

2016

Teoría - Trabajos Prácticos



1° Semestre

Cátedra de
Geoquímica

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 1

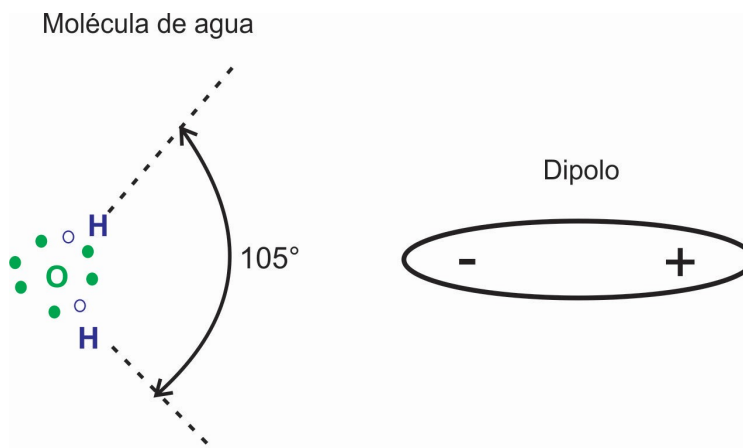
Equilibrio en Sistemas Homogéneos

El Agua

Las reacciones que se estudiarán en las bolillas III y IV tendrán lugar en medio acuoso, por lo tanto es necesario conocer las características de este compuesto. Por otra parte, y desde el punto de vista geológico, el agua es el principal componente en los ciclos geoquímicos exógenos que ocurren en la corteza terrestre. Participa en los procesos de meteorización y erosión; y la formación de rocas sedimentarias se produce principalmente en medios acuosos, sea por precipitación química o depositación física. En los procesos ígneos y metamórficos también desempeña un rol importante, aunque no en la dimensión del que tiene en los procesos sedimentarios.

Estructura y características de la molécula de agua

El agua (H_2O) es un compuesto con propiedades muy particulares que está formado por átomos livianos, agrupados en moléculas simples. Los átomos de H se ligan al O compartiendo electrones de manera que se complete la última órbita, con 8 electrones para el O y 2 electrones para el H, formando así un ángulo de casi 105° , pero en el O quedan aún dos pares de electrones libres. Esto da a la molécula de agua una distribución asimétrica de sus cargas positiva y negativa, convirtiéndola en un dipolo, las moléculas con estas características se denominan moléculas polares.



Como medida del valor de este dipolo tenemos el **momento dipolar**:

$$m = q \cdot d$$

que es el producto de la distancia (d) que separa dos cargas de igual magnitud y de signo opuesto, por la magnitud de dicha carga (q). El momento dipolar se expresa en unidades de Debye (1 debye = 10^{-18} u.e.s. x cm).

Esta estructura dipolar hace que las moléculas de agua se atraigan entre sí. La atracción mínima se ejerce al estado de vapor, a altas temperaturas y bajas presiones, donde las moléculas estarán más dispersas. A medida que baja la temperatura y/o asciende la presión comienzan a influir las fuerzas de Van der Waals, a las que se suman las de atracción de los dipolos.

En el estado sólido (hielo) las moléculas están dispuestas, como en todo cristal, en un retículo cristalino. En ese estado vemos que **cada molécula de agua está unida a otras cuatro por uniones** denominadas **puentes de hidrógeno**, que son mucho más fuertes que las uniones residuales de Van der Waals. Esta estructura deja grandes espacios vacíos (por ejemplo 1 g de hielo puede ser compactado en un volumen de 0,5 ml, en lugar de 1 ml para el agua líquida), lo que hace que **el hielo tenga baja densidad**. La máxima densidad del agua se da a los 4°C y es igual a 1 g/cm³ ó 1g/ml, de manera que éste flota sobre el agua.

Cuando el hielo comienza a fundir, la estructura cristalina comienza a colapsar, dando un líquido de mayor densidad, después de los 4°C, y a medida que aumenta la T, la densidad decrece por el aumento de la agitación térmica de las moléculas. Sin embargo **los puentes de H subsisten aun a los 100°C** y la existencia de estas uniones es lo que explica los **puntos de fusión y ebullición anormalmente altos** que presenta el agua, pues para romperlos es necesaria una energía mayor que la requerida para destruir las uniones de Van der Waals.

Difiere considerablemente de otros líquidos de composición y peso molecular semejantes; si se lo compara con el NH₃ o con el HF, que incluyen elementos contiguos al O en la Tabla Periódica, o con los hidruros de su mismo grupo (H₂S; H₂Se y H₂Te) se podría esperar un punto de ebullición de (-) 110°C a la presión de 1 atmósfera, en cambio éste es de 100°C. Este valor, junto con su punto de fusión (0°C a esa presión), fueron utilizados para establecer la escala centígrada (justamente la temperatura de los cambios de estado para el agua). Además su **calor de vaporización** (energía requerida para vaporizar un gramo de sustancia a la temperatura de su punto de ebullición y a una atmósfera de presión), es también muy grande. Su **calor específico** (cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un gramo de sustancia) es también muy alto, lo que lo convierte en un muy conveniente regulador térmico. Si comparamos los momentos dipolares para el O, el N y el F, cada uno en sus respectivos enlaces con el H, tenemos que: $m_{\text{NH}_3} = 1,30$; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84$; $m_{\text{HF}} = 1,91$.

Constante dieléctrica

De acuerdo con la Ley de Coulomb:

$$F = \frac{1}{D} \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

donde: **F** = fuerza de atracción o repulsión.

D = constante dieléctrica, característica de cada medio.

q = valor de las cargas eléctricas

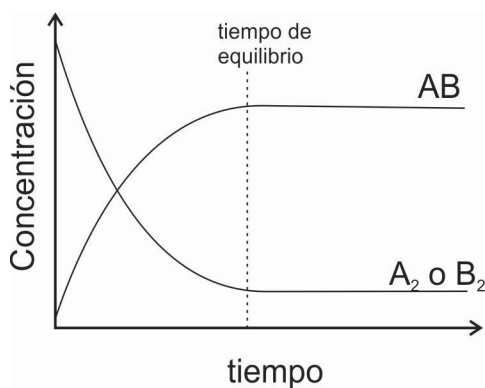
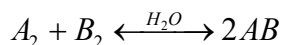
d = distancia que separa dichas cargas.

Para el vacío $D = 1$, para el aire $D = 1,0006$ y **para el agua $D \sim 80$** , es decir que la fuerza entre cargas es 80 veces menor que en el aire, o sea que los iones disueltos en el agua pueden existir con gran libertad, lo que explica su capacidad como solvente.

La alta D del agua mantiene alejados a los iones disueltos en ella y el m hace que las moléculas polares disueltas tiendan a unirse a las del agua (solvatación), lo que la convierte en un solvente muy importante para sustancias de carácter iónico.

El m del agua no es excepcionalmente alto (el del HF es mayor), aunque sí lo es la D, pero se debe considerar que m es propiedad de una sola molécula diatómica (o sea de cada enlace), mientras que D lo es de una asociación de moléculas, este valor de D viene explicado por la existencia de los puentes de H, que unen a una gran cantidad de moléculas, originando así un m total mucho mayor que el correspondiente a una sola molécula y esto lleva a la alta D.

Equilibrio químico



$$K_e = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

Donde la K_e es función sólo de la temperatura.

Los valores de las constantes de equilibrio no tienen unidades asociadas, a pesar que las concentraciones (para soluciones acuosas) y presiones (para gases) que se introducen tienen unidades en molaridad y atmósfera respectivamente. Esto es porque los valores que se introducen en la expresión matemática son proporciones de concentración molar respecto de una de referencia (M ref). O en el caso de gases, presión respecto a una expresión de referencia (P ref). La concentración de referencia para aquellas expresadas en moles/litro es igual a 1 M; y para gases la presión de referencia, en el caso de presiones parciales en atmósferas, será la de 1 atmósfera. Entonces, si sustituimos presiones parciales divididas por la presión de referencia, se eliminan las unidades de atmósferas y la K_e quedará adimensional. Lo mismo será para equilibrios en sistemas acuosos. Como consecuencia de ello cada concentración se hace adimensional y así es posible emplear presiones parciales y concentraciones molares en una misma expresión de una constante de equilibrio de una determinada reacción química.

Velocidad de una reacción química

En el equilibrio las concentraciones de todos los iones permanecen constantes debido a que las velocidades de las reacciones opuestas son iguales. La velocidad está dada por el **cambio de concentración en la unidad de tiempo** y la velocidad de las reacciones es estudiada por la Cinética química

Velocidad hacia la derecha $v_d = K_d [A_2][B_2]$

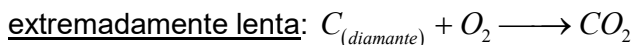
Velocidad hacia la izquierda $v_i = K_i [AB]^2$

En el equilibrio $v_d = v_i$

$$K_d [A_2][B_2] = K_i [AB]^2$$

$$\frac{K_d}{K_i} = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = K_e$$

Hay reacciones infinitamente rápidas y otras infinitamente lentas por ejemplo:



Entre ambos extremos hay una gran cantidad de reacciones con velocidades mensurables.

Los **factores que afectan la velocidad de reacción** son:

- 1) presencia de catalizadores (positivos o negativos)
- 2) temperatura
- 3) concentración de las especies que reaccionan
- 4) naturaleza de los reactivos

Estos factores afectan fundamentalmente las velocidades de las moléculas y por ende el número de choques efectivos posibles.

Leyes

Ley de acción de masas (de Guldberg y Waage- 1864)

“La velocidad de una reacción química es directamente proporcional a las concentraciones de las masas activas (actividades) de los reactivos, cada una de ellas elevada a un exponente numéricamente igual al coeficiente que afecta a la especie química, iónica o molecular, en la ecuación química balanceada de la reacción”.

Ley del equilibrio químico

“Para una reacción química reversible en estado de equilibrio el producto de las concentraciones activas (o actividades) de los productos de reacción, dividido por el producto de las concentraciones activas (o actividades) de los reactivos, cada una de ellas elevada a una potencia numéricamente igual a los coeficientes que

afectan a cada especie química, iónica o molecular, en la ecuación balanceada de la reacción es una constante a temperatura constante”.

Conceptos de fugacidad y actividad

En estas ecuaciones se utilizan generalmente valores de presiones parciales (pp) para los gases y de concentración para sustancias solubles, que son datos obtenidos experimentalmente. Esto da solo una aproximación, pues los valores a utilizar deben ser los **de fugacidad para gases y actividad para soluciones**.

La **fugacidad (f)** de un gas puede ser considerada como **su presión parcial corregida por su desviación del comportamiento de un gas ideal**. La **relación entre f y pp se hace cercana a 1 cuando la pp tiende a 0** (pp→0). A presión de 1 atmósfera la diferencia entre presión parcial y fugacidad es prácticamente nula, por lo tanto **para cálculos geoquímicos en medios supergénicos se pueden utilizar los valores de presiones parciales**.

La fugacidad también es **aplicable al vapor que está en equilibrio con líquidos y sólidos**, así se la puede representar como la presión de vapor de una sustancia cuyo vapor se comporta como un gas ideal.

Más comúnmente **las concentraciones corregidas de líquidos o de sólidos en solución** se expresan en términos de **actividad (a)**, siendo ésta una relación de fugacidades:

$$a = \frac{f}{f^{\circ}}$$

lo que da como resultado un número adimensional, siendo f° la fugacidad estándar, tomada para el líquido o el sólido puro a $P = 1\text{atm}$ y a una T definida. En el caso de los gases puros en condiciones estándar y a presiones bajas o presiones parciales corregidas $a = pp$.

Para solventes, como por ejemplo el agua, la actividad será:

$$a = \frac{f_{H_2O}}{f^{\circ}_{H_2O}}$$

siendo f° el valor para el agua pura. A presiones moderadas f_{H_2O} será aproximadamente igual a la presión parcial del agua y así

$$a = \frac{p_{H_2O}}{p^\circ_{H_2O}}$$

Para electrolitos disueltos en agua será:

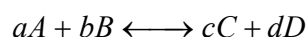
$$a = \frac{P_{\text{de vapor del electrolito}}}{p^\circ_{H_2O}}$$

La **actividad tiende a ser igual a la concentración analítica**, expresada en **molalidad** ([m] = [moles de soluto/kg de solvente]) **cuando ésta tiende a cero** ($m \rightarrow 0$), o sea cuando una solución es diluida. La diferencia entre actividad y concentración da una medida de la desviación respecto del comportamiento ideal. En general:

$$a = \gamma \cdot m$$

siendo γ = coeficiente de actividad.

Si $\gamma = 1$, $a = m$, así en soluciones ideales γ es 1, y es una función compleja de la T, la pp y la concentración de todas las sustancias presentes en la solución. Así, si



$$K_e = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

en realidad será:

$$K_e = \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b}$$

ó

$$K_e = \frac{[m_C \gamma_C]^c [m_D \gamma_D]^d}{[m_A \gamma_A]^a [m_B \gamma_B]^b}$$

El coeficiente de actividad γ está ligado a la **fuerza iónica** de la solución según:

$$I = 1/2 \sum c_i Z_i^2$$

siendo **I** = fuerza iónica.

c_i= concentración de cada ión presente en la solución.

Z_i= carga eléctrica de cada ión.

La **I** está ligada al γ por la siguiente ecuación (Ley de Debye-Hückel, 1923), siempre y cuando la fuerza iónica (**I**) sea < 0,005 mol/kg:

$$\log \gamma = -A(Z_i)^2 (I)^{1/2}$$

en donde **A** es una constante que depende de la **T** y de la constante dieléctrica (**D**) del solvente (por lo tanto depende del medio); para una muestra de agua con una densidad de 1 g/cm³, y a 25°C; **A** es igual a 0,51.

Si la fuerza iónica es < 0,1 mol/kg:

$$\log \gamma_i = \frac{-A(Z_i)^2 (I)^{1/2}}{1 + B a_i (I)^{1/2}}$$

Esta fórmula es válida para valores de **I** < 0.1, pero cuando **I** es > 0.1 entonces la fórmula se amplía a:

$$\log \gamma_i = \frac{-A(Z_i)^2 (I)^{1/2}}{1 + B a_i (I)^{1/2}} + bI$$

Donde:

γ_i = coeficiente de actividad del ión *i*

Z_i = carga eléctrica del ión

A, B = constantes que dependen de la temperatura y que están tabuladas (Tabla 1).

a,b = constante que depende de cada ion (hidratado (radio y carga), (ver Tabla 1)

I = fuerza iónica de la disolución

T °C	A	B	ión	a_i (Å)	b_i (Å)
10	0.4975	0.3262	Ca ⁺²	4.86	0.15
12	0.4989	0.3265	Mg ⁺²	5.46	0.22
14	0.5004	0.3268	Na ⁺	4.32	0.06
16	0.5019	0.3272	Cl ⁻ , K ⁺	3.71	0.001
18	0.5034	0.3275	HCO ₃ ⁻	5.4	0
20	0.5050	0.3279	SO ₄ ⁻²	5.31	-0.07
22	0.5066	0.3283	Sr ⁺² , Ba ⁺²	5.48	0.11
24	0.5083	0.3287	Fe ⁺²	5.08	0.16
26	0.5100	0.3291	H ⁺	4.78	0.24

Tabla 1: valores de A, B, b y a para distintos iones y T °C.

Si la temperatura del sistema en estudio fuese superior a los 26 °C entonces se deberán calcular A y B a partir de las siguientes ecuaciones empíricas:

$$A = \frac{1,82483 \cdot 10^6 \cdot d^{1/2}}{(\varepsilon \cdot T_k)^{3/2}}$$

$$B = \frac{1,82483 \cdot 10^6 \cdot d^{1/2}}{(\varepsilon \cdot T_k)^{3/2}}$$

$$d = 1 - \frac{(T_c - 3,9863)^2 (T_c + 288,9414)}{508929,2 (T_c + 68,12963)} + 0,011445 e^{-374,3/T_c}$$

$$\varepsilon = 2727,586 + 0,6224107 T_K - 466,9151 \ln(T_K) - \frac{52000,87}{T_K}$$

Donde: d = densidad (para T entre 0 y 100°C)

ε = constante dieléctrica (para T entre 0 y 100°C)

T_c = temperatura en ° Celsius

T_K = temperatura en Kelvin

Ejemplo: Cálculo de I para un agua natural

<u>ión</u>	<u>ppm</u>	<u>molalidad</u>
Na ⁺	2187	0,0951
Ca ⁺²	39	0,00097
Mg ⁺²	57	0,0023
SO ₄ ⁻²	232	0,00242
Cl ⁻	1680	0,0474
CO ₃ ⁻²	84	0,014
HCO ₃ ⁻	2850	0,0467

Nota: considerando la densidad del solvente igual a 1g/cm³, m = ppm.10⁻³/PM

$$I = 1/2 \sum c_i Z_i^2$$

$$I = 1/2 [(0,0951 \times 1^2) + (0,00097 \times 2^2) + (0,0023 \times 2^2) + (0,00242 \times 2^2) + (0,0474 \times 1^2) + (0,014 \times 2^2) + (0,0467 \times 1^2)]$$

$$I = 1/2 [0,0951 + (3,88 \times 10^{-3}) + (9,2 \times 10^{-3}) + (9,68 \times 10^{-3}) + 0,0474 + 0,056 + 0,0467]$$

$$I = 1/2 0,26796 = \mathbf{0,134}$$

Con este valor de I podemos obtener el valor de γ , y así calcular la actividad de cualquiera de los iones presentes.

Cálculo de la actividad del ión Na⁺

$$\log \gamma_i = \frac{-A(Z_i)^2(I)^{1/2}}{1 + Ba_i(I)^{1/2}} + bI$$

Si la temperatura del agua es de 18 °C:

$$\log \gamma = \frac{-0,5034 (1)^2}{1 + 0,3275 \times 4,0(0,134)^{1/2}} + (0,075 \times 0,134)$$

por lo tanto $\gamma = 0,768$

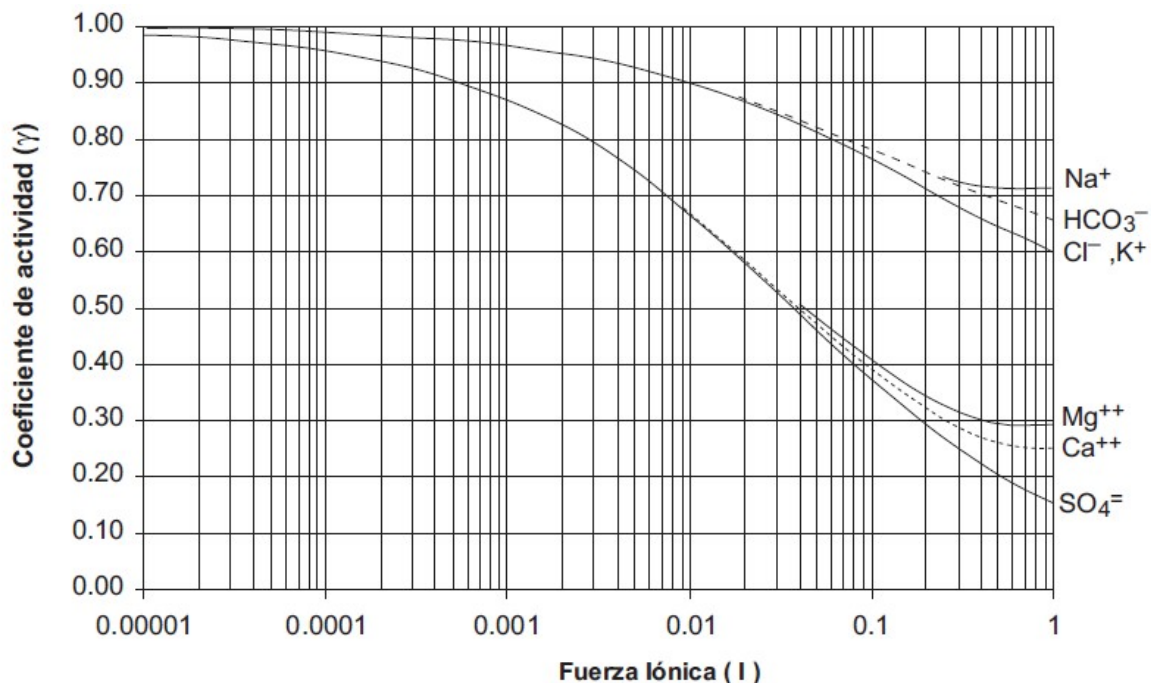
$$y \quad a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Na}^+}$$

$$a_{\text{Na}^+} = 0,768 \times 0,0951$$

$$a_{\text{Na}^+} = 0,073$$

Este será el valor de la concentración activa (actividad) del Na^+ presente en esa solución, o sea que la concentración que va a actuar efectivamente es un 51% de la concentración analítica.

En soluciones diluidas con valores de I inferiores a 0,001, la actividad puede considerarse igual a la concentración analítica. Esto puede observarse en el gráfico que muestra la variación del coeficiente de actividad en función de la fuerza iónica, donde a valores bajos de fuerza iónica el coeficiente de actividad es 1.



En la mayoría de los casos en los estudios efectuados en medios geológicos lo correcto es usar actividades.

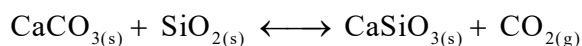
Principio de Le Chatelier

La ley del equilibrio químico es un caso particular de una ley más general conocida como **“Principio de Le Chatelier”**, que enuncia lo siguiente: ***“Cuando se aplica un esfuerzo a un sistema en equilibrio, la reacción se desplazará en el sentido de anular ese esfuerzo”***.

En una reacción química, el equilibrio se modificará por la variación de tres factores: presión, temperatura y concentración.

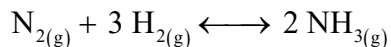
a) La **presión** es un factor importantísimo en los equilibrios que involucran sustancias gaseosas. Por ejemplo:

1-



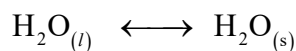
El aumento de P desplaza el equilibrio hacia la izquierda, es decir hacia la formación de reactivos, donde el volumen es menor.

2-



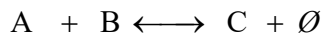
Un aumento de P desplaza el equilibrio hacia la derecha, donde el número de moles gaseosos es menor.

3-



el aumento de P desplaza el equilibrio hacia la izquierda, dado que la densidad del agua líquida es mayor que la del hielo.

b) **Temperatura:**



Es una reacción exotérmica, por lo tanto un aumento de T desplaza el equilibrio hacia la izquierda.



Es una reacción endotérmica, por lo tanto un aumento de T desplaza el equilibrio hacia la derecha.

En general **el cambio de T varía las velocidades de la reacción directa (v_1) e inversa (v_2) en distinta proporción, alterando así el valor de la constante de equilibrio.**

c) Concentración:

Ha sido visto al estudiar la ley del equilibrio químico. En general un aumento de la concentración de alguno de los reactivos desplaza el equilibrio hacia la derecha (formación de productos), e inversamente, un aumento en la concentración de alguno de los productos favorece la formación de reactivos.

Concepto de ácido y base

Según la **teoría de Arrhenius** un **ácido** es una sustancia capaz de **ceder protones** y una **base** es una sustancia capaz de **ceder oxhidrilos**.

De acuerdo con la **teoría de Brønsted-Lowry** un **ácido** es toda sustancia capaz de **ceder protones** y una **base** es toda sustancia capaz de **captarlos**. Así, por ejemplo, en el caso del HCl, el carácter ácido está dado por su capacidad de ceder el protón y su base conjugada será el anión Cl^- , capaz de captarlo.

De acuerdo con la **Teoría de Lewis** (1923) un **ácido** es una **sustancia capaz de captar electrones**, sin importar que ésta tenga protones para ceder o no los tenga, por lo tanto, es un concepto mucho más general, aplicable a muchas otras sustancias como los óxidos ácidos u oxácidos en general (de ahí su denominación), por ejemplo el SiO_2 que puede incorporar una molécula de H_2O a través de los 2 pares de electrones libres que ésta posee en su átomo de O y formar así el ácido silícico (H_2SiO_3) o el ácido ortosilícico (H_4SiO_4), con 2 moléculas de H_2O .

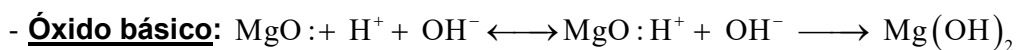
Según la Teoría de Lewis una **base** es toda sustancia capaz de **donar electrones**.

Esta definición es semejante a la de Brønsted y Lowry, pues al ceder un H^+ está aceptando el par electrónico, formando una unión covalente.

Así:

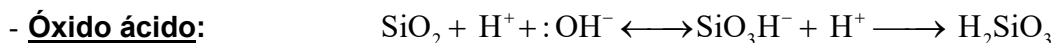
- **Óxidos básicos**: son los de los metales alcalinos y alcalino-térreos
- **Óxidos anfóteros**: los de Al; Ga; In; H; Be; Ge; Sn; Pb; As; Sb; Bi.
- **Óxidos ácidos**: los de C; N₂; Si; P; O; S; Se; Te; halógenos.

Ejemplos:

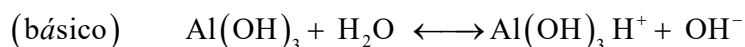
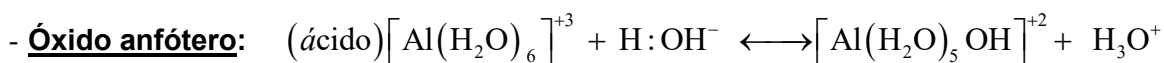


Dona un par de e- (acepta H^+)

(acepta el par electrónico)



($\text{SiO}_2 \text{HO}^-$)



Conceptos de pH y pOH

Es importante conocer la **concentración de protones** en un medio para determinar su acidez. La concentración de H^+ en solución se puede expresar en términos de la escala de pH. En ella los **valores de concentración** están expresados en términos de **potencias negativas en base 10**.

Sörensen (1909) introdujo los conceptos de **pH** y **pOH** que permiten trabajar con números pequeños, abarcando un amplio intervalo de concentraciones. Definió:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \log [\text{OH}^-]^{-1} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

También puede aplicarse a los valores de K_e , así:

$$pK_e = -\log K_e = \log K_e^{-1} = \log \frac{1}{K_e}$$

Equilibrios en sistemas homogéneos

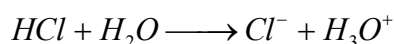
Los sistemas homogéneos están formados por **una única fase**, en el curso de los trabajos prácticos se verán soluciones acuosas; lo que significa que estarán constituidas por un disolvente (el agua) con especies iónicas (electrolitos) disueltas. Las especies disueltas son iones, poseen carga eléctrica y por lo tanto sus disoluciones son conductoras de la corriente eléctrica.

Según su comportamiento en solución los electrolitos se dividen en fuertes y débiles.

1) Electrolitos fuertes

Son los que están **totalmente disociados en solución**, de este tipo son las **sales verdaderas** (con pocas excepciones) **y los ácidos y bases fuertes**, como por ejemplo: NaCl; KCl; MgSO₄; HCl; HNO₃; HClO₄; H₂SO₄; NaOH; KOH; etc.

El HCl se disociará según:

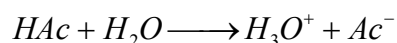


Si se establece la constante de equilibrio para esta ecuación, ésta carecerá de sentido dado que el denominador ([HCl]), por estar totalmente disociado, es igual a cero y, por lo tanto, el cociente infinito.

2) Electrolitos débiles

Son sustancias **poco disociadas en solución**, o sea que sólo parte de ellas está en forma iónica. Son los **ácidos y bases débiles**, como por ejemplo: HC₂O₂H₃ (HAc); HCN; HF; H₄SiO₄; H₂CO₃; NH₄OH; (CH₃)NH₂ (metilamina); C₅H₅N (piridina), etc. Éstos establecen reacciones de equilibrio y por lo tanto es posible aplicar la ley del equilibrio químico.

a) Disociación de ácidos monopróticos débiles (Ej: HAc)



$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HAc]}$$

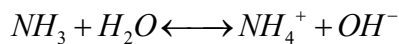
Es posible reemplazar el numerador por $[H_3O^+]^2$ debido a que las concentraciones de ambas formas disociadas ($[H_3O^+]$ y $[Ac^-]$) son iguales. A temperatura constante (por ej. 25°C) la K_a es constante y para el HAc vale $1,75 \times 10^{-5}$, de aquí es posible despejar el valor de la $[H_3O^+]$ y así averiguar la acidez del medio, conociendo la $[HAc]$:

$$[H_3O] = (K_a [HAc])^{1/2}$$

Generalizando, para todos los **ácidos monopróticos débiles**:

$$[H_3O] = (K_a C_a)^{1/2}$$

b) Disociación de bases débiles (Ej: NH_3)



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]}$$

De allí se puede obtener la $[OH^-]$, sabiendo que la $K_{NH_3} = 1,75 \times 10^{-5}$, a 25°C.

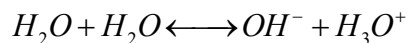
Ésta será:

$$[OH^-] = (K_b [NH_3])^{1/2}$$

$$[OH^-] = (K_b C_b)^{1/2}$$

Ionización del agua

El agua puede considerarse como un **electrolito débil**, pues **aún pura es conductora de la corriente eléctrica**. Además es un **anfótero**, dado que actúa como ácido o como base.



Luego, se puede establecer la constante de equilibrio para dicha reacción, que se denomina **K_w** (w por water):

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

La molaridad del agua es 1000/18= 55,5 M y puede ser considerada constante, quedando incluido su valor en el valor de K_w.

Para el agua a 25°C

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

y dado que:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

el pH del agua pura será 7

Obtención de [H₃O⁺] conociendo la [OH⁻]

Dado el valor de la [OH⁻] y utilizando K_w, es posible averiguar la [H₃O⁺], según:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

Expresando K_w como pK_w será:

$$pK_w = -\log K_w = -\log([H_3O^+][OH^-]) = -\log 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -(-14)\log 10 = 14$$

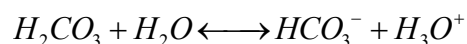
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

Así, en **soluciones neutras**, $pH = pOH = 7$. Las **soluciones ácidas** tendrán **pH menor a 7** y las **alcalinas**, **pH mayor a 7**.

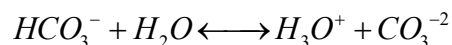
“El producto iónico del agua es constante a temperatura constante e independiente de la presencia de un ácido, una base o una sal, siempre que la solución sea diluida”.

c) Disociación de ácidos polipróticos débiles

Ácidos polipróticos son aquellos que tienen **más de un protón** en su molécula. Ej.: H_4SiO_4 ; H_3BO_3 ; H_2CO_3 , H_2S . Estos ácidos reaccionan en solución para dar más de un ion H_3O^+ .



$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$



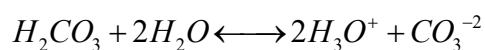
$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11} \quad (2)$$

Como K_1 es mucho mayor que K_2 , la $[H_3O^+]$ se puede obtener a partir de la ecuación (1), es decir, de la primera disociación del ácido y así

$$[H_3O^+] = (K_1 \times [H_2CO_3])^{1/2}$$

Además como $[HCO_3^-] = [H_3O^+]$, en la ecuación (2) quedará $K_2 = [CO_3^{2-}]$

La K_t estará dada para:

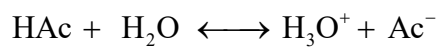


$$K_t = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2CO_3]} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = K_1 \cdot K_2$$

Por lo tanto $K_t = (4,3 \times 10^{-7}) \times (5,6 \times 10^{-11}) = 2,41 \times 10^{-17}$

Grado de ionización (α)

Es la **relación que existe entre la parte disociada y la sin disociar**, por ejemplo:



C_t

C_d

C_d

siendo C_t = concentración total (original). Es la $[HAc]$

C_d = concentración de disociación. Es la $[H_3O^+] = [Ac^-]$

Luego

$$\alpha = \frac{C_d}{C_t} = \frac{[H_3O^+]}{C_t} = \frac{[Ac^-]}{C_t}$$

de allí:

$$C_d = \alpha \cdot C_t$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(\alpha C_t)(\alpha C_t)}{C_t} = \alpha^2 C_t$$

$$\alpha = \frac{K_a^{1/2}}{C_t^{1/2}}$$

El grado de disociación α se suele expresar como $\alpha\%$ y será α multiplicado por 100.

Hidrólisis

Es la **reacción del agua frente a los iones producidos al disolverse una sal**. Es muy importante en los procesos de meteorización. Las sales verdaderas están totalmente ionizadas en solución acuosa, estos iones pueden reaccionar con las moléculas de agua dando soluciones con pH ácido (acidez de hidrólisis) o pH básico (basicidad de hidrólisis) o mantener la neutralidad.

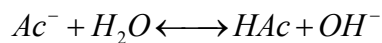
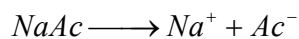
Los distintos casos posibles son los siguientes:

1) Sales cuyos iones son apróticos

Estas sales tienen iones (catión y anión) que **no tienen tendencia ni a ganar ni a perder protones y por lo tanto no afectan al equilibrio $\{[H_3O^+] \times [OH^-]\}$** . Ejemplo de ello son: NaCl; KCl; KNO₃; Na₂SO₄. Son sales provenientes de un ácido fuerte y una base fuerte, y los iones que forman **no tienden a reaccionar** con las moléculas de agua. No hay reacción de hidrólisis, luego el **pH de la solución es 7**.

2) Sales cuyos aniones son bases (receptores de H₃O⁺)

Son sales que **proviene de un ácido débil y una base fuerte**. Algunos ejemplos son: NaC₂O₂H₃ (NaAc); KCN; NaF. Su comportamiento en solución es el siguiente:



Esta es una reacción en equilibrio y por lo tanto tendrá una K_e , a ésta la denominamos constante de hidrólisis o K_h y su valor será:

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

Multiplicando numerador y denominador por $[H_3O^+]$ la ecuación no varía. Así:

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-][H_3O^+]}{[Ac^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Por otro lado $[HAc] = [OH^-]$, por lo tanto:

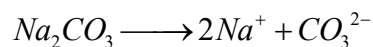
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{[Ac^-]}$$

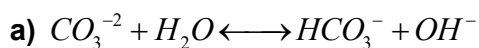
En general:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{[C_{sal}]}$$

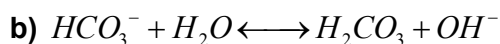
Al liberarse OH^- la reacción de hidrólisis de esta clase de sales adquiere un **pH básico**.

Si la sal proviene de un **ácido diprótico**, como Na_2CO_3 , será:





$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$



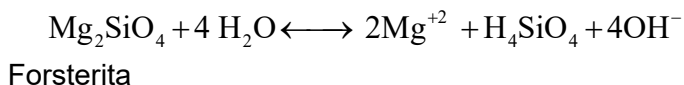
$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Como $K_{a1} \gg K_{a2}$, entonces $K_{h1} \gg K_{h2}$; así es posible calcular la K_h directamente en base a la K_{h2} , por lo tanto:

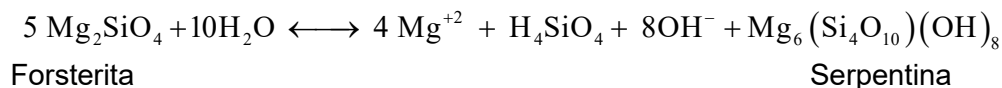
$$K_h = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

Este tipo de reacciones, donde las sales provienen de ácidos polipróticos débiles, son muy comunes en Geología, por ejemplo en los **procesos de meteorización de rocas ígneas**. Se producen en minerales como Forsterita (Mg_2SiO_4), Ortosa ($KAlSi_3O_8$) y albita ($NaAlSi_3O_8$), que provienen de un ácido débil como el H_4SiO_4 y una base fuerte, como $Mg(OH)_2$, KOH e $NaOH$ respectivamente.

Pueden darse **dos tipos distintos de hidrólisis**: congruente e incongruente. La **hidrólisis congruente** responde a las reacciones vistas anteriormente. Es el caso de la meteorización de la Forsterita, donde se obtiene el catión soluble, el ácido débil y el medio se torna alcalino por la liberación de oxhidrilos:

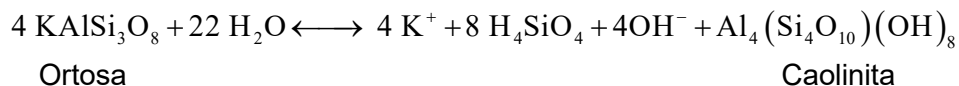


Pero en el caso de un proceso de hidrometamorfismo se producirá una **hidrólisis del tipo incongruente** que conducirá a la generación de Serpentina [$Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$] a partir de la Olivina.



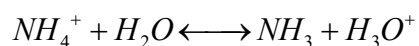
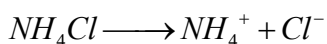
Las hidrólisis incongruentes llevan a la **generación de nuevos minerales** (que forman un residuo sólido), además de la solución del ácido débil, el catión soluble y el medio alcalino.

Ejemplo de ello es la hidrólisis de Ortosa, a partir de la cual se forma un mineral del grupo de los argilominerales, la Caolinita:



3) Sales cuyos cationes son ácidos (dadores de H_3O^+)

Son sales que provienen de un ácido fuerte y una base débil. Por ejemplo el NH_4Cl :



$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

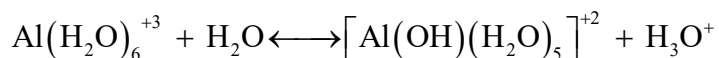
de aquí: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_h \cdot C_s)^{1/2}$

En este caso se multiplican numerador y denominador por $[\text{OH}^-]$, con lo cual la ecuación no varía y de esta forma permite expresar la K_h en función de dos constantes: K_w y K_b , por

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s}$$

La reacción de hidrólisis será **ácida**. La ecuación anterior permite calcular el pH.

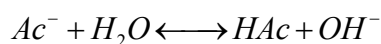
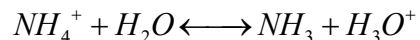
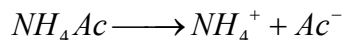
Un caso especial de este tipo de reacciones en medios naturales es el caso de los **iones hidratados**, por ejemplo:



Al igual que en el ejemplo anterior la reacción tiene **pH ácido**.

4) Sales cuyos aniones son base y sus cationes son ácido

Estas sales provienen de un ácido débil y una base débil, como por ejemplo NH_4Ac . En este caso, al disociarse, ambos iones reaccionan con el agua.



Obviando la demostración, en estos casos la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es independiente de la concentración de la sal y está en función de la relación entre K_a y K_b , según:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(K_w \cdot \frac{K_a}{K_b} \right)^{1/2}$$

Grado de hidrólisis (β)

Es un concepto equivalente al de grado de disociación. Se define como la **relación entre la concentración de una de las especies formadas como producto de la hidrólisis respecto de la concentración de la especie sin disociar**. Así:

$$\beta = \frac{C_h}{C_t}$$

y por lo tanto

$$C_h = \beta \cdot C_t$$

Es posible expresar la K_h usando las siguientes relaciones:

$$K_h = \frac{\beta C_t \cdot \beta C_t}{C_t} = \beta^2 \cdot C_t$$

$$\beta = \left(\frac{K_h}{C_t} \right)^{1/2}$$

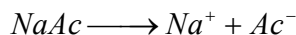
Sistemas Buffer

También se denominan **soluciones reguladoras o tampones**; son soluciones que **se oponen al cambio de pH frente al agregado de cantidades más o menos apreciables de un ácido o una base**. Son muy importantes, no solo en Química sino también en Geología y Biología. El buffer más importante en los ambientes geológicos es el **agua de mar**.

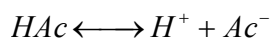
Existen distintos tipos de buffer, de acuerdo a su composición. A saber:

1) Buffer constituido por un ácido débil, y una sal de ese ácido débil y una base fuerte

Por ejemplo: HAc- NaAc (sistema ácido-sal)



sal verdadera, totalmente disociada



ácido débil, parcialmente disociado, puede establecer un equilibrio, cuya constante será:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

pero en este caso la $[Ac^-]$ no será igual a la $[H_3O^+]$, pues al estar presente el NaAc que está totalmente disociado, la gran concentración de Ac^- es aportada por la esta sal, a su vez el HAc que de por sí está poco disociado lo estará menos aún en presencia del Ac^- provisto por la sal (Principio de Le Chatelier). Así se puede considerar como $[Ac^-]$ a la concentración de la sal únicamente (C_s) y a la $[HAc]$ igual a la concentración del ácido (C_a). De este modo para un buffer de este tipo la K_a será:

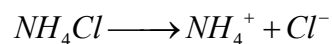
$$K_a = [H_3O^+] \left(\frac{C_s}{C_a} \right)$$

de aquí se puede despejar la $[H_3O^+]$, cuyo valor será:

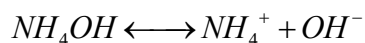
$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

2) Buffer constituido por una base débil, y una sal de esa base débil y un ácido fuerte

Por ejemplo: NH_4OH-NH_4Cl (sistema base-sal)



sal verdadera, totalmente disociada



base débil, parcialmente disociada, puede establecer un equilibrio con sus iones y su constante será:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Pero al estar presente el ión amonio aportado por el NH_4Cl , que está totalmente disociado, la $[NH_4^+]$ no será igual a la $[OH^-]$, sino que estará dada por la que provee la sal, y el NH_4OH , que de por sí está poco disociado, lo estará aún menos pues la presencia de la sal desplazará el equilibrio hacia la izquierda, según el Principio de Le Chatelier. De acuerdo a lo visto quedará:

$$K_b = [OH^-] \frac{C_s}{C_b}$$

Despejando de aquí, la $[OH^-]$ tendrá un valor de:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

Para calcular la $[H_3O^+]$ conociendo la $[OH^-]$ se debe recurrir a la K_w , sabiendo que $K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$. Entonces:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

3) Buffer constituido por una sal monosustituída y una sal disustituída del mismo ácido poliprótico débil y la misma base fuerte

Esta clase de sistemas buffer se denominan sistemas salinos. Un ejemplo de ello lo constituye el par NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 .

Para los sistemas salinos la $[H_3O^+]$ se obtiene de la siguiente manera:

$$[H_3O^+] = K_2 \frac{C_1}{C_2}$$

donde C_1 = [sal monosustituída]

C_2 = [sal disustituída]

Bibliografía ampliatoria

- * Brown, Theodore L.; Le May, jr.,H.Eugene; Murphy, Catherine J..**Química: La ciencia central**. México, MX: Pearson Educación, 2009.
- * Chang, Raymond. **Química**. México, MX: McGraw-Hill, 2007.
- * Whitten, Kenneth W.; Gailey, Kenneth W.; Davis, Raymond E..**Química general**. México, ES: McGraw-Hill Interamericana, 1992.
- * Mortimer, Charles E..**Química**. México, MX: Grupo Editorial Iberoamérica, 1983.
- * Pauling, Linus. **Química general: Una introducción a la química descriptiva y a la moderna teoría química**. Madrid, ES: Aguilar, 1971

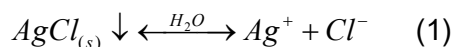
Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 2

Equilibrio en Sistemas Heterogéneos

En esta bolilla consideraremos sistemas en los que existe **más de una fase**, como por ejemplo los correspondientes a sales poco solubles, en los que un precipitado se encuentra en contacto con una solución de sus iones. Por ello se los conoce como sistemas heterogéneos. En el ciclo exógeno un ejemplo serían los cristales de un mineral que precipitó en el fondo de un lago y que están en equilibrio con el agua contenida en el lago. Un ejemplo en el ciclo endógeno sería un magma que está solidificándose y cuyos cristales permanecen en equilibrio con el fundido.

Aquí se aplicarán las leyes del equilibrio químico a sistemas heterogéneos constituidos por una solución saturada de iones de un electrolito poco soluble, (principio del producto de solubilidad). Recordemos que un electrolito soluble es aquel que se disuelve en una cantidad superior a 0,020 M.

La querargirita (AgCl) es un mineral (sal desde el punto de vista químico) muy poco soluble, pero aun así se disuelve en agua en una muy pequeña proporción:



La solución se satura rápidamente en iones Ag^{+1} y Cl^{-1} y una vez alcanzado ese punto, a una **temperatura determinada**, no se disuelve más, aunque se siga agregando AgCl. Ello indica que el sistema ha llegado a la saturación y se ha **alcanzado el equilibrio** porque **la proporción de sólido sin disolver no afecta la concentración de los iones en solución.**

Aplicando la ley de acción de masas a la reacción (1) se obtiene que:

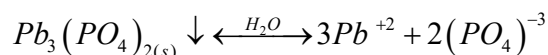
$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = K_e \quad \text{que es una constante a Temperatura constante.}$$

Las concentraciones de los iones están dadas en moles/litro (M) como en toda constante de equilibrio.

En Equilibrios en Sistemas Homogéneos se ha visto que para la concentración de sólidos puros se asume que tiene un valor en la K_e igual a 1. Así la expresión anterior será:

$$Kps_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

Otro ejemplo de una sal poco soluble es el $Pb_3(PO_4)_2$, su reacción de equilibrio será:



y su

$$Kps_{Pb_3(PO_4)_2} = [Pb^{+2}]^3 [(PO_4)^{-3}]^2$$

En base a estas ecuaciones se puede decir que **“en una solución saturada de un electrolito poco soluble, el producto de las concentraciones de sus iones, cada una de ellas elevada a una potencia numéricamente igual al subíndice que las afecta en la fórmula química es una constante a temperatura constante”** por lo tanto el Kps impone un límite a las concentraciones de los iones en solución.

Si, en cambio, lo que se desea es **formar una sal a partir de iones en solución** generados por sustancias solubles se debe calcular el correspondiente **producto de concentraciones (Qps)**.

Cuando el producto de las concentraciones de los iones en solución (**Qps**) es mayor que el respectivo Kps, la sal **precipitará**, pues se supera el límite que impone el Kps. Por otro lado, si dicho **Qps supera al Kps en por lo menos 1000 veces además de formarse, ese precipitado se podrá observar**.

Es posible comparar los Kps de distintos compuestos para saber cuál va a precipitar en primer término pero sólo si los distintos Kps tienen la misma “forma”. Ejemplo: AgCl con AgI pero ninguno de éstos con $Ag_2(SO_4)$. **El compuesto que posea menor Kps necesitará menor concentración de iones disponibles en la solución y, por ende, se formará primero** porque que el Kps sea menor significa que el compuesto es menos soluble.

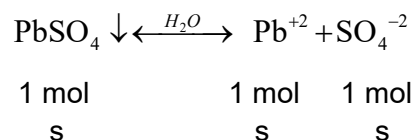
Para poder comparar compuestos de distintas “formas” se apela al concepto de **solubilidad**.

Relación entre el producto de solubilidad y la solubilidad

La **solubilidad** de una sustancia es su **concentración de saturación**, a una **temperatura determinada**.

Las solubilidades se expresan en gramos por litro (g/l) o en gramos cada 100 ml (g/100 ml).

Es posible **calcular los valores de Kps a partir de las solubilidades**. Para esto se deben **convertir las concentraciones dadas en gramos por litro a concentraciones molares** (moles/l) llamadas “solubilidades molares”, que son las requeridas por las constantes de equilibrio. Por ejemplo:

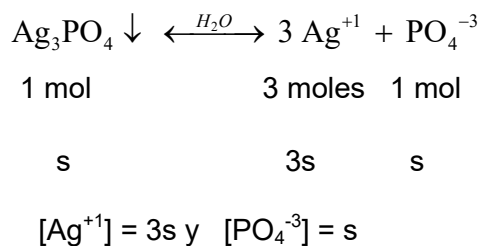


siendo s = solubilidad

De modo que:

$$K_{ps_{\text{PbSO}_4}} = [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = \text{s} \cdot \text{s} = \text{s}^2$$

Otro ejemplo:

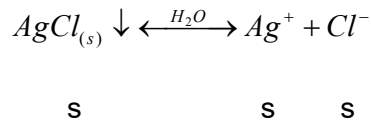


Por lo tanto:

$$K_{ps_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}} = [\text{Ag}^{+}]^3 [\text{PO}_4^{-3}] = (3\text{s})^3 \cdot \text{s} = 27 \text{s}^3 \cdot \text{s}$$

$$K_{ps_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}} = 27\text{s}^4$$

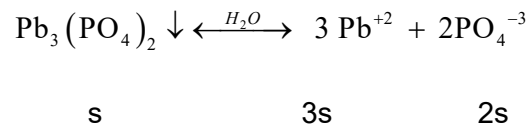
Inversamente, conociendo el Kps es posible calcular la solubilidad de una sal, por ejemplo:



$$Kps_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = s^2$$

$$s = (Kps)^{1/2}$$

Para una sal más compleja:



De este modo:

$$Kps_{Pb_3(PO_4)_2} = [Pb^{+2}]^3 [PO_4^{-3}]^2$$

$$Kps_{Pb_3(PO_4)_2} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = (27s^3) \cdot (4s^2) = 108 s^5$$

$$s = (Kps / 108)^{1/5}$$

Factores que afectan a la solubilidad

Que una sustancia sea o no sea soluble depende de sus propias características y también a factores internos y externos a la solución.

Los **factores intrínsecos** que determinan que una sustancia se solubilice son la naturaleza de la misma, a través de su energía de retículo, y además las características del solvente (tipo de solvente: polar, no polar).

Respecto de los **factores extrínsecos** deben considerarse los siguientes:

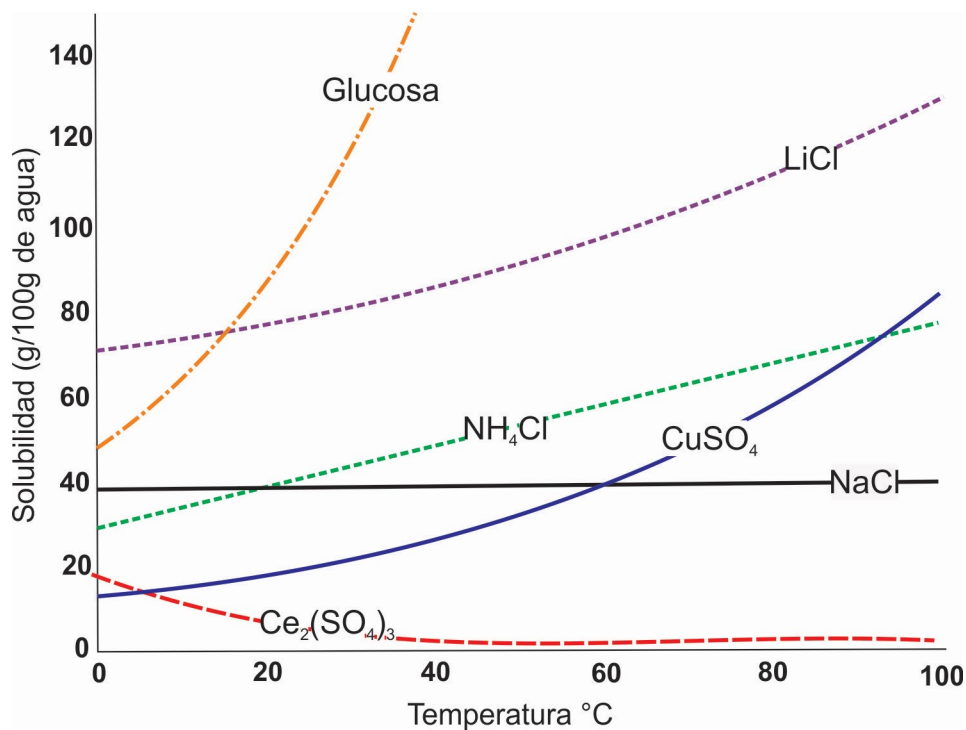
1- **Temperatura:** en términos generales la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura. Esto sucede porque la disolución es, comúnmente, una reacción endotérmica ($\Delta H (+)$), que depende de la relación del $\Delta H_{\text{disociación}}$, que es positivo (hay que entregar energía para que la sustancia se disocie), y del $\Delta H_{\text{hidratación}}$, que es negativo (esta reacción es espontánea). Así el $\Delta H_{\text{disolución}}$ tendrá un valor que dependerá de los $\Delta H_{\text{disociación}}$ y $\Delta H_{\text{hidratación}}$, según:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{disociación}} + \Delta H_{\text{hidratación}}$$

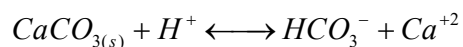
En la mayoría de los casos el $\Delta H_{\text{disociación}}$ es positivo y tiene un valor absoluto mayor que el $\Delta H_{\text{hidratación}}$, que es negativo, y así el valor final será positivo, es decir, la disolución no será espontánea.

Por el Principio de Le Chatelier, si la reacción es endotérmica un aumento de la temperatura favorecerá la formación de productos.

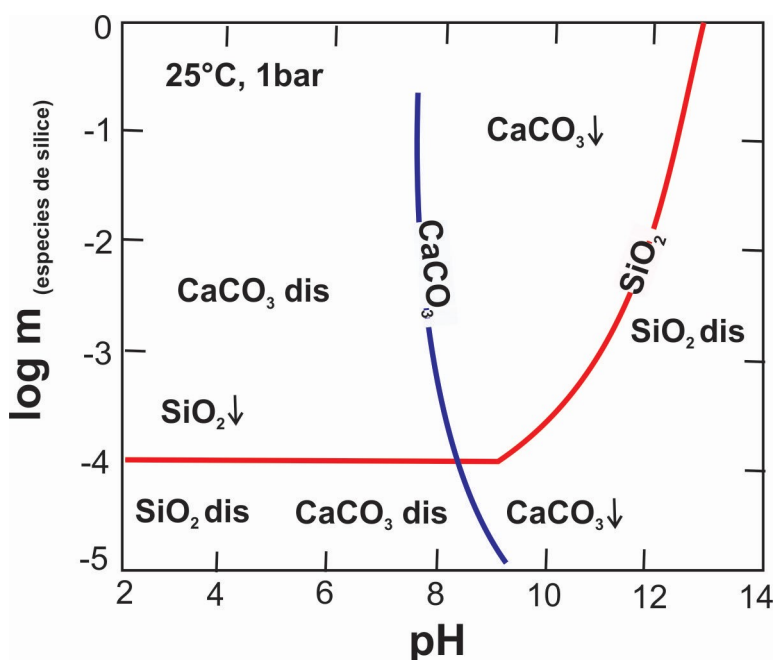
Hay excepciones en las que $\Delta H_{\text{disolución}}$ es negativo, o sea que se disuelve desprendiendo calor. Un ejemplo de ello es el $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, para quien un aumento de temperatura significa una disminución de su solubilidad. Este tipo de sales tienen **solubilidad inversa**.



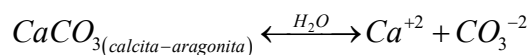
2- **pH**: muchas sustancias modifican su solubilidad de acuerdo con el pH del medio, como por ejemplo aquellas **sales poco solubles, cuyos aniones provienen de ácidos débiles**.



Es interesante el equilibrio entre SiO_2 y $CaCO_3$ a distintos pH. **Hasta pH ~9, la SiO_2 no se ve afectada, en cambio el $CaCO_3$ es soluble hasta 7,8 donde comienza a precipitar (barrera de las calizas)**. Esto es interesante en el estudio de la precipitación de una u otra especie, especialmente en aguas subterráneas, cuyo pH es cercano al cruce de ambas curvas.



3- **Sobresaturación**: es un **estado metaestable**, con un **alto contenido energético** (alta energía libre). El producto de las concentraciones de los iones en solución (Qps) supera el Kps, y sin embargo no se produce la precipitación. Un ejemplo de ello es el equilibrio de los polimorfos del $CaCO_3$: calcita (variedad trigonal) y aragonita (rómica).



$$Kps_{(\text{calcita})} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ y } Kps_{(\text{aragonita})} = 6,0 \times 10^{-9}$$

Poniendo atención en los valores de los Kps, la calcita posee un valor menor que el de la aragonita, por lo tanto la calcita es la forma más estable. Si disolvemos cristales de aragonita en agua (que origina una solución saturada de sus iones) deberíamos esperar que precipitara calcita, ya que ésta necesita menor concentración de los iones para formar el sólido. Pero esto no es lo que sucede, o se efectúa con una velocidad tan lenta que no se puede apreciar. Esta solución está sobresaturada respecto del Kps de la calcita, y se encuentra en un estado de equilibrio metaestable, que puede romperse agregando un cristal de calcita a la solución o agitando y calentando ligeramente, con lo cual comienza a precipitar calcita.

La aragonita es más densa que la calcita ($\delta_{\text{aragonita}} = 2,9 \text{ g/cm}^3$ y $\delta_{\text{calcita}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$), por lo cual la aragonita sería la forma estable a altas presiones (recordar Principio de Le Chatelier), en tanto que la calcita lo sería a bajas presiones. Sin embargo, se puede encontrar aragonita en ambientes sedimentarios de bajas presiones.

4- Tamaño de grano: en sales poco solubles **la disminución del tamaño de grano conlleva a un aumento de la solubilidad**. Esto sucede porque al existir más aristas y vértices y al aumentar la superficie de contacto del soluto con el solvente los iones de aquél pueden escapar más fácilmente a las fuerzas que lo retienen en la red cristalina. Este fenómeno se observa en partículas muy pequeñas, en el orden de los milimicrones. Esto se puede apreciar en el proceso de crecimiento de cristales, las partículas muy pequeñas se disuelven y se redepositan en los cristales mayores, contribuyendo así a su crecimiento.

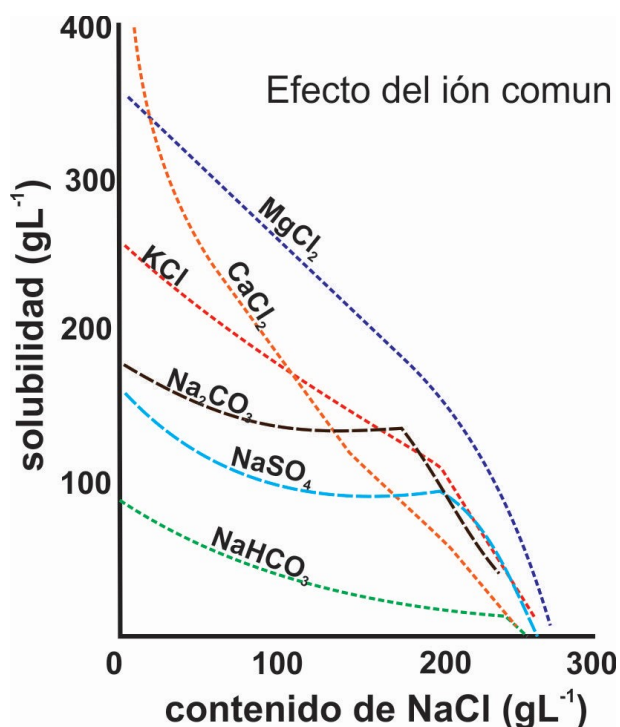
5- Presencia de electrolitos: es el caso de soluciones con gran concentración de distintos iones (no se trata de una sal pura que se disuelve). Podemos considerar dos casos con efectos opuestos:

a- Ión común: la presencia de un ión común con el electrolito poco soluble conduce a una disminución de la solubilidad. Por ejemplo, dada la sal poco soluble AgCl:

$$Kps_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

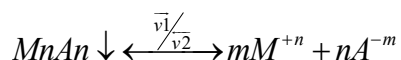
$$Kps_{AgCl} = s \cdot s = s^2 \quad \text{luego} \quad s = (Kps)^{1/2} = 10^{-5}$$

Si se agrega un exceso de ión común, por ejemplo Cl^{-1} proveniente del HCl hasta que la $[\text{Cl}^{-1}]$ sea 10^{-3} , entonces con sólo 10^{-7} de ión Ag^{+1} se mantiene el Kps, y para que disminuya la $[\text{Cl}^{-1}]$ tiene que precipitar más AgCl. Esta propiedad se utiliza en la precipitación del 1^{er} grupo de cationes con HCl 3M (Geoquímica Analítica).



b- **Efecto salino:** cuando los electrolitos presentes son distintos a los de la sal poco soluble se produce un incremento de la solubilidad. Esto es muy importante en los medios naturales, tal vez sea el efecto más importante en el ambiente sedimentario, ya que en estos medios hay una gran cantidad de electrolitos.

Dada una sal poco soluble, como por ejemplo M_mA_n :



v_1 es la velocidad de disolución y v_2 es la velocidad de precipitación. En el equilibrio

$$\overrightarrow{v_1} = \overleftarrow{v_2}$$

La velocidad de disolución no se ve afectada por la presencia de otros electrolitos, cosa que sí ocurre con la velocidad de precipitación, pues los iones que retornan a la red se ven "frenados" por los iones de cargas opuestas de los otros electrolitos presentes en la

solución, y este retardo en la velocidad de depositación lleva a un aumento de la solubilidad.

Cuantificando se ve que:

$$Kps = [M^{+n}]^m [A^{-m}]^n$$

pero en un sistema complejo deben considerarse las concentraciones activas (o actividades) en vez de las concentraciones analíticas, por lo tanto:

$$Kps = [a_{M^{+n}}]^m [a_{A^{-m}}]^n$$

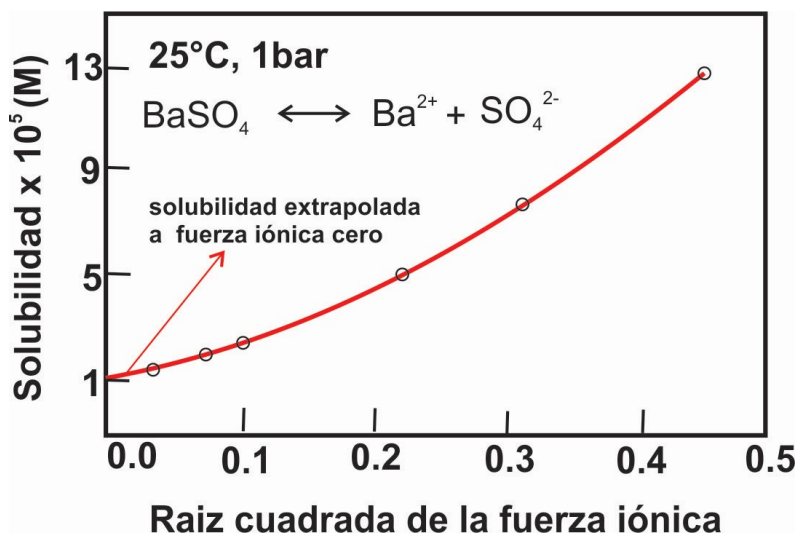
siendo $a = \gamma \times c$

En soluciones diluidas $\gamma \rightarrow 1$ y por lo tanto $a = c$, pero a medida que aumenta el número de iones en solución $\gamma \rightarrow 0$ y la actividad a difiere de la concentración analítica cada vez más, ya que γ es función de la **fuerza iónica (I)** de dicha solución, que, según se vio en Equilibrio en Sistemas Homogéneos, está dada por:

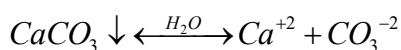
$$I = 1/2 \sum c_i Z_i^2$$

En la solución hay una concentración analítica de los iones del electrolito poco soluble tal que hubiera podido superar su Kps si hubiese estado en agua pura o en solución diluida. Pero en esta situación las actividades consideradas serán tanto menores cuanto más alta sea la fuerza iónica de la solución y con ello γ se acerque más a cero.

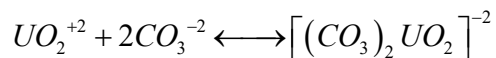
Como ejemplo de esto se puede observar el comportamiento del $BaSO_4$, que aumenta rápidamente su solubilidad con el aumento de $(I)^{1/2}$. En el gráfico que se brinda a continuación se observa que si se extrapola I hasta el origen ($I=0$), la actividad será igual a la concentración analítica, ya que corresponde al $BaSO_4$ disuelto en agua pura, dando una solución saturada del mismo. Conociendo este valor es posible calcular las actividades correspondientes a los diferentes valores de fuerza iónica.



6- Asociaciones iónicas: formación de complejos: cuando un compuesto tiene la propiedad de **asociar sus iones dando iones complejos**, *ionizados o no*, se modifica la solubilidad. Por ejemplo:

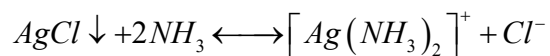


si en el medio hubiese iones uranilo (UO_2^{+2}) se formará:



Este compuesto complejo juega un papel importante en el comportamiento geológico del Uranio.

Otro ejemplo es el aumento de solubilidad del AgCl en presencia de NH_3 , al formarse el catión diaminoargento.



Bibliografía ampliatoria

- * Brown, Theodore L.; Le May, jr.,H.Eugene; Murphy, Catherine J..**Química: La ciencia central**. México, MX: Pearson Educación, 2009.
- * Chang, Raymond. **Química**. México, MX: McGraw-Hill, 2007.
- * Whitten, Kenneth W.; Gailey, Kenneth W.; Davis, Raymond E..**Química general**. México, ES: McGraw-Hill Interamericana, 1992.
- * Mortimer, Charles E..**Química**. México, MX: Grupo Editorial Iberoamérica, 1983.
- * Pauling, Linus. **Química general: Una introducción a la química descriptiva y a la moderna teoría química**. Madrid, ES: Aguilar, 1971.

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 3

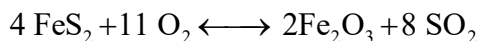
Estequiometría y Factor Gravimétrico

La Estequiometría es el estudio de las proporciones en las que reaccionan las especies químicas. Cuando se considera una ecuación balanceada, los coeficientes que afectan a las especies intervinientes (reactivos y productos) expresan el número de moléculas y/o átomos necesarios para obtener una cantidad determinada de moléculas y/o átomos de los productos. Estos coeficientes pueden ser considerados como moles (pesos moleculares expresados en gramos) o átomo-gramos (pesos atómicos expresados en gramos); en el caso de las especies gaseosas sabemos que cada mol de gas ocupa un volumen de 22,414 l en CNPT, en el caso de las especies líquidas es necesario conocer su densidad para poder obtener el volumen a través de la relación:

$$v = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}}$$

Por ejemplo, para la reacción de oxidación de la pirita en ambiente de O₂, calcular:

- a) El número de moles de FeS₂ requeridos para obtener un mol de Fe₂O₃.
- b) Los gramos de O₂ necesarios para reaccionar con dos moles de FeS₂.
- c) Los milimoles de SO₂ equivalentes a 0,320 g de O₂.
- d) El volumen de SO₂ desprendido en la reacción, medido en CNPT.



Respuesta:

- a) 2 moles Fe₂O₃ ----- 4 moles FeS₂
 1 mol Fe₂O₃ ----- x = 2 moles FeS₂
- b) 4 moles FeS₂ ----- (11 x 32) g O₂
 2 moles FeS₂ ----- x = 176 g O₂
- c) (11 x 32) mg O₂ ----- 8 milimoles SO₂
 320 mg O₂ ----- x = 7,27 milimoles de SO₂
- d) 1 mol SO₂ (CNPT) ----- 22,414 L
 8 moles SO₂ (CNPT) ----- x = 179,312 L

Factor gravimétrico

El **factor gravimétrico** es una cantidad **adimensional**, **resultado de la relación estequiométrica entre dos especies químicas**.

Por ejemplo si al Fe_2O_3 y se lo desea expresar como Fe elemental, el f.g. será:

$$f.g. = \frac{2 \cdot PA_{Fe}}{PM_{Fe_2O_3}}$$

Es útil cuando se realizan análisis químicos en los que el compuesto obtenido por análisis de un determinado elemento difiere del modo en que se desea expresar el resultado del mismo.

Ejemplo: Se analiza una muestra de esfalerita impura (ZnS) que pesa 0,5000 g, y como resultado del análisis se obtiene un precipitado de $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cuyo peso es de 0,587 g. ¿Cuál será el porcentaje de ZnS puro en la muestra original?

Se requiere que el resultado se exprese como porcentaje de ZnS puro pero el resultado analítico está dado como $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; es posible hallar la relación entre el contenido de Zn de ambas especies: pirofosfato (encontrado por análisis) y ZnS (buscado), conociendo los respectivos pesos moleculares. Ésta es una relación constante, así:

304,8 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PM) contienen ----- 2 x 97,4 g ZnS (2 PM)

0,587 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (encontrado por análisis) ----- x = $(194,8/304,8) \times 0,587 = 0,375$ g ZnS

La relación $194,8/304,8 = 0,6391$ es la relación entre el PM de la forma buscada/PM de la forma encontrada y es lo que se denomina factor gravimétrico, que es una constante.

El valor del f.g. se debe dar con cuatro decimales, y puede ser mayor o menor a 1.

Así, considerando las relaciones estequiométricas entre ambas especies, en general:

$$f.g. = \frac{PM_{buscado}}{PM_{encontrado}}$$

Una vez obtenido el peso expresado en la forma deseada, se lo refiere al peso de la muestra original, que es el 100% analizado.

0,5000 g de muestra ----- 0,375 g ZnS puro

100 g de muestra ----- x = 75 % ZnS puro

ó

0,500 g de muestra ----- 100 % de muestra

0,375 g de ZnS puro ----- x = 75 % de muestra

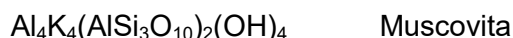
Generalizando, el f.g. será la relación entre el PM o el PA de la forma buscada para expresar el contenido y el PM o el PA de la forma encontrada por análisis, **multiplicando el numerador y/o el denominador por el coeficiente necesario para que haya igual cantidad del elemento de interés en ambos.**

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 4

Expresión de fórmulas minerales como porcentaje en elementos u óxidos

Las fórmulas químicas de los minerales pueden descomponerse de manera tal que representen la composición porcentual en elementos o en óxidos de los elementos mayoritarios que los constituyen, tal como si fueran los datos de un análisis químico. En el caso de un sulfuro como (Fe, Zn)S, se podrá descomponer en porcentaje de los elementos presentes, pero no en los óxidos de los mismos ya que en su composición no posee O.

Es importante saber que el Al puede ocupar dos posiciones distintas en la estructura del mineral, pues su radio iónico así lo permite. Si está reemplazando al Si estará como Al tetraédrico, si, por el contrario, aparece fuera del paréntesis en la fórmula mineral correspondiente al radical silicato, ocupará posiciones octaédricas. Esto no se verá reflejado ni en el análisis químico ni en el cálculo del porcentaje en óxidos a partir de la fórmula. La posición que ocupa el Al en la red cristalográfica se determina por estudios de Difracción de Rayos X (DRX). Así, por ejemplo:

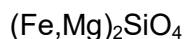


El Al que se encuentra dentro del paréntesis es tetraédrico y el que está por fuera es octaédrico.



En esta fórmula todo el Al es tetraédrico, ya que se encuentra reemplazando al Si.

Los **elementos diádocos** se deben presentar entre paréntesis y separados entre sí por una coma, por ejemplo: Fe^{+2} y Mg^{+2} en la serie de las Olivinas.



El paréntesis representa la suma de ambos elementos como si fueran uno solo, también se puede expresar cuánto hay de cada uno:



La suma de los elementos diádocos en cada paréntesis debe sumar el 100 % (70 % Fe + 30 % Mg = 100 %).

Para descomponer la fórmula en óxidos es necesario conocer **con qué valencia actúan los elementos**, especialmente aquellos como Fe, Mn, Cr, etc., que en los medios

naturales y dependiendo de las condiciones de cristalización, pueden estar en distintos estados de oxidación.

Para proceder a la descomposición debemos ver cuál es el número total de cada átomo presente en la fórmula y así determinar cuántas moléculas del óxido de ese elemento habrá. Una vez determinado el número de moléculas de los distintos óxidos, se multiplica el peso molecular (PM) de cada óxido por el número de moléculas del mismo que haya en la fórmula. El PM del mineral estará dado por la sumatoria de los distintos PM de los óxidos componentes. Tomando este PM del mineral como el 100% se calculan los porcentajes de cada óxido en dicho mineral. La suma de los porcentajes debe ser $100 \pm 0,2$.

Un modo de controlar que la descomposición llevada a cabo es correcta es **sumar el oxígeno de todos los óxidos presentes**, que debe **coincidir con el número de átomos de oxígeno en la fórmula mineral**.

Ejemplo 1: $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3(\text{CO}_3)$

Escapolita cálcica (Meionita)

<i>Óxidos</i>	<i>PM óxidos</i>	<i>N° moléculas</i>	<i>PM mineral</i>	<i>% óxidos</i>
6 SiO₂	60,09	X 6	= 360,54	38,58
3 Al₂O₃	102,00	X 3	= 306,00	32,74
4CaO	56,00	x 4	= 224,00	23,97
1 CO₂	44,00	X 1	= 44,00	4,71
PM de la Meionita			934,54	100,00

Cálculo del porcentaje para SiO₂:

100% ----- 934,54

360,54 ----- x = $\frac{360,54}{934,54} \times 100 = 38,58\%$

El cálculo se repite para cada óxido.

Ejemplo 2: mineral compuesto por porcentajes variables de dos moléculas terminales de una serie continua (solución sólida). Ej.: Plagioclasas, Olivinas, Piroxenos y algunos anfíboles.

50% $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ - 50% $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$

	Óxidos	PM óxidos	N° moléculas	Aporte mineral	PM mineral	% óxidos
An	2 SiO₂	60,09	x2	=120,18 x 0,5	= 60,09	22,24
	1 Al₂O₃	102,00	x1	=102,00 x 0,5	= 51,00	18,87
	1CaO	56,00	x1	=56,00 x 0,5	= 28,00	10,36
Ab	3 SiO₂	60,09	x3	=180,27 x 0,5	= 90,13	33,35
	½ Al₂O₃	102,00	x ½	= 51,00 x 0,5	= 25,50	9,44
	½ Na₂O	62,00	x ½	= 31,00 x 0,5	= 15,50	5,74
PM de la An50-Ab50					270,22	100,00

Del mismo modo, se puede expresar la composición porcentual en óxidos, para una roca de la que se conozca la composición mineralógica modal (moda), obtenida por determinación microscópica o Difracción de Rayos X. En este caso, una vez que cada mineral haya sido descompuesto en óxidos y calculada su composición porcentual, como ya se ha visto, cada uno de ellos se multiplicará por el porcentaje de ese mineral en la roca, dividido por 100. Una vez realizado el cálculo para todos los minerales presentes se sumarán los porcentajes de SiO₂, Al₂O₃, etc., en que contribuyen las distintas especies para obtener la composición porcentual en óxidos de la roca. Por ejemplo: una roca que, entre otros minerales, tiene un 20% de Cuarzo (Qz), este mineral está constituido por SiO₂ en un 100% y el total de la roca aportará: SiO₂ (Qz) = 100 x 0,20 = 20%.

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 5

Obtención de fórmulas minerales a partir de porcentajes en óxidos o elementos

Se pueden presentar diferentes casos según de qué tipo de mineral se trate, a saber:

Caso 1: Análisis expresado en porcentaje de elementos

- A-** Calcular la **relación atómica** de cada elemento, catiónico y aniónico, **dividiendo el porcentaje del mismo por su peso atómico**.
- B-** Sobre la base de los radios iónicos de los cationes **sumar las relaciones atómicas obtenidas en A**, para aquellos que pueden **sustituirse diadóticamente** para formar soluciones sólidas.
- C-** Expresar la fórmula **relacionando los cationes con los aniones**.
- D-** **Discriminación del paréntesis de la sumatoria** de las relaciones catiónicas.

Ejemplo 1:

<u>Análisis</u>	<u>A- Relación atómica</u>	<u>B- Sumatoria de cationes</u>
Fe ⁺² : 18,25%	$18,25 / 55,85 = 0,327$	$\Sigma (\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}^{+2} + \text{Cd}^{+2} + \text{Zn}^{+2})$
Mn ⁺² : 2,66%	$2,66 / 54,90 = 0,048$	$\Sigma_{\text{cat}} = 0,327 + 0,48 + 0,003 + 0,684$
Cd ⁺² : 0,28%	$0,28 / 112,4 = 0,003$	$\Sigma_{\text{cat}} = \mathbf{1,062}$
Zn ⁺² : 44,66%	$44,66 / 65,40 = 0,684$	
S ⁻² : 33,57%	$33,57 / 32,00 = 1,049$	

C- Relación catión / anión

$$\frac{\sum (\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}^{+2} + \text{Cd}^{+2} + \text{Zn}^{+2})}{S^{-2}} = \frac{1,062}{1,049} \approx 1$$

Fórmula: (Fe, Mn, Cd, Zn) S

D- Discriminación del paréntesis:

$$\text{Fe}^{+2} = 0,327 / 1,062 = 0,31$$

$$\text{Mn}^{+2} = 0,048 / 1,062 = 0,05$$

$$\text{Cd}^{+2} = 0,003 / 1,062 = 0,003$$

$$\text{Zn}^{+2} = 0,684 / 1,062 = 0,64$$

Fórmula discriminada: (Fe_{0,31}; Mn_{0,05}; Cd_{0,003}; Zn_{0,64})S

Caso 2: Análisis expresado en porcentaje de óxidos

- A-** Calcular la **relación molecular** de cada óxido, dividiendo su porcentaje por el peso molecular del mismo.
- B-** Calcular la **relación atómica** de cada elemento. Para el **oxígeno** se deberán **sumar los resultados parciales**.
- C-** **Agrupar los elementos diadocos**, por ejemplo: Mg⁺²- Fe⁺²; Al⁺³- Fe⁺³; etc. Aquí se deberá **aplicar criterio de acuerdo al número de coordinación** con que actúen (recordar el caso del Al visto en el TP N°5).
- D-** Dividir cada **relación atómica** obtenida en **C** por el **M.C.D.**
- E-** **Expresar la fórmula**, aplicando criterio, reordenar los elementos.

El H puede aparecer como H₂O o como OH⁻.

Ejemplo 1:

	<u>Análisis</u>	<u>A- Relación molecular</u>	<u>B- Relación atómica</u>
	Al ₂ O ₃ = 66,27%	66,27/102,0 = 0,63	Al ⁺³ = 2 x 0,63 = 1,26
Diád.[Fe ₂ O ₃ = 4,07%	4,07/159,6 = 0,03	Fe ⁺³ = 2 x 0,03 = 0,06
	MgO = 19,94%	19,94/ 40,0 = 0,50	Mg ⁺² = 1 x 0,50 = 0,50
Diád.[FeO = 11,30%	11,30/ 71,8 = 0,16	Fe ⁺² = 1 x 0,16 = 0,16

$$\Sigma \text{O}^{-2} = (0,63 \times 3) + (0,03 \times 3) + 0,5 + 0,16 = \mathbf{2,64}$$

$$\mathbf{C- [Al^{+3} + Fe^{+3}] = 1,26 + 0,06 = 1,32}$$

$$\mathbf{[Mg^{+2} + Fe^{+2}] = 0,50 + 0,16 = 0,66 = M.C.D.}$$

$$\mathbf{O^{-2} = 2,64}$$

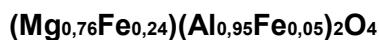
$$\mathbf{D- (Al^{+3} + Fe^{+3}) = 1,32/0,66 = 2 \quad (Mg^{+2} + Fe^{+2}) = 0,66/0,66 = 1 \quad O^{-2} = 2,64/0,66 = 4}$$

Fórmula: (Mg,Fe)(Al,Fe)₂O₄ espinela

Todavía se pueden **discriminar las relaciones diadócicas** de los paréntesis, por ejemplo:

$$\mathbf{Al^{+3} = 1,26/1,32 = 0,95; Fe^{+3} = 0,06/1,32 = 0,05; Mg^{+2} = 0,50/0,66 = 0,76; Fe^{+2} = 0,16/0,66 = 0,24}$$

Fórmula con la discriminación de los contenidos de los elementos diádicos:



Ejemplo 2:**Análisis****A- Relación molecular****B- Relación atómica**

$$\text{SiO}_2 = 57,41\%$$

$$57,41/60,09 = 0,96$$

$$\text{Si}^{+4} = 0,96 \times 1 = \mathbf{0,96}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,43\%$$

$$16,43/102,00 = 0,16$$

$$\text{Al}^{+3} = 0,16 \times 2 = \mathbf{0,32}$$

$$\text{CaO} = 8,93\%$$

$$8,93/56,00 = 0,16$$

$$\text{Ca}^{+2} = 0,16 \times 1 = \mathbf{0,16}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 17,23\% \quad 17,23/18,00 = 0,96$$

$$\text{H}^+ = 0,96 \times 2 = \mathbf{1,92}$$

$$\Sigma \text{O}^{-2} = (0,96 \times 2) + (0,16 \times 3) + 0,16 + 0,96 = \mathbf{3,52}$$

C- El Al^{+3} , en determinadas condiciones, **puede ser diádoco del Si^{+4}** , pero como no siempre lo es y además muchas veces **en una misma fórmula puede ocupar posiciones tetraédricas y octaédricas**, **no se considera esta diadocia** sino que **cada catión se calcula por separado** y luego se ubican en la fórmula, aplicando criterio, según corresponda.

D- El $\text{Ca}^{+2} = 0,16$ será el **M.C.D.**

$$\text{Si}^{+4} \text{ o } 0,96/0,16 = \mathbf{6}$$

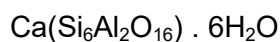
$$\text{Al}^{+3} = 0,32/0,16 = \mathbf{2}$$

$$\text{Ca}^{+2} = 0,16/0,16 = \mathbf{1}$$

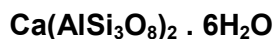
$$\text{H}^+ = 1,92/0,16 = \mathbf{12}$$

$$\text{O}^{-2} = 3,52/0,16 = \mathbf{22}$$

Armado de la fórmula: $\text{CaSi}_6\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{22}$



Fórmula:



zeolita cálcica

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 6

Diagramas de variación

Los diagramas de variación se utilizan en los estudios de complejos ígneos y sirven para estudiar la evolución de los mismos, si constituyen o no asociaciones cogenéticas (originadas a partir de un mismo magma) y también con fines clasificatorios.

Los petrólogos representan de dos maneras las composiciones químicas de rocas y minerales:

- Tablas de óxidos y/o elementos expresados en concentración
- Gráficos donde se representan las muestras como puntos mediante las concentraciones de los óxidos o elementos.

Estos últimos, se los llama gráficos de variación o diagramas de variación. Los datos modales también pueden ser expresados en diagramas de variación. Comúnmente se usan tres tipos de diagramas:

1. Cartesiano, de dos variables: x e y.
2. Triangular.
3. Diagramas normalizados.

Los diagramas cartesianos son los que mejor representan las concentraciones absolutas de cualquier parámetro composicional y es ameno para realizar interpretaciones cuantitativas. Pueden condensar y racionalizar un gran volumen de información y mostrar cualitativamente la correlación, positiva o negativa, que puede existir entre los distintos óxidos mayoritarios y la sílice.

Los diagramas triangulares no pueden mostrar concentraciones absolutas de las tres variables representadas, solo sus proporciones. Pero es muy útil para representar trenes de variación en suites de rocas, pero no puede ser usado para extraer información cuantitativa.

En cualquier diagrama, dos o más constituyentes pueden ser combinados en una variable o relaciones de elementos pueden ser representados por una variable.

El análisis químico de las rocas está expresado en porcentaje en peso de los óxidos de los elementos mayoritarios que constituyen los minerales que las integran. Por ejemplo, una roca constituida por 50 % de SiO_2 , la sumatoria del resto de los óxidos constituirá el otro 50% restante. Es decir que si hacemos la sumatoria del porcentaje del TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , P_2O_5 y CO_2 , nos debe dar igual a 50%. Los óxidos de fósforo y carbono pueden no estar en el análisis.

A medida que las rocas del complejo en estudio evolucionan hacia términos más ácidos, aumenta el contenido en sílice y disminuye el de los otros óxidos, pero no lo hace para todos ellos en forma semejante. El FeO , MgO , MnO y CaO , que ingresan en los primeros

minerales que cristalizan, olivinas, piroxenos, anfíboles, disminuirán rápidamente al aumentar la acidez (o sílice). En tanto los alcalinos, Na_2O y K_2O , que formarán minerales con mayor contenido en sílice (más ácidos), tales como las plagioclasas más sódicas, feldespatos alcalinos y micas, se incrementará su contenido conjuntamente con la sílice.

Diagramas bivariantes

Diagramas de este tipo fueron popularizados a partir de 1909 por Alfred Harker en su trabajo "Natural history of igneous rocks". Allí presentaba un gráfico de % sílice versus % óxidos mayoritarios.

Diagrama de Harker

En el diagrama de Harker se grafica en la abscisa la SiO_2 y en ordenadas los valores de FeO , MnO , MgO y CaO los cuales en una evolución "normal" irán deprimiéndose mientras que las curvas de los óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) serán ascendentes. La alúmina muestra muy poca pendiente (positiva o negativa) con un pequeño incremento en la zona correspondiente a los porcentajes en sílice intermedios ($\pm 56-65\%$). El estudio del orden de cristalización dado por la serie de Bowen permite interpretar el significado de este comportamiento.

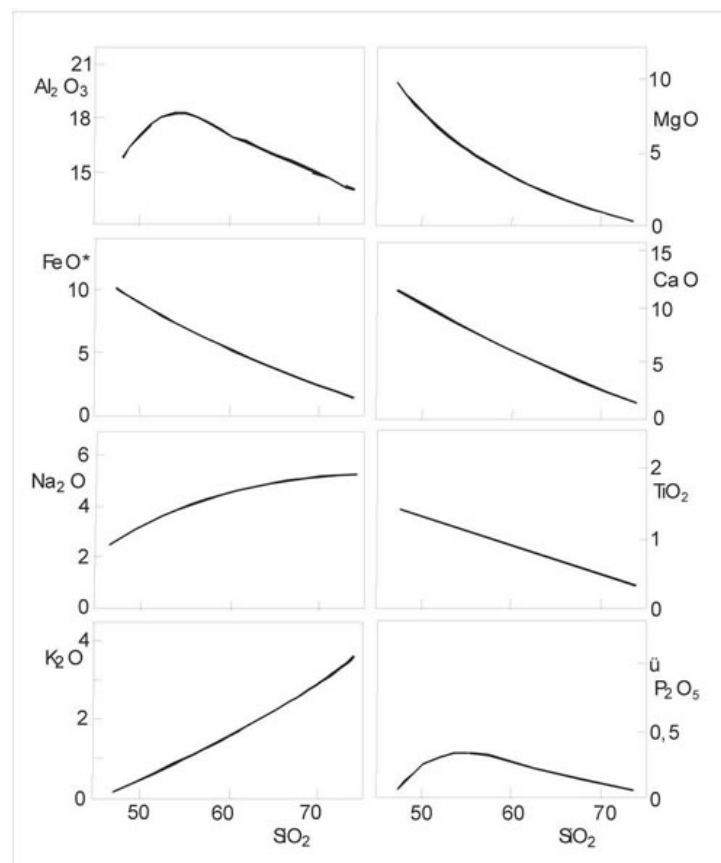


Diagrama de Larsen

El diagrama de Larsen, reemplaza el valor del porcentaje de SiO_2 por un parámetro llamado “de Larsen” diseñado para restar el excesivo “peso” o importancia del porcentaje de este óxido, así las curvas obtenidas mantendrán la tendencia de las pendientes del diagrama de Harker, pero serán más suaves.

El parámetro de Larsen es:

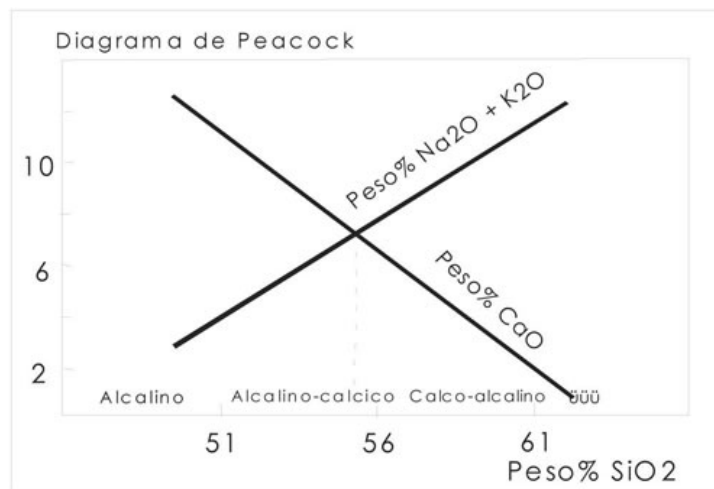
$$(1/3 \text{ SiO}_2 + \text{K}_2\text{O}) - (\text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$$

Se grafica el parámetro calculado versus los porcentajes de los óxidos del análisis químico de la roca en cuestión.

Indice de Peacock

Este se utiliza para clasificar asociaciones de rocas. El valor del mismo se obtiene graficando el SiO_2 % en abscisas versus el CaO %, y la suma de los álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) ambas en ordenadas. Como la curva del CaO tiene la tendencia inversa de la de los álcalis, entonces se interceptarán en un punto. Este punto se proyecta perpendicularmente sobre la abscisa y el valor de sílice así obtenido nos brinda el índice buscado. Según sea su valor la roca se clasificará en:

<u>Índice de Peacock: %SiO_2</u>	<u>Clasificación</u>
< 51	alcalinas
> 51 < 56	álcali-cálcicas
>56 < 61	calco-alcalina
> 61	cálcicas



Este diagrama permite visualizar si el incremento en álcalis en las rocas analizadas ocurre de manera brusca o suave, característica que está relacionada con la génesis del material analizado.

Diagrama AFM

Este diagrama de variación es del tipo triangular y es el más difundido de su tipo. Toma su nombre de los óxidos que se plotean en él. No debe confundirse con su homónimo metamórfico variación de la composición mineral con Al_2O_3 – FeO – MgO

$$A (\text{óxidos alcalinos}) = \sum (\text{Na}_2\text{O} \% + \text{K}_2\text{O} \%)$$

$$F (\text{óxidos de Fe}) = \text{FeO}_{\text{total}} \quad \text{FeO}^* = \% \text{FeO} + (\text{Fe}_2\text{O}_3 \% \times 0.8998)$$

$$fg = (71.85 \times 2) / 159.69 = 0.8998$$

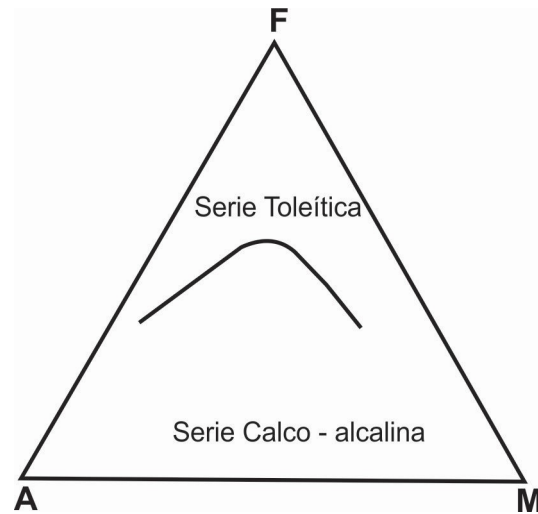
$$M (\text{por el MgO}) = \text{MgO} \%$$

El porcentaje de Fe_2O_3 para poder sumarse al % de FeO debe previamente transformarse en % FeO , multiplicándolo por el factor gravimétrico.

Luego se efectúa la sumatoria de $(A + F + M)$ para cada muestra, se re-calculan los términos al 100 $(\%A - \%F - \%M)$ y se representan en un gráfico triangular.

Es comúnmente utilizado en las series magmáticas subalcalinas para distinguir trenes de diferenciación toleíticos de los calcoalcalinos. Las rocas toleíticas tienen un fuerte enriquecimiento en Fe con respecto al Mg con respecto a las calcoalcalinas y tienen una

variación menor en el contenido en SiO_2 . Mientras que las rocas calcoalcalinas muestran enriquecimientos en álcalis y sílice. Estos dos tipos de rocas caracterizan zonas de subducción.



Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 7

Norma C.I.P.W.

La idea de los cálculos de normas fue introducida en petrología por **Cross, Iddings, Pirson y Washington**, quienes delinearon un sistema de cálculo por el cual, **a partir del análisis químico** de una roca se puede obtener una **asociación hipotética de minerales estándares**, conocido como **Norma**, para distinguirlo de la **Moda** (Cross et al. 1903). En honor a sus creadores se la conoce como **Norma CIPW**. El propósito original del cálculo fue esencialmente taxonómico, y se presentó simultáneamente con el procedimiento de cálculo un esquema clasificatorio basado en porcentajes de minerales normativos. Esta clasificación ha caído en desuso, pero el cálculo normativo mantiene su vigencia.

El procedimiento de cálculo se basa en una serie de **simplificaciones**, las más importantes de las cuales son:

- 1) **El magma supuesto cristaliza en condiciones anhidras**, de manera que **no se forman minerales hidratados** (ej: hornblenda, biotita, muscovita, etc).
- 2) Se supone que **los minerales ferromagnesianos están libres de Al_2O_3** , por lo tanto en la roca **no hay augita** $[\text{Ca}(\text{AlSiO}_6)(\text{Fe}_{0,37}, \text{Mg}_{0,39}, \text{Al}_{1,5})]$. De esta manera **el contenido de Al_2O_3 en la roca se emplea en formar feldespatos y feldespatoideos**, suponiendo que existe suficiente Na_2O , K_2O y CaO para satisfacer al Al_2O_3 .
- 3) La **relación Mg/Fe de todos los minerales ferromagnesianos** se asume que **es constante**.
- 4) Se considera la **incompatibilidad de varios pares de minerales**, por ejemplo Nefelina-Cuarzo, que nunca aparecen juntos en una misma norma.

Usando estos principios básicos, los diferentes óxidos pueden ser asignados a minerales en una particular secuencia a fin de calcular la asociación de minerales normativos. **La norma resultante a menudo muestra estrecha correspondencia con la mineralogía modal, particularmente cuando se trata de rocas básicas anhidras tales como gabros**, que se han enfriado lentamente (por lo cual se les puede establecer una moda). Se pueden encontrar varias **discrepancias**, por ejemplo, **en las rocas ricas en micas y hornblenda**. Es necesario, sin embargo, tener siempre presente que **el propósito original de la norma no fue llevar a cabo una correspondencia con la moda, sino tratar de indicar afinidades que eran de otra manera enmascaradas por diferencias en el tamaño de grano y en la mineralogía, causadas por diferentes contenidos de agua y distinta historia de enfriamiento**. Es realmente de gran mérito ser **capaz de comparar gabros con basaltos parcialmente vidriados**.

Los cálculos de norma son utilizados en la actualidad para varios propósitos, y han habido varias modificaciones al sistema original de Cross et al. Por ejemplo se emplea para la confección de ciertos diagramas de variación, siendo **la función más útil la distinción clasificatoria entre rocas sobresaturadas en sílice y subsaturadas en sílice**.

Procedimiento de cálculo: ver hoja aparte.

Efecto del estado de oxidación en la Norma CIPW

El **estado de oxidación del hierro** en una roca tiene un efecto importante en la norma, **influyendo significativamente en la saturación de sílice**. De este modo cuando se estudian **rocas altamente oxidadas**, suponiendo que la oxidación es un efecto secundario, se pueden obtener **resultados erróneos**, por lo cual se recomienda trabajar con **materias frescas**, es decir, tomar un trozo de roca y limpiarlo quitándole la parte externa, más expuesta y utilizar el corazón del trozo, esa será la muestra a analizar.

Considérense dos rocas que son idénticas excepto que una ha sufrido una alteración secundaria involucrando un incremento en la relación Fe^{+3}/Fe^{+2} . La roca oxidada contendrá más magnetita normativa y habrá entonces menos (MgO + FeO) disponible para formar diópsido, hipersteno y olivina. Como estos son silicatos se requerirá menos SiO_2 y entonces se llegará a un exceso relativo de SiO_2 en la norma de muestra oxidada. La oxidación puede cambiar una roca desde Ne-normativa a Hy-normativa o Qz-normativa. Lo más conveniente es tener los datos analíticos de Fe_2O_3 y de FeO por separado, pero muchas veces el dato de Fe viene dado como $Fe_2O_3^*$ (total). Para solucionar este problema es de práctica común adoptar un estado estándar de oxidación para las muestras analizadas antes de calcular las normas. Esto es necesario en todos los casos en que no se han practicado los análisis por separado de Fe^{+3} e Fe^{+2} . El estándar mejor adoptado es relativo pero en general se considera la relación Fe^{+3}/Fe^{+2} de la muestra menos oxidada del grupo y se ajustan las otras a este valor. Alternativamente Brooks (1976) ha sugerido estandarizar los análisis de rocas basálticas a una relación Fe_2O_3/FeO de 0,15.

$$Fe_2O_3 = 0,15 \cdot FeO$$

$$Fe_2O_3 = (Fe_2O_3)_t - FeO$$

$$(Fe_2O_3)_t - FeO = 0,15 \cdot FeO$$

$$(Fe_2O_3)_t = (0,15 \cdot FeO) + FeO = FeO(0,15 + 1) = 1,15FeO$$

$$FeO = \frac{(Fe_2O_3)_t}{1,15}$$

y

$$FeO = 0,87(Fe_2O_3)_t$$

Cuando no se conoce el análisis de FeO discriminado también se puede usar, para muestras frescas, los siguientes parámetros:

Parámetro de Irving- Baragar para rocas volcánicas:

Determina el límite superior de contenido de Fe_2O_3 en una roca basáltica de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%Fe_2O_3 = \%TiO + 0,15$$

Si el valor del $(Fe_2O_3)_i$ en el análisis es menor a este valor no se realiza ningún cambio, si es superior el exceso se convierte en FeO. Este ajuste conduce a normas más subsaturadas.

Para rocas plutónicas y volcánicas es más conveniente utilizar los parámetros de Lemaitre, los cuales se emplearán para el desarrollo del Trabajo práctico.

Coefficiente de Lemaitre: (1976, contrib. Mineral and Petrolog. sc: 181-189)

$$FeO = \frac{Fe_2O_3^* \cdot ox}{(1,1114 \cdot ox) + (1 - ox)}$$

$$Fe_2O_3 = \frac{FeO \cdot (1 - ox)}{ox}$$

Rocas volcánicas:

$$0,93 - 0,0042 \%SiO_2 - 0,022 (\%Na_2O + \%K_2O) = ox$$

Rocas plutónicas:

$$0,88 - 0,0016 \%SiO_2 - 0,027 (\%Na_2O + \%K_2O) = ox$$

Saturación de sílice en rocas

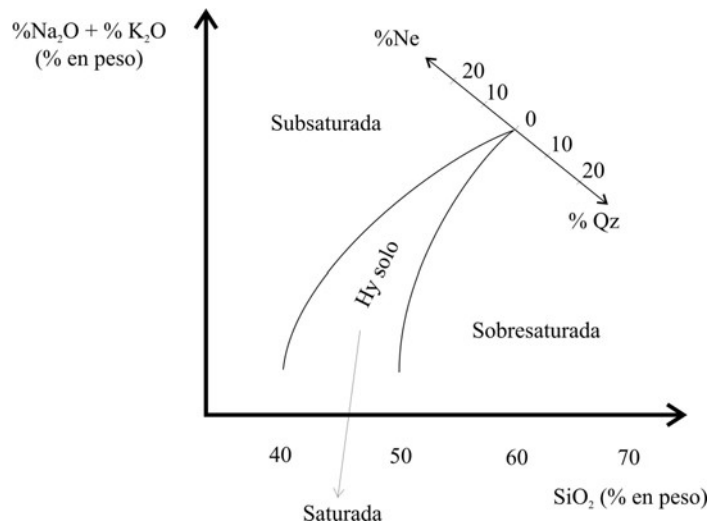
La gran mayoría de las rocas caen dentro de uno de los tres grupos normativos principales:

1) **Sobresaturadas en sílice:** Qz- Hy normativas.

2) **Saturadas en sílice:** Hy-Ol normativas.

3) **Subsaturadas en sílice:** Ol-Ne normativas.

El grado de saturación es altamente dependiente de la disponibilidad de SiO_2 , Na_2O y K_2O en el análisis. De este modo el diagrama álcali- sílice puede ser usado para hacer una predicción aproximada, como se observa en la figura.



Obsérvese que el campo de la sílice saturada se angosta a un ancho despreciable en la composición más sálica. Esto es realmente comprendido si se piensa que (Ol + Hy) en la norma es una asociación "buffer" que puede tener diferentes cantidades de sílice variando la relación Ol/Hy.

Cuando las rocas son ricas en MgO y FeO una cantidad grande de Hy provisorio se formará durante el cálculo de la norma. Grandes cantidades de sílice podrán ser acomodadas sin formar ni cuarzo ni nefelina. En rocas sálicas, sin embargo, hay una cantidad muy pequeña de Hy provisorio de modo tal que habrá una probabilidad muy pequeña de que el contenido de sílice sea el justo para mantener la asociación sin producir cuarzo o nefelina. De este modo las rocas traquíticas son ya sea, cuarzo o nefelina normativas mientras que muchos basaltos son olivino- hipersteno normativos.