0.80       | 0.380                      | 0.448                      | -0.55       |
| 2 | 2.15 | 0.214                      | 0.364                      | -0.76       | 0.310                      | 0.364                      | -0.53       |
| 3 | 3.15 | 0.249                      | 0.321                      | -0.76       | 0.285                      | 0.321                      | -0.40       |
| 4 | 4.15 | 0.239                      | 0.299                      | -0.70       | 0.263                      | 0.299                      | -0.44       |
| 5 | 5.15 | 0.235                      | 0.293                      | -0.70       | 0.258                      | 0.293                      | -0.44       |
| 6 | 6.15 | 0.237                      | 0.299                      | -0.72       | 0.260                      | 0.300                      | -0.45       |

a: se calcula de la ecuación (62)

b: se calcula de la ecuación (64)

c: se calcula de la ecuación

donde  $K_{MA}^* = \frac{[M][A]}{[MA]}$  y los valores se evalúan

de acuerdo a la ref (59) y es la concentración del ion metálico libre;

$$\gamma_A^T = \gamma_A^T (EXP) \quad \gamma_A^F = \gamma_A^F (MED)$$

se calculan de las ecuaciones (61) y (64) utilizando todos los parametros de interacción conocidos para Pitzer; Tabla VIII.

Los valores de  $pK^*CaA$  y  $pK^*MgA$  se grafican contra  $I^{1/2}$  en la figura (12) y las curvas se ajustan de acuerdo a:

$$\log K_{CaA}^* = 1.1251 - 0.36607 I^{1/2} + 0.08067 I$$

$$\log K_{MgA}^* = 1.1223 - 0.69869 I^{1/2} + 0.17667 I$$



TABLA XI

CAMBIOS TERMODINAMICOS QUE ACGMPANAN LA IONIZACION  
DEL ACIDO BORICO A DILUCION INFINITA EN SGLUCIONES  
M-MOLAL DE CLORURO DE SODIO A 25 C.

| M    | $\Delta F^{0*}$ | $\Delta H^{0*}$ | $-\Delta C_p^{0*}$ | $-\Delta S^{0*}$ |
|------|-----------------|-----------------|--------------------|------------------|
| 0.00 | 12597           | 3346            | 47.9               | 31.04            |
| 0.02 | 12430           | 3415            | 45.3               | 30.24            |
| 0.07 | 12320           | 3436            | 42.5               | 29.80            |
| 0.36 | 12125           | 3413            | 34.9               | 29.22            |
| 0.72 | 12044           | 3365            | 29.5               | 29.12            |
| 1.25 | 11998           | 3323            | 23.6               | 29.10            |
| 2.00 | 11990           | 3326            | 16.5               | 29.06            |
| 3.00 | 12029           | 3436            | 7.2                | 28.82            |

TABLA XII

CONSTANTE DE IONIZACION DEL ACIDO CARBONICO  $pK_1$

| S  | t °C | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |      |       |       |       |       |       |       |
| 20 |      | 6.133 | 6.080 | 6.028 | 5.979 | 5.930 | 5.884 |
| 25 |      | 6.106 | 6.053 | 6.001 | 5.951 | 5.903 | 5.857 |
| 30 |      | 6.082 | 6.029 | 5.977 | 5.927 | 5.879 | 5.833 |
| 35 |      | 6.059 | 6.006 | 5.955 | 5.905 | 5.857 | 5.810 |
| 40 |      | 6.051 | 5.998 | 5.947 | 5.897 | 5.849 | 5.502 |

TABLA XII

CONSTANTE DE IONIZACION DEL ACIDOCARBONICO  $pK_1$

| S  | t °C | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |      |       |       |       |       |       |       |
| 20 |      | 6.133 | 6.080 | 6.028 | 5.979 | 5.930 | 5.884 |
| 25 |      | 6.106 | 6.053 | 6.001 | 5.951 | 5.903 | 5.857 |
| 30 |      | 6.082 | 6.029 | 5.977 | 5.927 | 5.879 | 5.833 |
| 35 |      | 6.059 | 6.006 | 5.955 | 5.905 | 5.857 | 5.810 |
| 40 |      | 6.051 | 5.998 | 5.947 | 5.897 | 5.849 | 5.102 |

TABLA XIII

CONSTANTE DE IONIZACION DEL ACIDO CARBONICO pK<sub>2</sub>

| S  | t °C | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30     |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|    |      |       |       |       |       |       |        |
| 20 |      | 9.457 | 9.370 | 9.286 | 9.205 | 9.126 | 9.050  |
| 25 |      | 9.394 | 9.307 | 9.222 | 9.141 | 9.063 | 8.987  |
| 30 |      | 9.331 | 9.247 | 9.160 | 9.078 | 9.000 | ti.924 |
| 35 |      | 9.279 | 9.191 | 9.107 | 9.026 | 8.947 | 8.872  |
| 40 |      | 9.232 | 9.145 | 9.061 | 8.980 | 8.901 | 8.825  |

**TABLA XIV**

**CONSTANTE DE IONIZACION DEL ACIDOBORICO  $pK_b$**

| S  | t °C | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|
| 20 |      | 8.96 | 8.90 | 8.84 | 8.77 | 8.72 | 8.66 |
| 25 |      | 8.92 | 8.86 | 8.79 | 8.73 | 8.67 | 8.62 |
| 30 |      | 8.89 | 8.82 | 8.76 | 8.70 | 8.64 | 8.58 |
| 35 |      | 8.86 | 8.79 | 8.73 | 8.67 | 8.61 | 8.55 |
| 40 |      | 8.85 | 8.78 | 8.72 | 8.66 | 8.60 | 8.54 |

TABLA XV

| Clorinidad | Salinidad | $\text{Na}^+$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{B(OH)}_4^-$ | 1               |
|------------|-----------|---------------|---------------|--------------------|-----------------|
| 19.35      | 34.96     | 0.5568        | <b>0.6262</b> | 0.0004             | 0.721961        |
| 22.35      | 40.38     | 0.6429        | <b>0.7232</b> | 0.0004             | <b>0.838627</b> |
| 26.40      | 47.69     | 0.7595        | 0.8544        | 0.0006             | 0.998245        |
| 30.75      | 55.55     | 0.8847        | <b>0.9951</b> | 0.0008             | 1.172455        |
| 35.40      | 63.95     | 1.0183        | 1.1455        | 0.0008             | 1.361933        |
| 39.00      | 70.46     | 1.1222        | 1.2620        | 0.6009             | 1.510990        |
| 45.60      | 82.38     | 1.3127        | 1.4758        | 0.0010             | 1.789779        |
| 52.35      | 94.57     | 1.5063        | <b>1.6941</b> | 0.0012             | 2.082543        |
| 75.00      | 135.49    | 2.1579        | 2.4272        | 0.0017             | 3.125638        |
| 121.50     | 219.50    | 3.4959        | <b>3.9320</b> | 0.0025             | 5.612087        |

TABLA XVI

|                 | Searles Lake<br>salmuera<br>moles | Río Owens<br>mg/l | promedio<br>en ríos<br>mg/l | agua<br>de mar<br>g/l | Mar<br>Muerto<br>moles | Mar<br>Mediterráneo<br>moles |
|-----------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| Na              | 7.43                              | 25.00             | 9.00                        | 30.61                 | 1.95                   | 0.55                         |
| K               | 0.76                              | 2.90              | 2.30                        | 1.10                  | 0.22                   | 0.01                         |
| CO <sub>3</sub> | 0.64                              | 1.20              | 1.20                        | 0.41                  |                        |                              |
| SO <sub>4</sub> | 0.73                              | 17.00             | 3.70                        | 7.61                  | 0.01                   | 0.04                         |
| Cl              | 5.25                              | 12.00             | 8.00                        | 55.04                 | 0.46                   | 0.64                         |
| B               | 0.46                              | 0.11              | 0.01                        | 0.07                  |                        |                              |
| refs.           | <60>                              | <60>              | <38>                        | <61>                  | <62>                   | <62>                         |

TABLA XVII

Valores de los coeficientes de actividad de Ac.Bórico  
y boratos a diferentes salinidades a 25°C.

| Salinidad | Na      | Cl     | B      | I      | $\gamma_{B(OH)3}$ | $\gamma_{B(OH)4}$ |
|-----------|---------|--------|--------|--------|-------------------|-------------------|
| 34.50     |         |        |        |        |                   |                   |
| 40.38     | 0.5380  | 0.6214 | 0.7232 | 0.8000 | 1.0098            | 0.3661 0.3411     |
| 47.69     | 0.7341  | 0.8544 | 0.0006 | 1.0915 | 1.011s            | 0.3125            |
| 55.65     | 0.8550  | 0.9951 | 0.0008 | 1.2713 | 1.0140            | 0.2866            |
| 63.95     | 0.9842  | 1.1455 | 0.0008 | 1.4634 | 1.0162            | 0.2629            |
| 70.46     | 1.0843  | 1.2620 | 0.0009 | 1.6122 | 1.0185            | 0.2469            |
| 82.08     | 1.2680  | 1.4758 | 0.0010 | 1.8853 | 1.0223            | 0.2213            |
| 94.67     | 1.4555  | 1.6941 | 0.0012 | 2.1642 | 1.0264            | 0.1991            |
| 135.49    | 2.40854 | 2.4272 | 0.0017 | 3.1008 | 1.0419            | 0.1436            |
| 219.50    | 3.3783  | 3.9320 | 0.0029 | 5.0233 | 1.0817            | 0.0761            |



TABLA XVIII

Comparación de valores de coeficientes de actividad del ión borato a diferentes fuerzas iónicas.

| I       | $\gamma_{B(OH)_4a}$ | $\gamma_{B(OH)_4b}$ | $\gamma_{B(OH)_4c}$ |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0.6500  | 0.377               | 0.424               |                     |
| 0.8000  |                     |                     | 0.3661              |
| 0.9238  |                     |                     | 0.3411              |
| 1.0915  |                     |                     | 0.3125              |
| 1.1505, | 0.34                | 0.38                |                     |
| 1.2713  |                     |                     | 0.2866              |
| 1.4634  |                     |                     | 0.2629              |
| 1.6122  |                     |                     | 0.2469              |
| 1.8853  |                     |                     | 0.2213              |
| 2.1500  | 0.284               | 0.31                |                     |
| 2.1641, |                     |                     | 0.1991              |
| 3.1008  |                     |                     | 0.1436              |
| 3.1500  | 0.249               | 0.285               |                     |
| 4.1500  | 0.239               | 0.263               |                     |
| 5.0233  |                     |                     | 0.0761              |
| 5.1500  | 0.235               | 0.258               |                     |
| 6.1500  | 0.237               | 0.26                |                     |

a y b se toman de la tabla X  
c se toma de la tabla XVII

Fig.1 Evaluacion de  $-\log K^*$  para  
varios valores de  $M$  a  $25^\circ\text{C}$

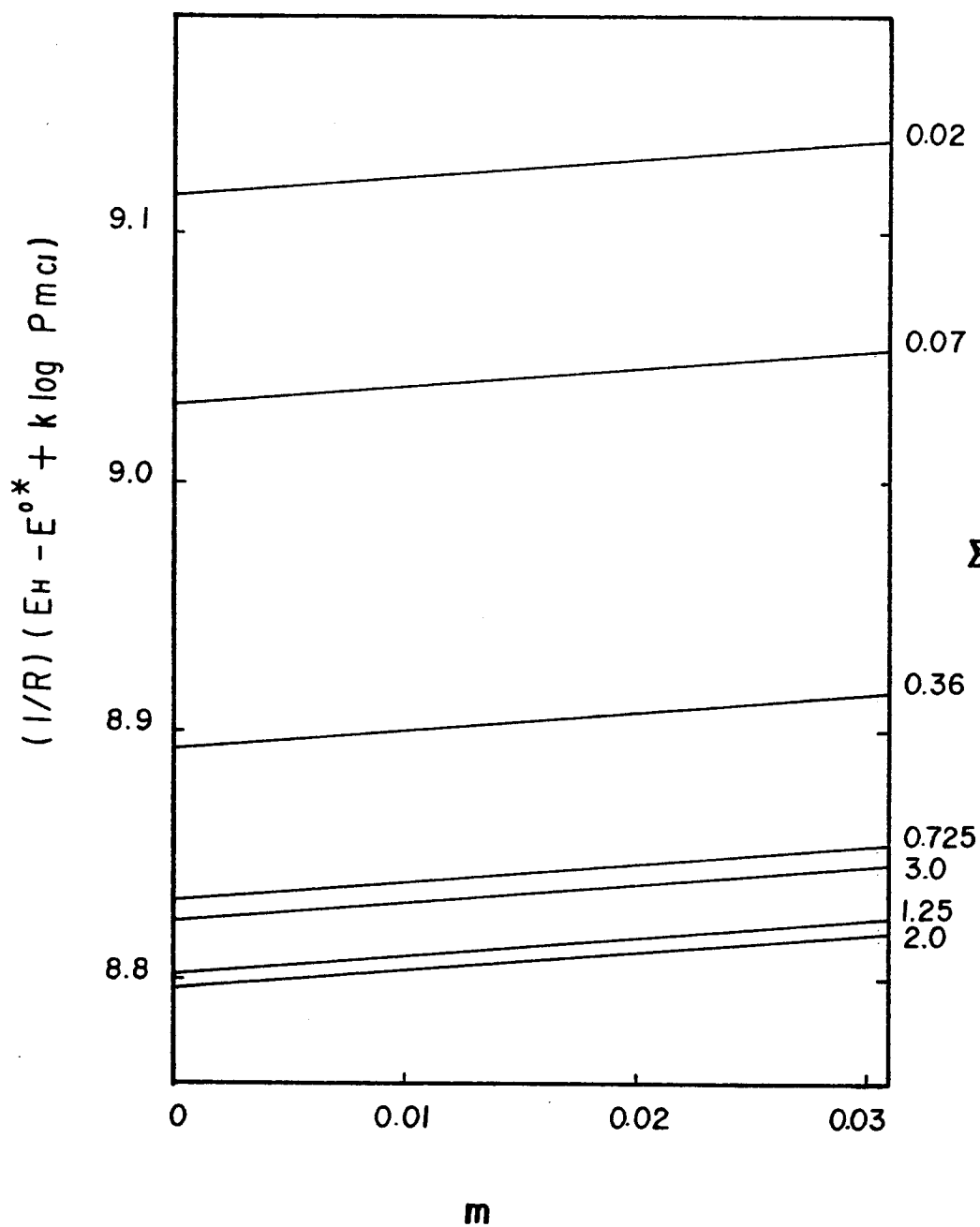


Fig. 2 Suavizado del parametro a

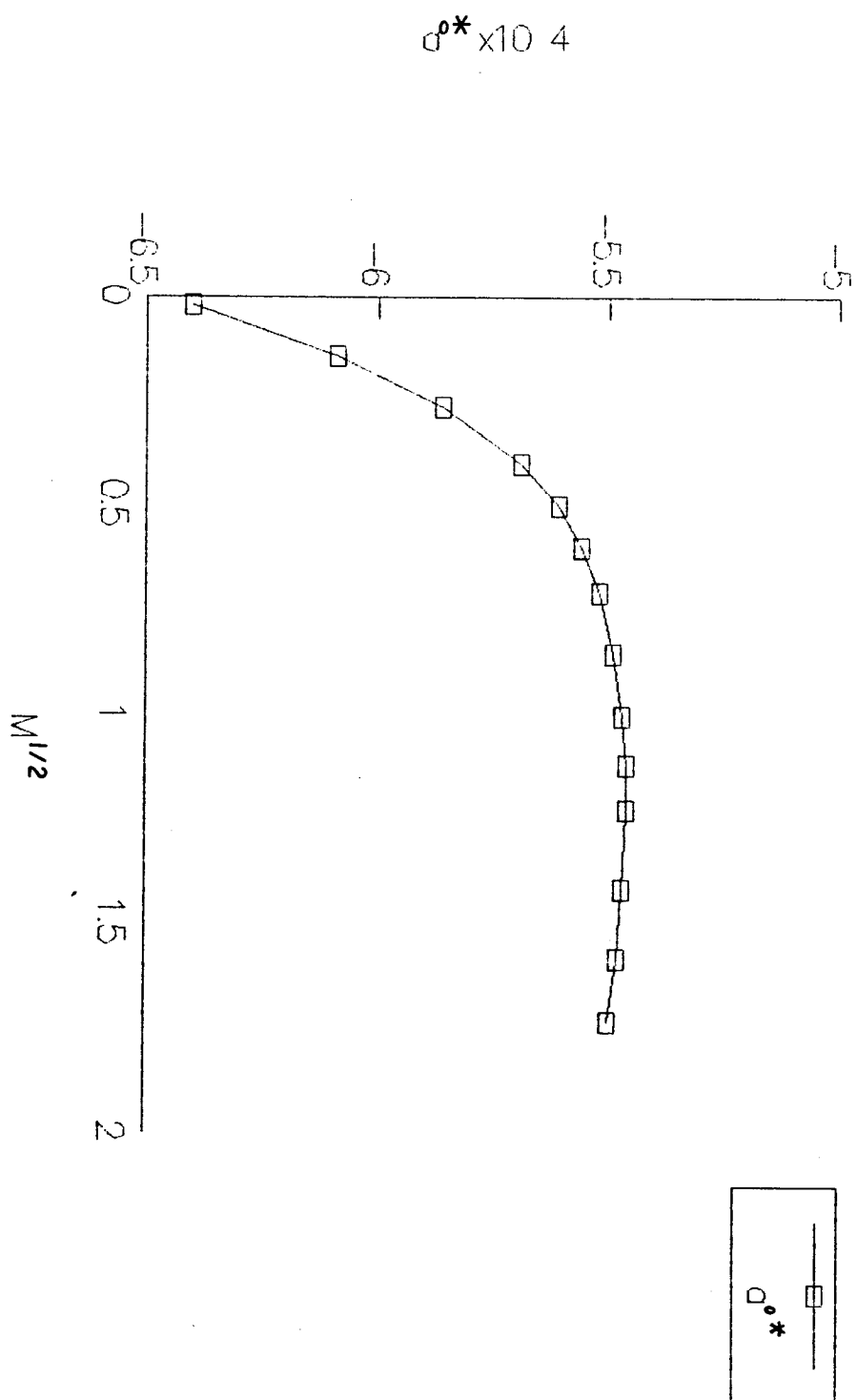


Fig. 2 Suavizado del parametro  $b$

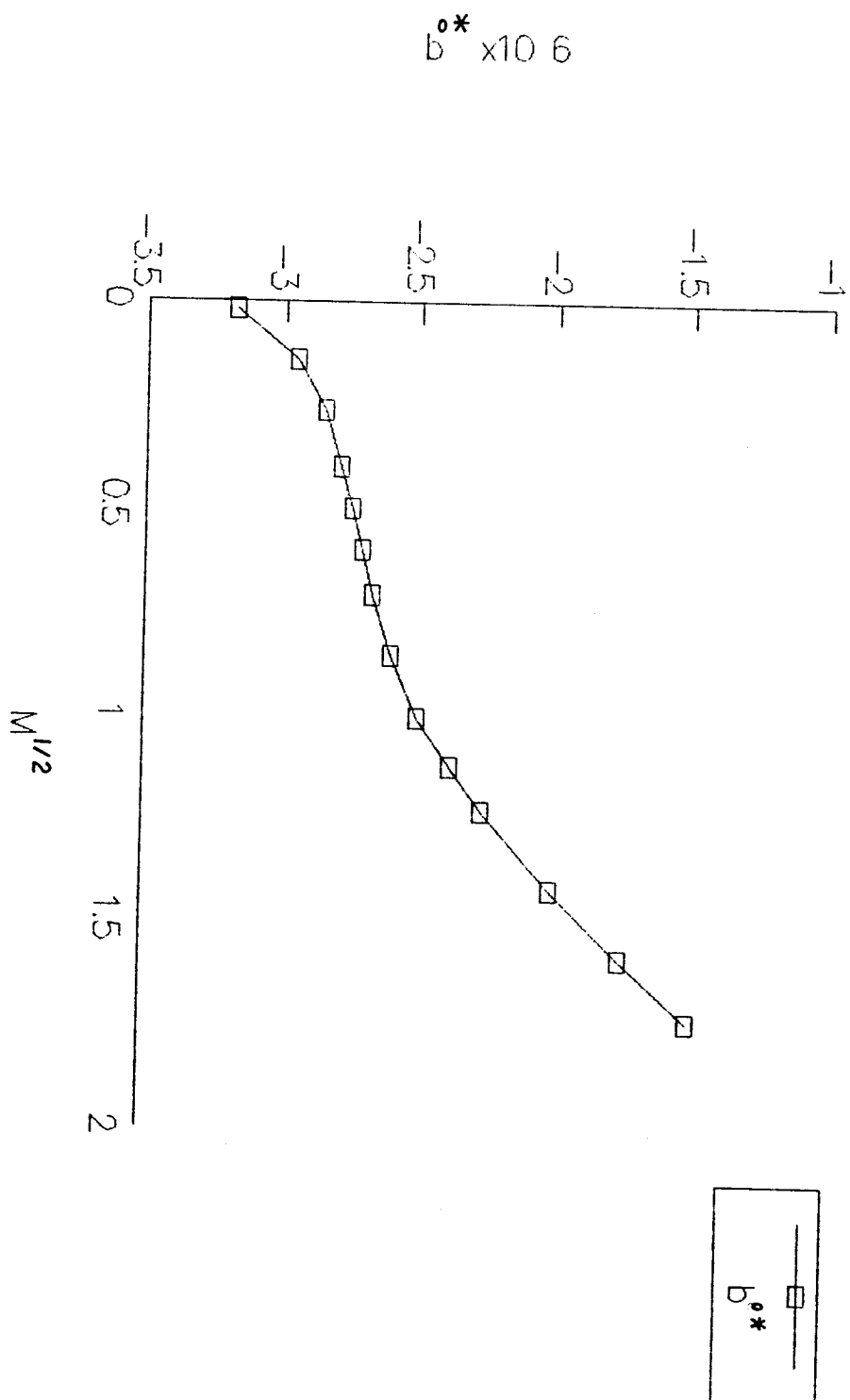


Fig. 2 Suavizado de los parametros a,b

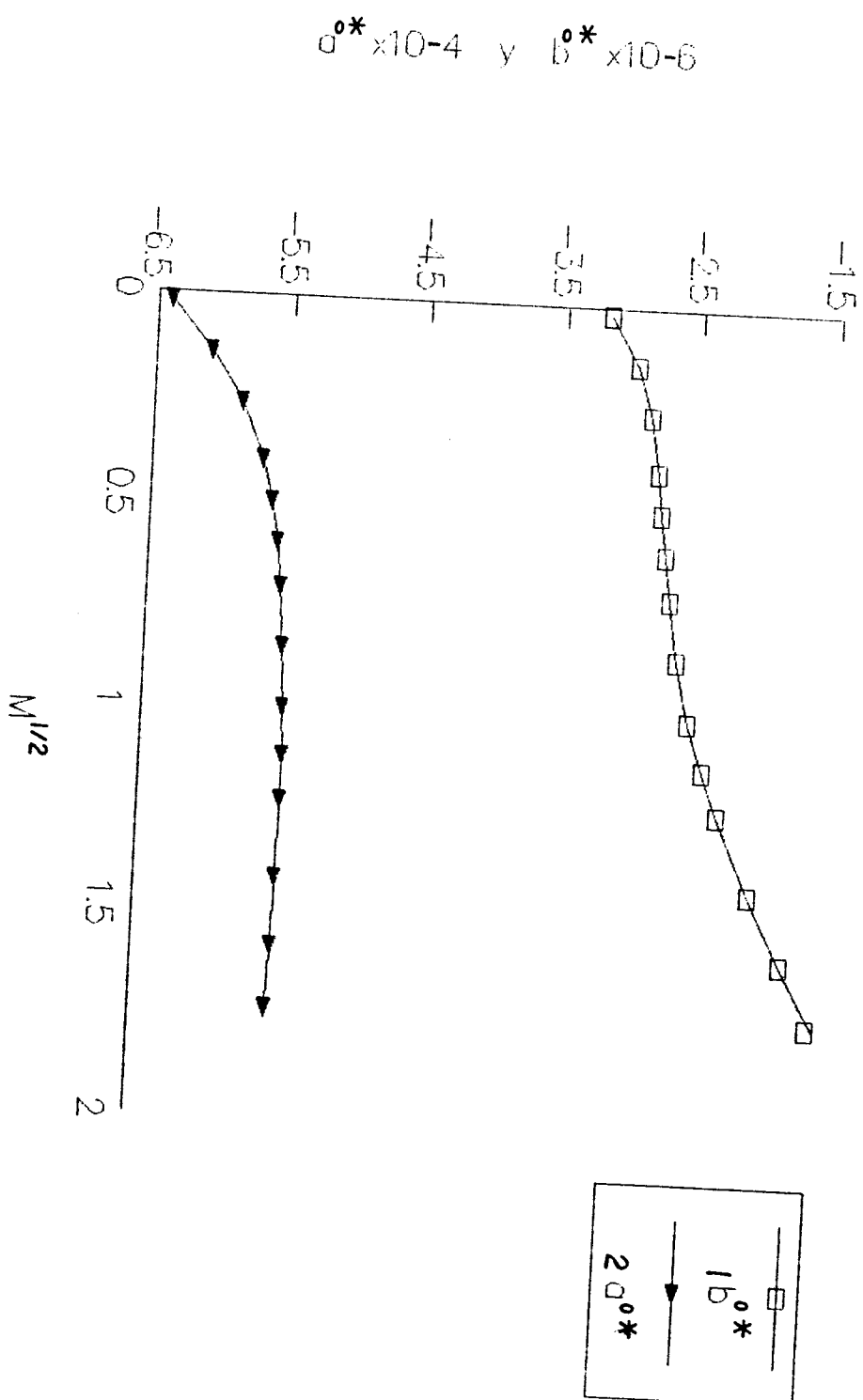


Fig. 3 Evaluación de  $-\log K^*$  para  $M=0.725$  a varias temperaturas.

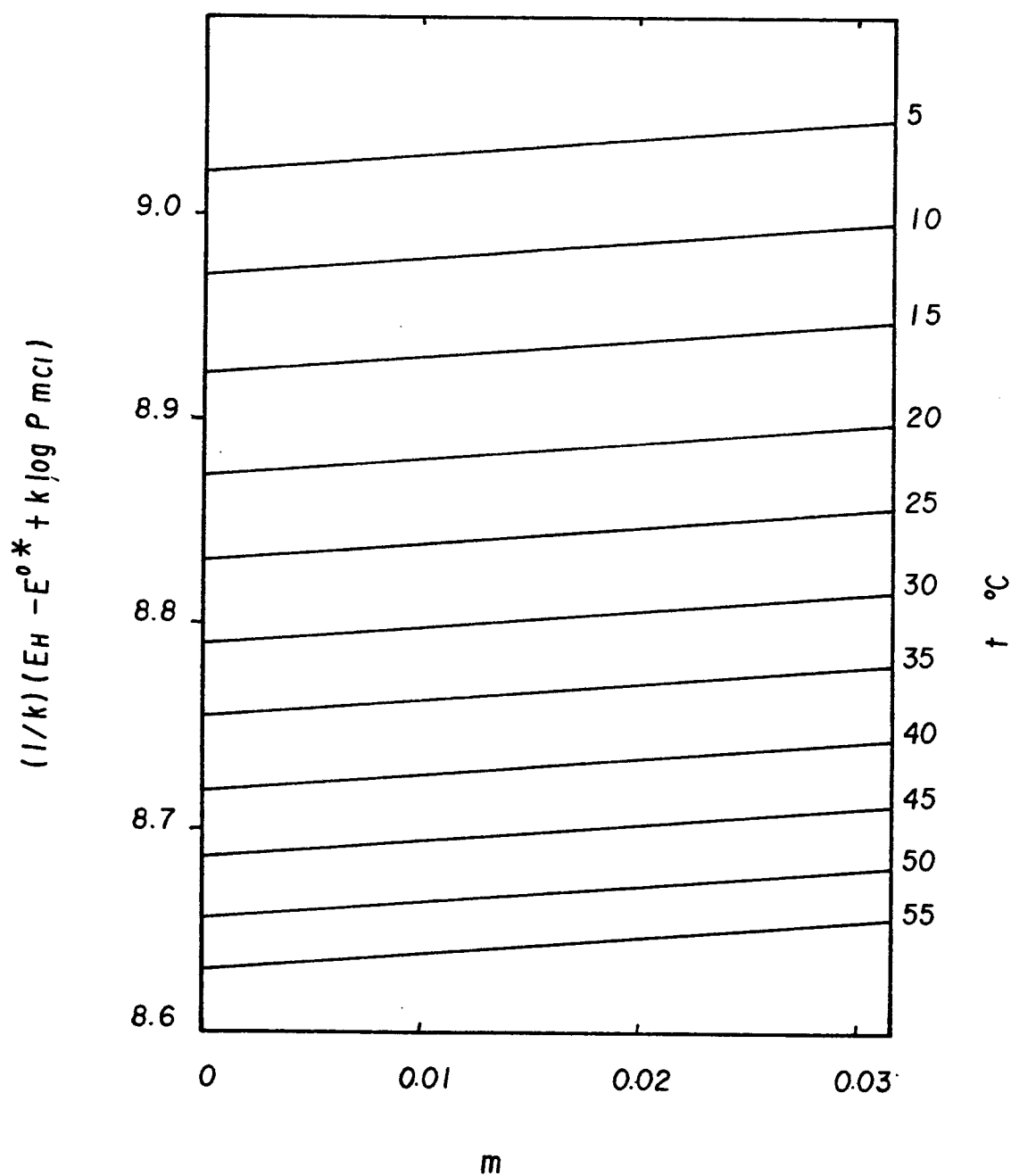


Fig. 4  $-\log K_{HA}^*$  vs  $I^{1/2}$   
en soluciones de NaCl

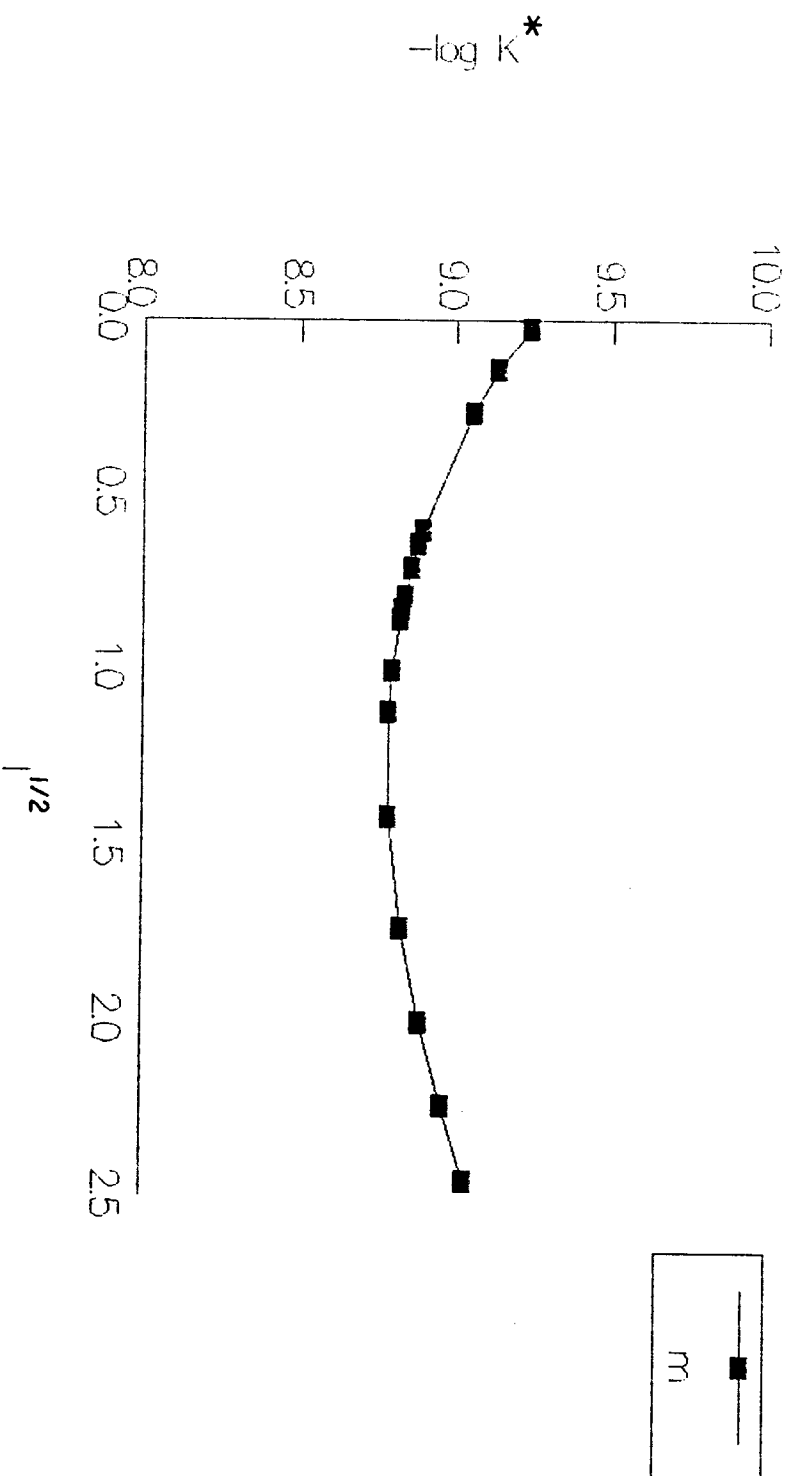


Fig. 5  $-\log K_{HA}^*$  vs  $I^{1/2}$  en soluciones  
de NaCaCl y NaMgCl

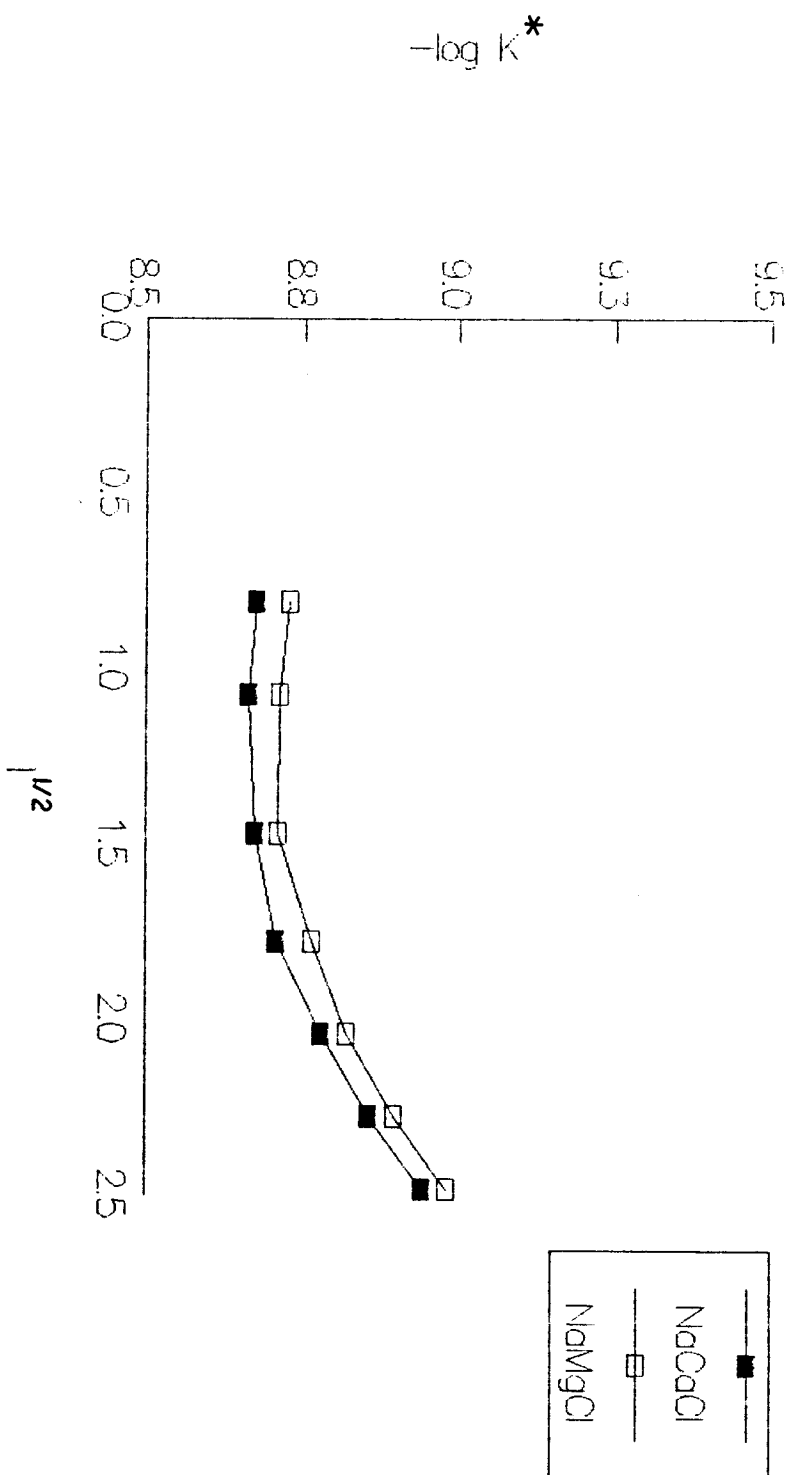




Fig.6 Función del coeficiente de actividad del ácido bórico.

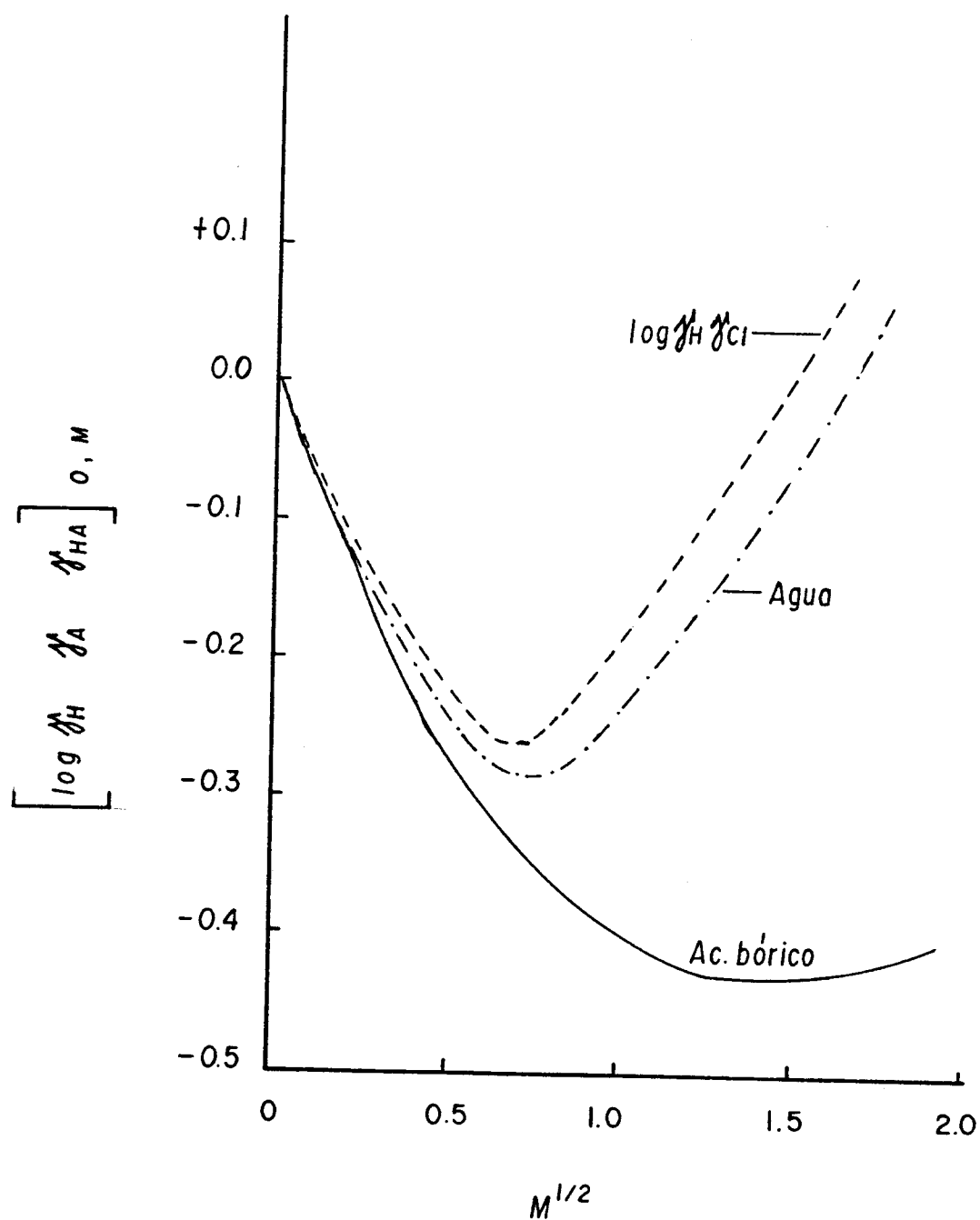


Fig. 7  $\Delta H^{0*}$  para la ionización  
del ac. Borico a 5, 25 y 55 °C

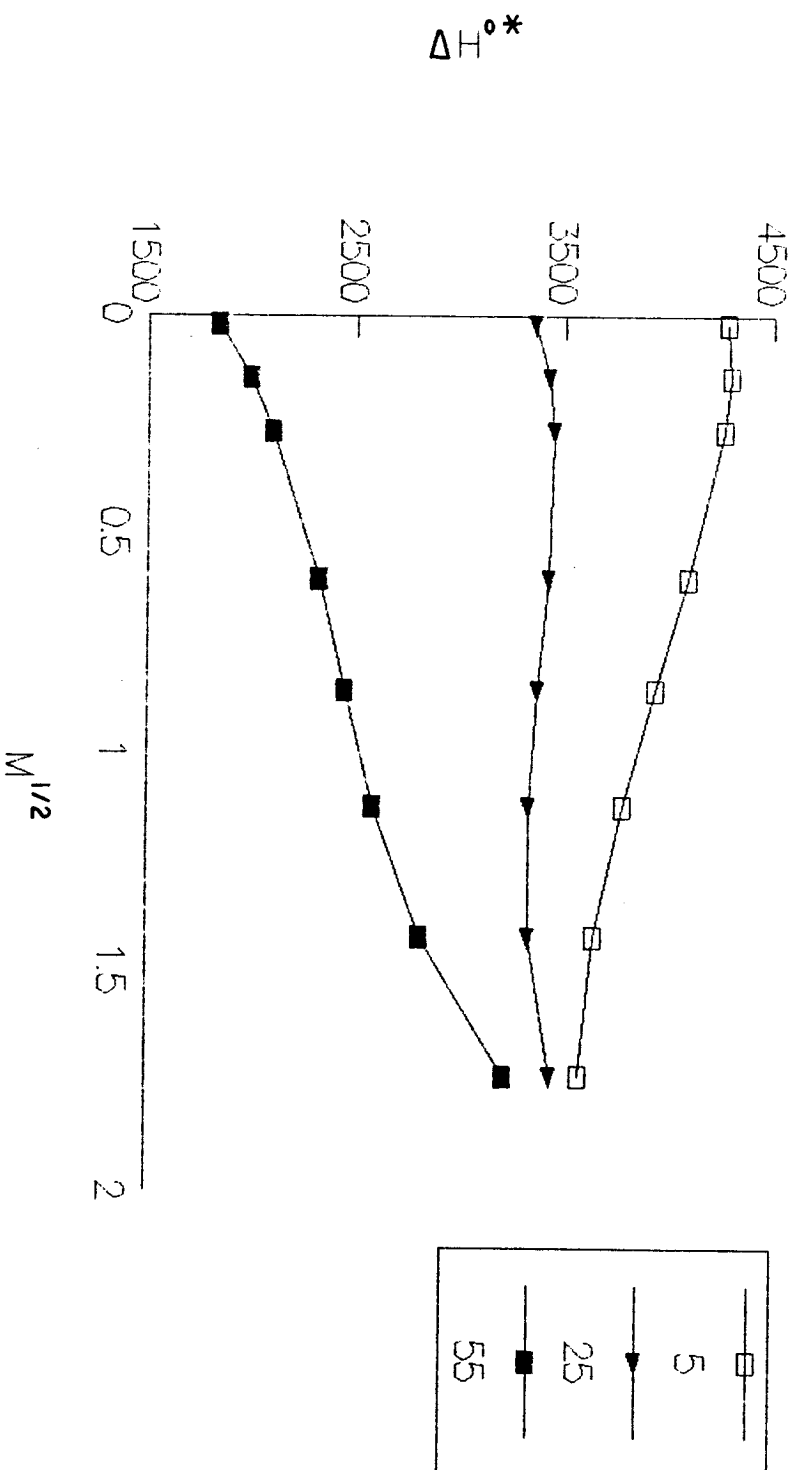


Fig. 8 - $\Delta C_p^{o*}$  para la ionización  
del ac. Borico a 5, 25 y 55 °C

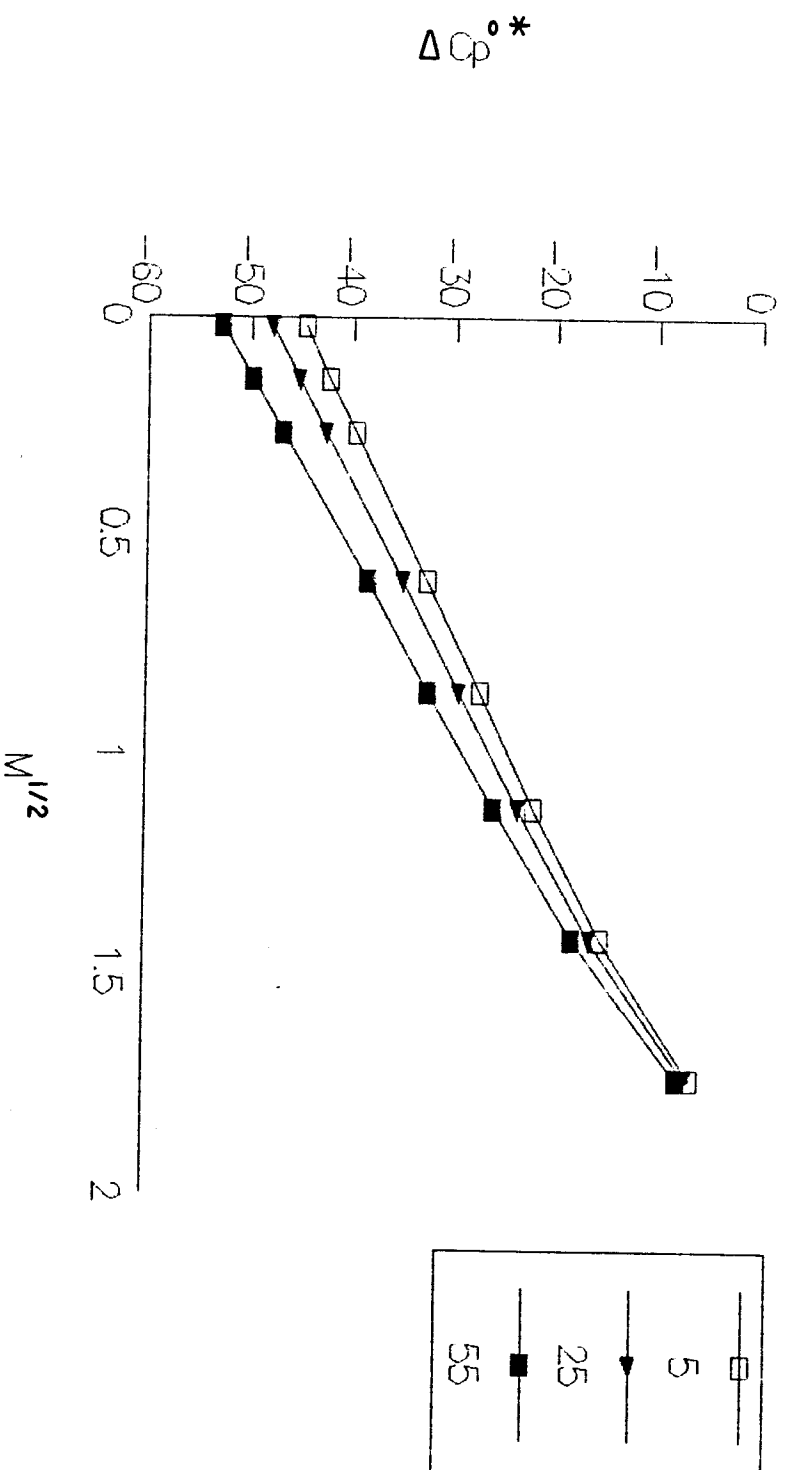


Fig. 9  $-\Delta S^{o*}$  para la ionizacion  
del ac. Borico a 5, 25 y 55 °C

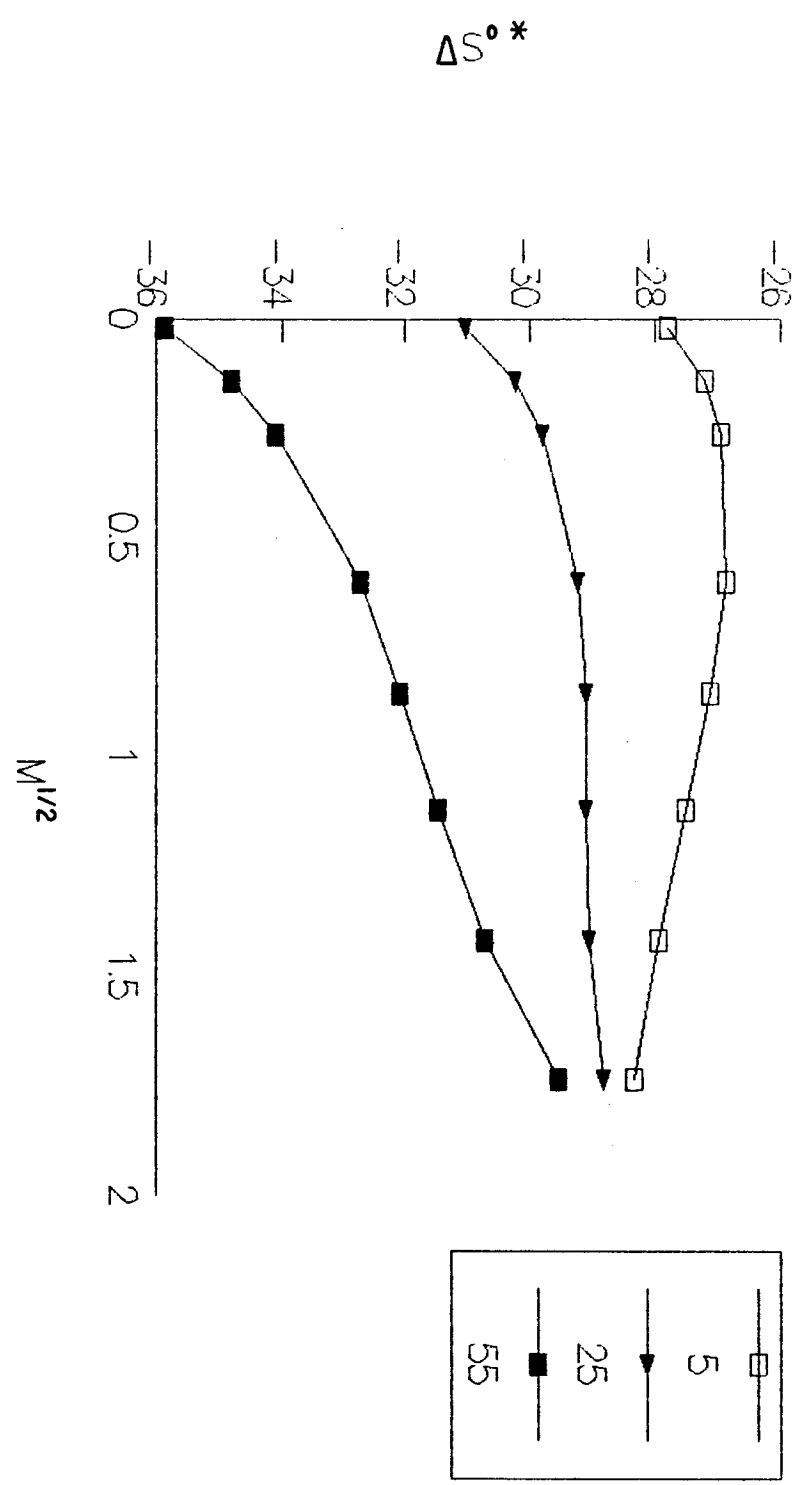
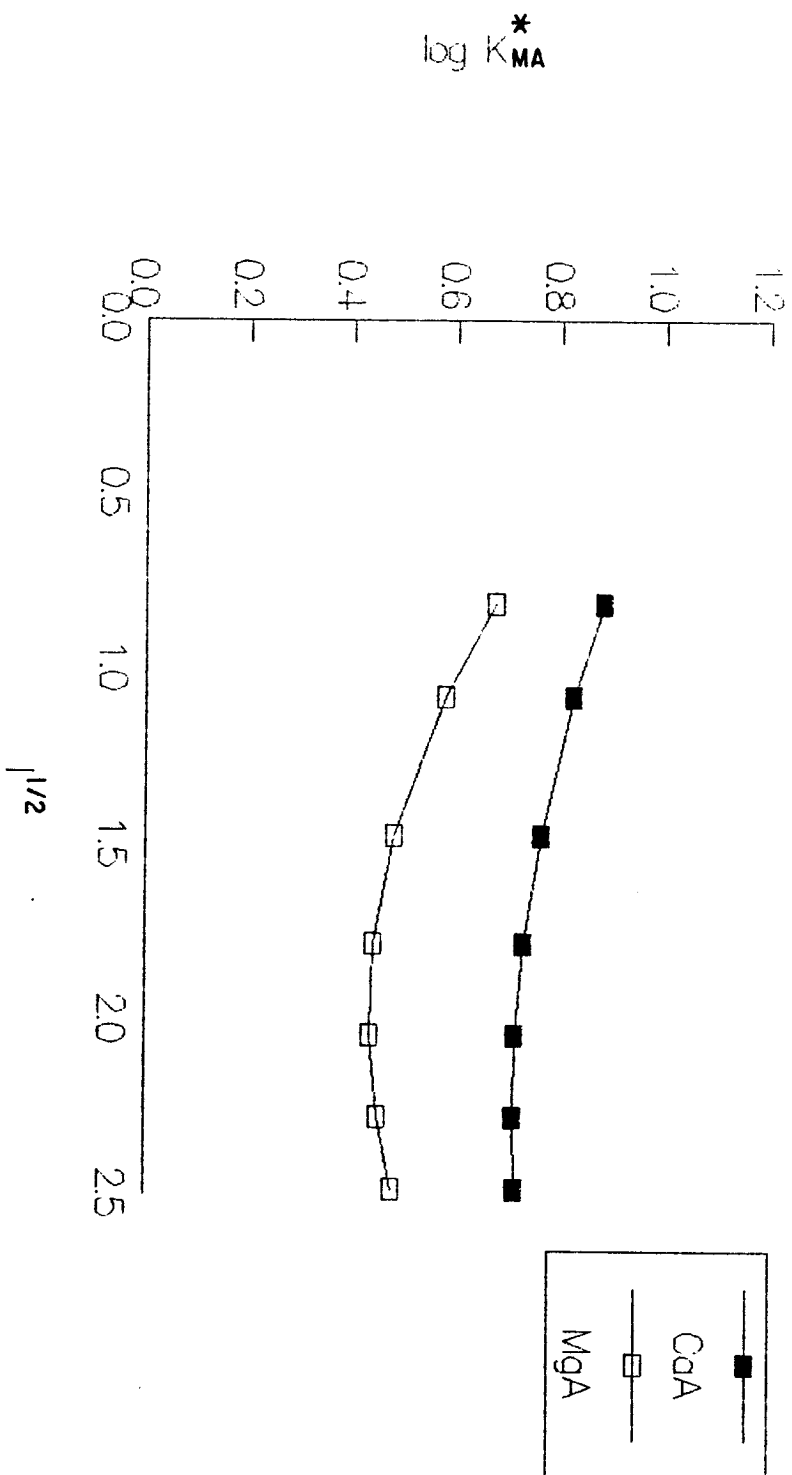


Fig. 10 Constantes de par iónico para

CaA y MgA



## 7.- Bibliografía

- 1.- Garrels, R.M. and Thompson, M.E. A chemical model for seawater at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci. 260, (1962), 57-66.
- 2.- Dyrssen, D. and Hansson, I. Ionic medium effects in seawater a comparison of acidity constants of carbonic acid and boric acid in sodium chloride and synthetic seawater. Mar. Chem. 1, (1973), 137-149.
- 3.- Reardon, E.J. Dissociation constants for alkali earth and sodium borate ion pairs from 10 to 50 °C. Chem. Geol. 18, (1976), 309-325.
- 4.- Stumm, W. and Morgan, J.J. Aquatic Chemistry. Ed. Wiley-Interscience 1970.
- 5.- Garrels, R.M. Science (N.Y.) 148, (1965), 69
- 6.- Dyrssen, D. and Gundersson, K. Mar. Chem. (1974).
- 7.- Richards, F.A., Cline, J.D., Broenkow, W.W. and Atkinson, L.P. Limnol. Oceanogr. 10, (1965), R185-R201.
- 8.- Ben-Yaakov, S. Limnol. Oceanogr. 18, (1973), 86.
- 9.- Harned, H.S. and Owen, B.B. J. Am. Chem. Soc. 52, (1930), 5079.

- 10.- Harned, H.S. and Hickey, F.C. J. Am. Chem. Soc. 59, (1973), 1284.
- 11.- Owen, B.B. and Brinkley, Jr. S.R. Chem. Rev. 29, (1941), 461.
- 12.- Hershey, J.P., Fernandez, M., Milne, P.J. and Millero, F.J. The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl y Na-Mg-Cl solutions at 25 °C. Geochim. et Cosmochim. Acta 50, (1986), 143-148.
- 13.- Helgeson, H.C., Brown, T.H., Nigrini, A. and Jones, T.A. Calculations of mass transfer in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. Geochim. et Cosmochim. Acta 34, (1970), 569-592.
- 14.- Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes 1: Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77, (1973), 268-277.
- 15.- Pitzer, K.S. and Mayorga, G. Thermodynamics of electrolytes II: Activity and Osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J. Phys. Chem. 77, (1973), 2300-2308.
- 16.- Pitzer, K.S. and Kim, J. Thermodynamics of electrolytes IV: Activity and Osmotic coefficients for mixed electrolytes. J. Amer. Chem. Soc. 96, (1974), 5701-5707.

17.- Guggenheim, E.A. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. Philos. Mag. 19, (1935), 588-643.

18.- Scatchard, G. The excess free energy and related properties of solutions containing electrolytes. J. Amer. Chem. Soc. 90, (1968), 3124-3127.

19.- Scatchard, G., Rush, R.M. and Johnson, J.S. Osmotic and Activity coefficients for binary mixtures of sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate and magnesium chloride in water at 25 °C III: Treatment with the ions as components. J. Phys. Chem. 74, (1970), 3786-3796.

20.- Owen, B.B. and Brinkley, Jr. S.R. J. Amer. Chem. Soc. 64, (1942), 2074.

21.- Owen, B.B. The dissociation constant of boric acid from 10 to 50°C. J. Amer. Chem. Soc. 56, (1934), 1695-1697.

22.- Harned, H.S. and Mannweiler, G.E. J. Amer. Chem. Soc. 55, (1933), 2194.

23.- Harned, H.S. and Robinson, R.A. Trans. Faraday Soc. 36, (1940), 473.



- 24.- Harned, H.S. and Embree, N.D. J. Amer. Chem. Soc. 56, (1934), 1050.
- 25.- Harned, H.S. and Embree, N.D. J. Amer. Chem. Soc. 57, (1935), 1669.
- 26.- Mayer, J.E. J. Chem. Phys. 18, (1959), 1426.
- 27.- Guggenheim, E.A. Applications of statistical mechanics Ed. Clarendon Press 1966.
- 28.- Whitfield, M. A Chemical model for the major electrolyte components of seawater based on Bronsted-Guggenheim hypothesis. Mar. Chem. 1, (1973), 251-266.
- 29.- Whitfield, M. An improved specific interaction model for seawater at 25°C and 1 atmosphere total pressure. Mar. Chem. 3, (1974), 197-213.
- 30.- Brosted, J.N. Studies on solubility IV: The principle of the specific interaction of ions. J. Amer. Chem. Soc. 44, (1922), 877-898.
- 31.- Friedman, H.L. Ionic solution theory. Ed. Interscience 1962.
- 32.- Ramanathan, P.S. and Friedman, H.L. J. Chem. Phys. 54, (1971), 1086.

- 33.- Friedman, H.L. Ionic Solution Theory . Ed. Interscience 1962.
- 34.- Owen, B.B. and King, E.J. The effect of sodium chloride upon the ionization of boric acid at various temperatures. J. Amer. Chem. Soc. 65, (1943), 1612-1620.
- 35.- Harvie, C.E. and Weare, J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25%. Geochim. et Cosmochim. Acta 44, (1980), 981-997.
- 36.- Millero, F.J. Use of models to determine ionic interactions in natural waters. Thalassia Jugoslav. 18, (1982), 253-291.
- 37.- Millero, F.J. The estimation of the  $pK^*_{HA}$  of acids in seawater using the Pitzer equations. Geochim. et Cosmochim. Acta 47, (1983), 2121-2129.
- 38.- Riley, J.P. and Skirrow, G. Chemical Oceanography. 2a ed. Academic Press 1975.
- 39.- Gast, J.A. and Thompson, T.G. Determination of the alkalinity and borate concentration of seawater. Analytical Chemistry 30, (1958), 1549-1551.
- 40.- Hood, D.W. and Noakes, J.E. Deep-Sea Res. 8, (1961), 121.

- 41.- William:, P.M. and Strack, P.M. Limnol. Oceanogr. II, (1966), 401.
- 42.- Kanamori, S. in The Ocean World. M. Uda Ed. Japan Society for the promotion of Science, Tokyo 1971.
- 43.- Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, part II. Analyst (London), 77, (1952), 661-671.
- 44.- Greenhalgh, R. and Riley, J.P Analyst 87, (1962), 970.
- 45.- Gasaway, J.D. Int. J. Limnol Oceanol. 1, (1967), 85.
- 46.- Charpiot, R. Cah. Oceanogr. 22, (1969), 773.
- 47.- Nicholson, R.A. Analyt. Chim. Acta 56, (1971), 147.
- 48.- Barnes, W.J. and Parker, C.A. Analyst 85, (1960), 828.
- 49.- Frederickson, A.F. and Reynolds, R.C. Oil Gas J. 58, (1960), 154.
- 50.- Millero, F.J. and Thurmond, V. The ionization of carbonic acid in Na-Mg-Cl solutions at 25°C. J. Solution Chem. 12, (1983), 401-412.

- 51.- Thurmond, V. and Millero, F.J. Ionization of carbonic acid in sodium chloride solutions at 25 °C. J. Solution Chem. II, (1982), 447-456.
- 52.- Hansson, I. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. Deep-Sea Res. 20, (1973), 461.
- 53.- Hollander, M. and Rieman, W. III. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, (1945), 602-603.
- 54.- Diehl, H. Chem. Revs. 21, (1937), 39-111.
- 55.- International Critical Tables McGraw-Hill Book Co., New York N.Y. 1928 Vol. III, p370.
- 56.- Byrne, R.H. and Kester, D.R. Inorganic speciation of boron in seawater. J. Mar. Res. 32, (1974), 119-127.
- 57.- Millero, F.J. and Schreiber, D.R. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. Amer. J. Sci. 282, (1982), 1508-1540.
- 58.- Pytkowicz, R.M. Use of apparent equilibrium constants in chemical oceanography, geochemistry and biochemistry. Geochem. J. 3, (1969), 181-184.

59.- Hershey, J.P. and Millero, F.J. The dependence of the acidity constants of silicic acid on NaCl concentration using Pitzer's equations. Mar. Chem. 18, (1986), 101-105.

60.- Felmy, A.R. Weare, J.H. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California. Geochim. et Cosmochim. Acta 50, (1986), 2771-2783.

61.- Sverdrup, H.U., Johnson, M.W. and Fleming, R.H. The Oceans. Ed. Prentice-Hall Inc. 1942.

62.- Krumgalz, B.S. Physicochemical study of Dead Sea waters, IV. Heat of mixing of Dead Sea and Mediterranean Sea waters. Mar. Chem. 19. (1986), 9-16.

63.- Livingstone, D.A. Data of geochemistry 6th Ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440G, 1963.

