



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Antecedentes y aplicaciones del Equilibrio Químico en Ingeniería Geológica

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniera Geóloga

P R E S E N T A

Flor Daniela Elizalde Ortiz

ASESORA DE MATERIAL DIDÁCTICO

Dra. Ana Laura Pérez Martínez

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018





Dirección General de Asuntos
del Personal Académico

Este trabajo fue realizado con el apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), dentro de las actividades para la elaboración del libro: “Química para Ingeniería” para el proyecto PAPIME No.- PE108317 y gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo brindado a través de este proyecto PAPIME.

*A la UNAM, a la Facultad de
Ingeniería y a todos mis profesores por el
apoyo brindado, en especial a la Dra.
Ana Laura.*

*Para mi madre; quien se ha mantenido al
pie de la batalla conmigo, alumbrando mi
camino.*

*A mi abuela María, por brindarme su
apoyo dándome un espacio en su casa y
en su vida.*

*A mi abuela Ángeles quien siempre tiene
la paciencia para escucharme.*

Y finalmente a Eric, mi León.

Índice

Índice

Resumen.....	5
Objetivos.....	6
Metodología	6
Capítulo 1. Generalidades	7
1.1 Introducción	7
1.2 Definición de Equilibrio Químico	7
1.3 Contexto Histórico	8
1.4 Bibliografía.....	11
Capítulo 2. Equilibrio químico	12
2.1 Constante de equilibrio de una reacción química e interpretación.....	12
2.2 Principio de Le Châtelier.....	14
2.3 Bibliografía.....	16
Capítulo 3. Equilibrio Ácido – Base.....	17
3.1 Propiedades ácido-base	17
3.2 Concepto de pH	19
3.3 Fuerza de los ácidos y bases.....	21
3.4 Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido.....	22
3.5 Bases débiles y la constante de ionización de una base	24
3.6 Ácidos dipróticos y polipróticos	25
3.7 Bibliografía.....	25
Capítulo 4. Equilibrio químico heterogéneo.....	26
4.1 Definición del equilibrio químico heterogéneo en disolución	26
4.2 Efecto del ion común.....	27
4.3 Equilibrio de solubilidad	29
4.4 El efecto del ion común y solubilidad.....	30
4.5 El pH y la solubilidad.....	30
4.6 Bibliografía.....	31
Capítulo 5. Ley de Henry.....	32
5.1 Ley de Henry	32

5.2	Bibliografía.....	34
Capítulo 6. Energía libre de Gibbs y equilibrio químico		35
6.1	Antecedentes.....	35
6.2	Energía libre de Gibbs.....	37
6.3	Energía Libre y equilibrio químico	39
6.4	Bibliografía.....	40
Capítulo 7. Aplicaciones en la Ingeniería geológica		41
7.1	Extracción de Cu	41
7.1.1	Generalidades.....	41
7.1.2	Extracción y metalurgia	42
7.1.3	Conclusiones.....	45
7.2	Disolución de rocas Calizas	46
7.2.1	Introducción: El Sistema Carbonato	46
7.2.2	Disolución de rocas calizas	47
7.2.3	Conclusiones.....	50
7.3	Fluidos Hidrotermales	51
7.3.1	Black Smokers y depósitos de tipo VMS.....	51
7.3.2	Energía geotérmica.....	54
7.3.3	Alteraciones Hidrotermales.....	56
7.3.4	México. Geotermia y yacimientos	57
7.3.5	Conclusiones.....	58
7.4	Química de aguas subterráneas	58
7.4.1	Generalidades y gases disueltos.....	58
7.4.2	Iones disueltos.....	61
7.4.3	Conclusiones.....	64
7.5	Bibliografía	65
Anexos		66
Anexo 1		66
Anexo 2		66

Resumen

Como parte de las actividades de generación de material didáctico por la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería, el presente trabajo es uno de los capítulos que se incluyen en el libro “Química para Ingeniería” correspondiente al proyecto PAPIME N°- PE108317, el cual tiene como finalidad elaborar material de apoyo a los estudiantes que lo requieran.

Este trabajo es una recopilación y síntesis de conceptos y temas en los cuales se aborda el equilibrio químico. A lo largo de los capítulos propuestos se explica de forma simple y clara conceptos teóricos necesarios para que el alumno que se encuentra estudiando alguna Ingeniería comprenda el tema y lo aprenda de forma significativa, de forma que se sienta motivado a estudiar la materia y consecuente tenga un mejor aprovechamiento.

El equilibrio químico forma parte de nuestra vida cotidiana, a nuestro alrededor, estando presente en infinidad de reacciones que se llevan a cabo continuamente como la disolución de CO_2 en el agua de lluvia, o bien en el océano. El poder entender la importancia de dicho equilibrio permitirá al alumno tener mejores bases de aprendizaje para cursos posteriores de termodinámica y ambiental.

Entre los subtemas que se desarrollan en el presente están: Equilibrios químicos homogéneo y heterogéneo, equilibrio ácido-base y energía libre; además se incluye un capítulo de aplicaciones directas en la Ingeniería Geológica donde se muestra la influencia de la química en reacciones que ocurren en ambientes geológicos.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la elaboración de material didáctico con el tema de equilibrio químico y los subtemas comprendidos, los cuales se incluyen en el libro “Química para Ingeniería” publicado por la Facultad, con el fin de proporcionar a los alumnos de las carreras de Ingeniería una fuente de información y que de esta forma logren un aprendizaje más sencillo y significativo de los temas de química. Por medio de la consulta de diferentes materiales bibliográficos, manuales y material digital se realizó la producción de esta obra la cual trata de mostrar de forma práctica y sintetizada la información recopilada.

Metodología

- Búsqueda y recopilación de información bibliográfica, tanto impresa como digital de los temas de interés.
- Análisis y síntesis de la información recabada.
- Elaboración de textos originales basándose en el contenido seleccionado.
- Elaboración de ejemplos de aplicaciones directas de equilibrio químico en la Ingeniería Geológica.

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Introducción

Los materiales didácticos realizados por la UNAM tienen el propósito de proveer al alumno de herramientas con las cuales se apoye en el aprendizaje de temas que durante la experiencia académica han demostrado ser difíciles de comprender.

Con base en esto, la DCB de la FI en colaboración con alumnos de dicha Facultad realizaron el libro "Química para Ingeniería" en donde se agrupan temas vistos en la materia de acuerdo a los planes de estudios, de una manera teórica lo suficientemente comprensible, con el propósito de que el estudiante obtenga información de su interés de una manera rápida y clara.

El capítulo desarrollado en este trabajo corresponde al tema de Equilibrio químico, donde se explican los conceptos de Equilibrio químico homogéneo y heterogéneo, se tratan los antecedentes históricos del tema y se ahonda en la relación de equilibrio químico en disoluciones acuosas y energía libre.

Al final del capítulo el alumno comprenderá la importancia del equilibrio químico y como aplicarlo en los sistemas termodinámicos.

1.2 Definición de Equilibrio Químico

Definición. Es el punto en donde una reacción reversible alcanza la misma velocidad tanto hacia la derecha como hacia la izquierda, es decir; cuando la velocidad de reacción de los reactivos hacia los productos sea la misma velocidad que de los productos hacia los reactivos, entonces se podrá decir que la reacción ha alcanzado el equilibrio químico.

Cuando las condiciones de la reacción sean favorables (temperatura constante en un sistema cerrado) entonces el equilibrio químico idealmente se mantendrá durante un tiempo indefinido.

¿Qué tipos de equilibrio químico existen?

Estos se dividen en dos grupos en general, homogéneos y heterogéneos donde su característica principal es como varía el estado de agregación de los diferentes componentes de la reacción.

- *Homogéneos*

Su estado de agregación se mantendrá a partir de los reactivos hacia los productos y viceversa, de forma que si unos se encuentran en estado gaseoso los otros también lo estarán.

- *Heterogéneos*

Aquí los estados de agregación de un lado a otro de la reacción podrán variar entre ellos.

1.3 Contexto Histórico

El desarrollo de un concepto como lo es el de Equilibrio Químico no es algo que se logre en un par de años, con unos cuantos experimentos ni mucho menos un concepto de reciente descubrimiento.

El inicio de su desarrollo se remonta a los siglos XVIII y XIX, donde la química era una ciencia apenas poco desarrollada. Si bien algunos científicos de la época tenían ciertos conocimientos y nociones acerca de las reacciones químicas y la forma en cómo se llevaban a cabo existían diversas creencias respecto a estas.

En esa época las reacciones químicas eran consideradas como realizables en una sola dirección (reactivos → productos) y de forma completa.

No es sino hasta el siglo XVIII cuando diferentes personajes comienzan a relacionar las leyes de equilibrio mecánico (estático) y de la conservación de la materia con reacciones químicas, por supuesto sin la intervención del tiempo y mucho menos pensando en un posible origen de equilibrio dinámico.

Con el desarrollo de las leyes electromagnéticas por parte de Faraday a partir del año 1834 en las cuales se involucra el tiempo se establece un modelo de análisis que después sería aplicado a las reacciones químicas:

Acción externa → Reacción interna → Evolución del sistema

A pesar de que este modelo es apenas una variante de la tercera ley de Newton, es fundamental para el desarrollo que vendría.

En dichas tablas solo se tenía el registro de la reacción inversa a la que Berthollet observó, por ello durante cierto tiempo no fueron tomadas en cuenta sus publicaciones.

A pesar de esto Berthollet estableció que existen reacciones que pueden ser reversibles o ir continuamente hacia ambos lados. En el lago notó que la cantidad excesiva de sal podía ser tomada como la concentración relativa de las especies influyendo directamente en el sentido y rapidez de la reacción y no siempre de forma completa el consumo de los reactivos.

Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage

Estos dos científicos noruegos se basaron en las investigaciones de Berthollet para explicar cómo las reacciones reversibles alcanzan un estado de equilibrio teniendo como argumento que la tendencia de una reacción que va de $A + B \rightarrow A' + B'$ es la misma que cuando va de $A' + B' \rightarrow A + B$ siempre y cuando se tenga en cuenta que hay una relación de los coeficientes estequiométricos y una constante.

De forma que inicialmente implantan una similitud entre los brazos de una balanza que se encuentra en equilibrio estático y los coeficientes que afectan a las especies a ambos lados de la reacción.

Sin embargo, antes de llegar al establecimiento de la constante de equilibrio suponen que existe un valor numérico para la magnitud de las fuerzas químicas que actúan en las reacciones; así como otro valor para cada elemento o compuesto para expresar su afinidad.

Asumiendo que estas fuerzas son proporcionales a las concentraciones de dichas sustancias reaccionantes y justificándose en la ley de acción de masas, Guldberg y Waage proponen un coeficiente de velocidad de reacción (ϕ) y de igual forma una ecuación para la velocidad de reacción:

$$v = \phi F$$

Donde v es la velocidad de reacción, ϕ el coeficiente de velocidad de reacción y F la fuerza que actúe en la reacción. Más adelante, mediante el desarrollo de cálculo diferencial se pudo establecer que dicho coeficiente corresponde a la constante de equilibrio químico.

Estos científicos fueron los primeros en desarrollar matemáticamente una ecuación para la comprobación de una constante de equilibrio.

Henry-Louis Le Châtelier

Finalmente a finales del siglo XIX Le Châtelier propone su ley la cual establece la acción de una variable intensiva como la presión o la temperatura sobre una reacción y la generaliza a diversos fenómenos ocasionando una universalidad ante la afirmación de tener un significado inequívoco.

Dicha universalidad ocasionaría una oleada de argumentos en su contra durante los años siguientes.

1.4 Bibliografía

Rafael Andrés Alemán Berenguer. (2012). El concepto de equilibrio químico. Historia y controversia. Real sociedad española de química, 108, 49-56.

Juan Quilez. (2017). Acerca de los orígenes de la ley de equilibrio químico. Real sociedad española de química, 113, 191-197

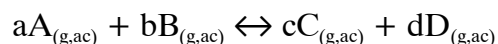
Cesar Tomé López. (2013). Pensando la química matemáticamente. 1718, de Cátedra de cultura científica.

Sitio web: <https://culturacientifica.com/2013/10/22/pensando-la-quimica-matematicamente/>

Capítulo 2. Equilibrio químico

2.1 Constante de equilibrio de una reacción química e interpretación

Recordando que una reacción reversible puede expresarse de forma general como:



Donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos y A, B, C y D son las especies reactivas, siempre y cuando los estados de agregación sean gaseosos o acuosos; y teniendo en cuenta que al ser la velocidad el factor determinante para que la reacción se encuentre en equilibrio, esta podría ser vista como una variable.

Comúnmente esta variable es designada con la letra K y puede ser calculada de la siguiente forma:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots \text{ (Ecuación 1)}$$

Siempre y cuando se conozca la temperatura a la cual se está llevando la reacción.

La expresión anterior fue propuesta por los químicos Cato Guldberg y Peter Waage y es conocida como la ley de acción de masas. Esta ley dice que *“para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tienen un valor constante K”*.

De forma que, si designamos la velocidad de la reacción de izquierda a derecha como K_{i-d} y como K_{d-i} a la velocidad de la reacción de derecha a izquierda, al pensar que la reacción se encuentra en equilibrio químico se deberá cumplir que:

$$K_{i-d} = K_{d-i}$$

Las concentraciones de los reactivos y productos en estado gaseoso pueden ser representadas en términos de sus presiones parciales.

Recordando que *“Un gas ideal es un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se puede describir completamente por la ecuación del gas ideal”* y siendo dicha ecuación la siguiente:

$$PV = nRT \quad \dots \text{(Ecuación 2)}$$

Donde P es la presión total aplicada, V es el volumen ocupado por el gas, n es el número de moles, R es la constante universal de proporcionalidad de los gases (0.0821 L·atm/K·mol) y T es la temperatura absoluta en Kelvin.

De forma que Si la reacción se lleva a cabo a temperatura constante, la presión parcial de un gas estará relacionada directamente con la concentración del gas en mol/L. Entonces para el cálculo de la constante de equilibrio cuando los reactivos y productos son gases pueden ser remplazadas las concentraciones por las presiones parciales, quedando:

$$K_p = \frac{P_{\text{productos}}}{P_{\text{reactivos}}}$$

La utilización del subíndice p en K indica que el cálculo de K fue a partir de las presiones. Se puede relacionar K_c y K_p si se supone un comportamiento ideal de los gases.

$$P_a = \frac{n_a RT}{V} \quad \text{y} \quad P_b = \frac{n_b RT}{V}$$

Al sustituir las presiones en la ecuación para determinar la constante de equilibrio se tendrá:

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_b RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_a RT}{V}\right)^a}$$

Dado que n_b/V y n_a/V tienen las mismas unidades de mol/L, pueden ser sustituidas por B y A respectivamente:

$$K_p = \frac{B^b}{A^a} RT^{\Delta n}$$

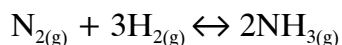
$$K_p = K_c RT^{\Delta n} \quad \dots \text{(Ecuación 3)}$$

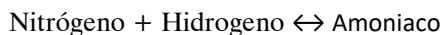
Donde Δn es b-a (moles de productos gaseosos – moles de reactivos gaseosos), al sustituir el valor de la constante de gases se llega a la expresión que relaciona ambas K:

$$K_p = K_c (0.0821T)^{\Delta n}$$

Pero, ¿cómo se determina la constante de equilibrio para una reacción?

A modo de ejemplo, en la reacción para la formación de amoníaco a partir de hidrogeno y nitrógeno de la siguiente forma:





Esta reacción es muy importante para la industria ya que se usa directamente para la producción de abono, productos de limpieza, textiles, entre muchos otros productos.

Para determinar K se deberá hacer el siguiente planteamiento:

$$K = \frac{(NH_3)^2}{(N_2)(H_2)^3}$$

Cabe destacar que entre los equilibrios se pueden distinguir los homogéneos de los heterogéneos, siendo un homogéneo aquel en el que los reactivos se encuentran en el mismo estado de agregación. Por consiguiente en los heterogéneos el estado de agregación de los reactivos será diferente.

Para la reacción del ejemplo donde se da la formación de amoniaco se tiene un equilibrio homogéneo ya que todos los reactivos se encuentran en estado gaseoso.

2.2 Principio de Le Châtelier.

Henri Le Châtelier fue un químico francés que durante el siglo XIX generalizó el comportamiento de un sistema en equilibrio llamándolo el Principio de Le Châtelier.

El principio, dice *“cuando un sistema en equilibrio se ve modificado en alguno de sus componentes ya sea en temperatura, presión o concentración, la reacción tenderá a desplazarse hacia el lado opuesto a la modificación para contrarrestar dicha alteración”*.

Dicho de otra forma, si en una reacción se le aumenta la cantidad ya sea de concentración, temperatura o presión por ejemplo: para los reactivos, al verse en desequilibrio la reacción se desplazará hacia la derecha es decir hacia una mayor formación de productos. Así mismo si lo que incrementase fuera en los productos la reacción tendería a desplazarse hacia la izquierda o bien hacia los reactivos.

Si por el contrario en lugar de aumentar las cantidades, estas disminuyeran entonces la reacción se desplazará hacia el mismo lado en el que se está viendo afectado el sistema.

La utilización de este principio es muy útil ya que se puede predecir el comportamiento de las reacciones químicas a partir de la realización de un cambio en sus condiciones.

Para su análisis se dividirá de acuerdo al tipo de cambio.

- *Cambios en su concentración*

Cuando se tiene un cambio en la concentración de alguna de las especies de la reacción lo primero que se verá afectado es la velocidad de reacción, esto debido a que la velocidad es proporcional a la concentración de una especie respecto a otra. De forma que al aumentar o disminuir la concentración de cualquier componente el equilibrio de la reacción se verá afectado hacia el lado donde sufrió dicha alteración. Por supuesto que después de cierto tiempo la reacción regresará de nuevo al equilibrio.

Es importante aclarar que los cambios en la concentración no afectan el valor en la constante de equilibrio (K).

- *Cambios en su temperatura*

Cuando una reacción sufre una modificación en su temperatura a volumen constante el equilibrio del sistema se desplazará hacia el sentido en el que se absorba el calor. Entonces dependiendo de si la reacción directa es exotérmica o endotérmica será el sentido en el que se desplace el equilibrio.

Cabe destacar que al aumentar la temperatura de los componentes en la reacción su rendimiento variará teniendo como consecuencia una alteración en el valor de K .

- *Cambios en su presión*

Debido a que los gases son el estado de agregación más susceptible a cambios de presión, las reacciones en las que se analizará dicho cambio de presión deberán estar en estado gaseoso.

Al verse modificada la presión en un lado de la reacción se espera que los cambios en el volumen del lado contrario se vean afectados inversamente proporcionales, sin embargo; de acuerdo al principio de Le Châtelier esto no precisamente se debe cumplir ya que el nuevo equilibrio puede alcanzarse al ser desplazado hacia el lado afectado.

Un aumento de presión por ejemplo; puede traer una reducción del volumen por supuesto junto con un equilibrio del lado donde se vio modificada la presión obligando a que el volumen no sufra un cambio drástico.

Es importante aclarar que el valor de la constante de equilibrio (K) permanece igual aunque el equilibrio se desplace.

A modo de resumen se tratará de resolver la siguiente cuestión
¿Qué es lo que representa la constante de equilibrio?

Representa un valor cuantitativo del equilibrio dinámico presente en una reacción siguiendo siempre la ley del equilibrio químico o ley de acción de masas (Ver Anexo 1).

2.3 Bibliografía

Brown, Theodore y cols. (2004). Química. La ciencia central. México: PEARSON.

Garzón, Guillermo. (1986). México. Fundamentos de Química General. México: McGraw Hill.

Chang, Raymond. (2002). Química. México. McGraw Hill.

Capítulo 3. Equilibrio Ácido – Base

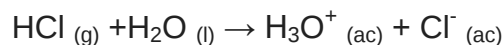
3.1 Propiedades ácido-base

Los ácidos y las bases son compuestos con características químicas completamente diferentes, al grado que si se mezclan entre ellos pueden llegar a neutralizarse entre sí. La primera definición de ácido y base fue dada por un químico sueco llamado Svante Arrhenius, quien relacionó el aumento de iones H^+ en los ácidos y de iones OH^- en las bases, sin embargo su definición se limitó a decir que ambos eran sustancias en estado acuoso, definición que, en la actualidad limita su estudio.

Más adelante en 1923 los químicos *Bronsted* y *Lowry* determinaron una definición más acertada para los ácidos y las bases relacionando a cada uno con la capacidad de transferencia de iones H^+ (protones). De forma que como definición un ácido es “una sustancia (molécula o ion) capaz de donar protones a otra sustancia” mientras que una base es “una sustancia capaz de aceptar protones” (Brown, 2004).

En una reacción donde participan un ácido y una base, el ácido siempre donará un protón y la base lo recibirá, por lo que en los productos se formará una base conjugada del ácido y un ácido conjugado de la base original.

Por ejemplo en la reacción del cloruro de hidrógeno gaseoso con agua se forma ácido clorhídrico

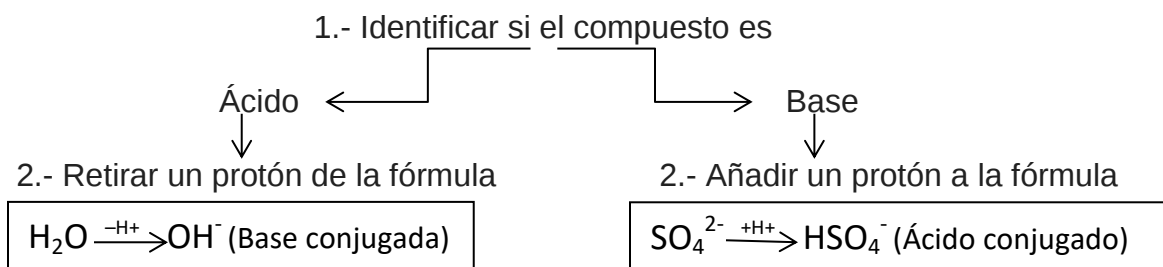


Dónde:

Ácido o base original	Conjugado
$HCl_{(g)}$ Cloruro de hidrógeno	$Cl^-_{(ac)}$
$H_2O_{(l)}$	$H_3O^+_{(ac)}$ Ácido clorhídrico

Para hacer más simple el aprendizaje de esto se puede formular la siguiente pregunta: ¿Cómo escribir la base o el ácido conjugado de un compuesto?

Pasos:



En el diagrama se muestra de forma simple los pasos necesarios para obtener la base o ácido conjugado de cualquier compuesto, esto a partir de la identificación del compuesto inicial seguido del retiro o suma de un protón. En el siguiente ejemplo se explica mejor.

Ejemplo: Identificar la base y el ácido conjugado de cada reactivo y construir la ecuación de reacción.

a) $\text{NH}_{3(\text{ac})}$

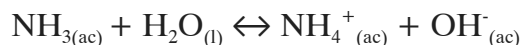
El amoníaco funciona como base al reaccionar con el agua por lo que su ácido conjugado se obtiene al añadir un protón a su fórmula de la siguiente forma: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
Entonces el ácido conjugado del amoníaco es un ion amonio.

b) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

El agua en la reacción inicial tiene el papel de ácido por lo que se determinará su base conjugada al retirar un protón de la fórmula: $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$

La base conjugada del agua es un anión hidroxilo.

La reacción total quedará entonces de la siguiente forma:



3.2 Concepto de pH

Para determinar la acidez de una disolución es necesario saber la cantidad de iones de hidrógeno (H^+) que contiene, la determinación de esta cantidad se obtiene mediante la aplicación de una sencilla fórmula:

$$pH = -\log(H^+) \quad \dots \text{(Ecuación 4)}$$

Donde:

H^+ es la concentración de iones en concentración molar (mol).

Esta fórmula es el logaritmo negativo de base 10 de $[H^+]$. Se le denominó pH debido a la potencia del ion hidrógeno. Existe una escala de pH a partir de la cual se puede determinar si la disolución es ácida o básica (alcalina), los valores de dicha escala van desde 0 hasta el 14, siendo los valores menores a 7 los pertenecientes a un grado de acidez, los mayores a 7 aquellos que son básicos y los iguales a 7 los neutros.

La determinación de esta escala fue dada por un químico danés llamado Søren Peter Lauritz Sørensen y se puede comprobar mediante la siguiente formulación:

Dado que el agua es una molécula que puede ser separada en iones $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$, se puede escribir lo siguiente

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

Donde:

- K_w es una constante conocida como producto iónico del agua, que vale 10^{-14}
- $[H_3O^+]$ es la concentración de iones hidronio
- $[OH^-]$ es la concentración de iones hidroxilo

Por lo tanto,

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$$

$$-14 = \log[H^+] + \log[OH^-]$$

$$14 = -\log[H^+] - \log[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Por lo que se pueden relacionar directamente los valores del pH y del pOH.

En disoluciones no acuosas o fuera de condiciones normales de presión y temperatura, un pH de 7 puede ser no neutro. El pH en el cual la disolución es neutra está relacionado con la constante de disociación del disolvente.

Para demostrar la utilización de la ecuación 4, supóngase que se desea calcular el pH de una disolución neutra a 25°C, de forma que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, entonces:

$$\text{pH} = -\log (1.0 \times 10^{-7}) = -(-7.00) = 7.00$$

Por lo tanto el pH de una disolución neutra a 25°C es de 7.00

Otra forma de medir el pH es por medio de tiras de papel tornasol llamadas papel pH. Estas tiras son sumergidas en la disolución y de acuerdo al color que presentan son utilizadas como indicadores de pH, además pueden ser utilizadas casi en cualquier fluido.

En la siguiente tabla se muestra la escala del pH así como los colores que toma de acuerdo a la prueba con papel tornasol.

		Acido		←	Neutro		→	Básico					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14



Entonces:

Si $\text{pH} < 7$, la disolución es ácida

Si $\text{pH} = 7$, la disolución es neutra

Si $\text{pH} > 7$, la disolución es básica

Imagen. 2. El pH está presente en todo lo que nos rodea, por ejemplo el limón tiene un pH alrededor de 2, mientras que la pasta de dientes se encuentra en el 9.

Para determinar el pH de una disolución se utiliza un potenciómetro o también llamado pHmetro, el cual está compuesto por un par de electrodos que interconectados miden las diferencias de potencial en la disolución acuosa en milésimas de volts, dicha diferencia de potencial se transcribe como valor de pH.

Cuadro 1. pHmetro o potenciómetro... ¿Cómo funciona?

El pH-metro es un sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución. La determinación de pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una fina membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de protones. En consecuencia se conoce muy bien la sensibilidad y la selectividad de las membranas de vidrio delante el pH.

Una celda para la medida de pH consiste en un par de electrodos, uno de mercurio o cloruro de mercurio y otro de vidrio, sumergidos en la disolución en la que queremos encontrar el pH.

La varita de soporte del electrodo es de vidrio común y no es conductor, mientras que el bulbo sensible, que es el extremo sensible del electrodo, está formado por un vidrio polarizable (vidrio sensible de pH).

Se llena el bulbo con la disolución de ácido clorhídrico 0.1N saturado con cloruro de plata. El voltaje en el interior del bulbo es constante, porque se mantiene su pH constante (pH 7) de manera que la diferencia de



Imagen. 3. Potenciómetro digital

3.3 Fuerza de los ácidos y bases.

Al disolver un ácido en el agua sus moléculas se disocian en iones, uno de los cuales es el ion hidrógeno o protón (H^+), como se ha visto. Según el tipo de ácido, sus moléculas se disociarán en más o menos cantidad de forma que producirán más o menos protones. A ello se deben las distintas fuerzas de los ácidos e igual situación se da con las bases (ver imagen 4).

Un ácido o una base tienen cierta fuerza de reactividad de acuerdo a la concentración de los iones de H^+ presentes en la solución.

Entre los ácidos que se pueden considerar como fuertes existen 7 y estos a su vez se dividen en dos tipos:

- Monopróticos $\rightarrow HCl, HBr, HI, HNO_3, HClO_3$ y $HClO_4$
- Dipróticos $\rightarrow H_2SO_4$

Ambos tipos de ácidos tienen la característica de que pueden disociarse completamente en agua, es decir forman iones H^+ en su totalidad. La diferencia elemental entre los monopróticos y los

dipróticos se basa en la cantidad de protones que donan durante una disolución. Los monopróticos donan únicamente un protón mientras que los dipróticos donan dos.

Algunos autores se refieren a ellos como “especies moleculares en estado puro” (Masterton, 1985) debido a su particularidad de disociarse totalmente.

Los ácidos fuertes tienen la característica de que existe siempre un átomo de hidrógeno unido por medio de un enlace covalente a un átomo de un no metal con alta electronegatividad como pueden ser el I, O, Br o Cl.

Respecto a las bases fuertes, las más comunes son los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos como NaOH, KOH y Ca(OH₂) y al igual que los ácidos fuertes también se disocian completamente en soluciones acuosas.

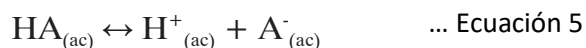
Acido conjugado	Base Conjugada
HClO ₄	ClO ₄ ⁻
HNO ₃	NO ₃ ⁻
HCl	Cl ⁻
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻
H ₃ O ⁺	H ₂ O
H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻
HF	F ⁻
HNO ₂	NO ₂ ⁻
HCOOH	HCOO ⁻
HC ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻
H ₂ S	HS ⁻
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻
HCN	CN ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
H ₂ O	OH ⁻
HS ⁻	S ²⁻
NH ₃	NH ₂ ⁻

Tabla de fuerza relativa de ácidos y bases.
Tomada del manual de Química, p.18, 2016. ¹

3.4 Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido.

Entre las características que presentan los ácidos y bases débiles es que se disocian parcialmente en agua, para determinar el grado de disociación en un ácido débil se utiliza la constante de equilibrio de la reacción.

Si se representa la ecuación de disociación como:

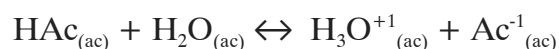


Y recordando que la constante de equilibrio se obtiene a partir del cálculo del cociente de los productos entre los reactivos, se tendrá:

$$K_a = \frac{(H^+)(A^-)}{HA}$$

El valor que se obtiene de la constante K_a representa la tendencia de ionización del ácido en agua, es llamada la constante de disociación o la constante de ionización para el ácido débil.

Uno de los ácidos débiles más comunes es el ácido acético (HAc) el cual al disociarse con agua da como resultado un ion hidronio y un ion de acetato:



Donde la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_a = \frac{(H_3O^{+1})(Ac^{-1})}{(HAc)(H_2O)}$$

Para la obtención de la constante todos los valores deben estar en concentración molar [mol/l]. Además cabe destacar que esta constante es únicamente dependiente de la temperatura y cuanto mayor sea el valor de la constante más fuerte o disociado será el ácido.

En la siguiente tabla se muestran los ácidos débiles más comunes con sus valores de K_a

Ácido	Fórmula estructural	Base conjugada	Reacción al equilibrio	K_a
Fluorhídrico (HF)		F^-	$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$	6.8×10^{-4}
Nitroso (HNO ₂)		NO_2^-	$HNO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NO_2^-(ac)$	4.5×10^{-4}
Benzoico (HC ₇ H ₅ O ₂)		$C_7H_5O_2^-$	$HC_7H_5O_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_7H_5O_2^-(ac)$	6.3×10^{-5}
Acético (HC ₂ H ₃ O ₂)		$C_2H_3O_2^-$	$HC_2H_3O_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac)$	1.8×10^{-5}
Hipocloroso (HClO)		ClO^-	$HClO(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + ClO^-(ac)$	3.0×10^{-8}
Cianhídrico (HCN)		CN^-	$HCN(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$	4.9×10^{-10}
Fenol (HC ₆ H ₅ O)		$C_6H_5O^-$	$HC_6H_5O(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_6H_5O^-(ac)$	1.3×10^{-10}

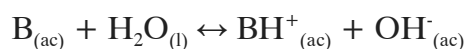
* El protón que se disocia se muestra en azul.

Tabla que contiene a algunos ácidos débiles y sus constantes K_a (tomada de Brown, Theodore y cols. (2004). Química. La ciencia central. p.628)

3.5 Bases débiles y la constante de ionización de una base

Una base débil es aquella que tiene la capacidad de aceptar un ion H^+ y no le es posible disociarse por completo en agua.

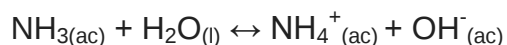
La reacción de equilibrio entre una base B y agua se representa mediante la siguiente ecuación:



De la cual se puede obtener una constante de equilibrio llamada constante de disociación de una base o constante de basicidad K_b

$$K_b = \frac{(BH^+)(OH^-)}{B}$$

El amoníaco es la base débil más común, al mezclarse con agua se formará el ácido conjugado correspondiente (NH_4^+) y la molécula OH^-



3.6 Ácidos dipróticos y polipróticos

Un ácido se define, como poliprótico cuando dispone de más de un protón o molécula H^+ en su estructura. De forma particular si el ácido presenta dos moléculas disponibles de H^+ se llamará ácido diprótico, mientras que si tiene 3 será un ácido triprótico y así sucesivamente, aunque todos son polipróticos.

Los ácidos polipróticos se disocian de forma escalonada y en cada disociación se tiene una constante de disociación diferente y única; el número de moléculas H^+ disponible en el ácido definirá el número de etapas en las que se disociará.

Los valores de las constantes de disociación disminuyen en cada disociación, de forma que el valor de K_{a1} será mucho mayor que K_{a2} y a su vez de K_{a3} . En el Manual de Química se pueden consultar las constantes de disociación para ácidos y bases a t° y p constantes¹.

1.- Manual de Química. Recopilado por Ana Laura Pérez Martínez. (2016). División de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería. UNAM.

3.7 Bibliografía

Brown, Theodore y cols. (2004). Química. La ciencia central. México: PEARSON.

Masterton W.L., Hurley, C.N., (2003). Química: Principios y Reacciones. Madrid. Thomsom Editores.

Manual de Química. Recopilado por Ana Laura Pérez Martínez. (2016). División de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería. UNAM.

McMurry E., John y Fay C., Robert.(2009). Química General. México. PEARSON.

Capítulo 4. Equilibrio químico heterogéneo

4.1 Definición del equilibrio químico heterogéneo en disolución

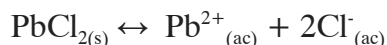
Cuando una reacción contiene sustancias ya sea en los productos o en los reactivos en *diferentes estados de agregación* y al mismo tiempo se encuentra en *equilibrio* se dice que existe un equilibrio químico heterogéneo.

Por ejemplo para la siguiente reacción:



El reactivo se encuentra en estado sólido mientras que los productos se presentan en sólido y gaseoso, la reacción como tal se encuentra en equilibrio aunque no todas las sustancias estén en el mismo estado de agregación, por lo que se tiene un **equilibrio químico heterogéneo**.

De igual forma para una reacción en estado acuoso:



El reactivo se encuentra en estado sólido mientras que los productos pasan a estado acuoso, la reacción como tal se encuentra en equilibrio a pesar de los diferentes estados de agregación presentes.

De acuerdo a la regla que ya se conoce para el cálculo de la constante de equilibrio, se tendrá:

$$K = \frac{(\text{Pb}^{2+})(\text{Cl}^{-})^2}{(\text{PbCl}_2)}$$

Sin embargo hay ciertos aspectos que hay que aclarar para el cálculo de la constante:

Cuando se tenía una reacción donde todos sus componentes se encontraban en el mismo estado de agregación (acuoso por ejemplo) y el disolvente de un reactivo era agua; el agua era considerada como una sustancia pura por lo cual no se sustituía en la ecuación para el cálculo de la constante.

Para el caso de los equilibrios heterogéneos al estar algunos de los reactivos o productos en estado sólido o líquido no se puede expresar su concentración para ser sustituido en la ecuación de K, por lo que se consideran como sólidos o líquidos puros evitando que sean incluidos en la ecuación.

Por ejemplo, volviendo a la reacción:



Al ser sólidos el CaCO_3 y el CaO la expresión para calcular la constante de equilibrio quedaría de la siguiente forma:

$$K_{eq} = \text{CO}_2$$

Pero al ser el CO_2 un gas, las concentraciones de los gases pueden ser remplazados por sus presiones parciales, quedando:

$$K_{eq} = P_{\text{CO}_2}$$

Para el caso inicial (1) la expresión para calcular K sería:

$$K = (\text{Pb}^{2+}) (\text{Cl}^-)^2$$

Sin embargo hay que recordar *¿Qué es lo que representa la constante de equilibrio?*

K es un valor numérico constante y único para cada reacción que representa el momento justo en donde la reacción se encuentra en equilibrio, es decir cuando la velocidad de formación de reactivos es igual a la velocidad de formación de productos.

Tener claro el significado de K permite relacionarlo adecuadamente de acuerdo al tipo de equilibrio y el estado de agregación.

4.2 Efecto del ion común

Al mezclar una sal con agua común, la sal se disuelve dando un catión y un anión.

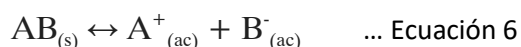


Imagen 4. Disolución de sal en agua

Conforme se aumenta la cantidad de la sal presente en la solución, en cierto momento se llegara a un punto en que la solución no sea capaz de disolver más por lo que parte de la sal comenzará a precipitar; entonces se tendrá una disolución saturada.

En dicha disolución al estar disolviendo la sal, los iones están en constante movimiento entre la disolución y el precipitado. Este es un tipo de proceso en equilibrio por lo que se puede escribir su ecuación de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{(A^+)(B^-)}{(AB)}$$

El aumento en la concentración de la sal no ocasiona ningún cambio significativo en la concentración de los iones en solución por lo que la ecuación anterior quedaría de la siguiente forma:

$$K = (A^+)(B^-) \quad \dots \text{Ecuación 7}$$

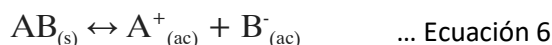
A la expresión anterior se le conoce como *producto iónico*.

“El producto iónico de una sustancia ... es el producto de las concentraciones de los iones presentes en el compuesto cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la fórmula de la sustancia”
Garzón, 1986.

Lo correcto es que la constante K_{eq} se represente como K_{ps} y se denomine *Constante del producto de solubilidad*.

Efecto del ion común

Para la reacción original donde participa una sal con un grado de solubilidad determinado y que forma dos iones



Cuando a la reacción se le aumenta la concentración de uno de los iones, el equilibrio de la reacción tenderá a desplazarse hacia la izquierda originando una precipitación de la sal original y disminuyendo su solubilidad.

A este efecto se le llama *efecto del ion común*, y se logra añadiendo otra sal que comparte un ion con la existente.

Lo anterior se debe a que al añadir a la disolución un compuesto iónico que presenta un ion en común con el electrolito débil en la disolución, la ionización del electrolito disminuye notablemente esto debido a un aumento en la concentración de los iones.

El efecto contrario se denomina *efecto de salinidad* y se da cuando en lugar de agregar una sal con iones comunes se le agrega una sal con ningún ion en común lo que origina que la solubilidad de la sal poco soluble en la reacción aumente y no se presenten precipitados, esto debido a que la fuerza iónica del medio aumenta afectando la actividad de los iones de la sal inicial.

4.3 Equilibrio de solubilidad

La solubilidad se define como *“la cantidad de una sustancia que se disuelve en un volumen dado de disolvente a determinada temperatura”* McMurry-Fay, 2009.

Se representa por la letra S y sus unidades son g/L o mol/L.

En una disolución que se le agrega constantemente una sustancia para ser disuelta, en cierto momento se alcanzará un equilibrio dinámico entre iones ocasionando que no exista más disolución y comience a precipitar.

Es en este punto donde la disolución se encuentra saturada.

Existen diversos factores que determinan la solubilidad de una sustancia, entre los cuales están la temperatura y la presión.

La variación en la temperatura y la presión en una disolución provocan alteraciones en la solubilidad. Por ejemplo; al aumentar la temperatura en un gas su solubilidad en una disolución disminuirá debido a la pérdida de CO₂. Para sólidos, por el contrario la temperatura mejora la solubilidad casi de cualquier compuesto.

La presión por otra parte solo tiene efecto en la solubilidad de los gases, la Ley de Henry ilustra perfectamente este caso (Cuadro 2), en el capítulo 5 se explica dicha ley.

Además de la temperatura y la presión existen otros factores que permiten predecir si el compuesto es o no soluble, si precipita y qué cantidad se disolverá. A estos factores se les llama equilibrios de solubilidad y los cuales son: la constante del producto de solubilidad y la solubilidad

Cuadro 2. Ley de Henry

“A una temperatura constante la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido”

4.4 El efecto del ion común y solubilidad

Cuando se habló del efecto del ion común en la sección 4.2 se explicó la forma en que actúa una nueva sal, que comparte un ion común con la disolución reduciendo la solubilidad de la sal original y desplazando el equilibrio.

Esta nueva sal actúa como soluto, además de que en general la primera sal es menos soluble que la agregada.

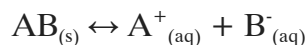
Para realizar el cálculo de la Kps en presencia de un ion común hay que tener en cuenta que el valor de esta constante no se modifica ante la presencia de solutos adicionales si no que lo único que varía es la solubilidad.

4.5 El pH y la solubilidad

El pH es una condicionante importante en la solubilidad de sustancias.

Es importante recordar que en una disolución al agregarse iones OH⁻ aumentará su pH haciendo más básico el medio y por el contrario al agregar iones H⁺ su pH disminuirá volviendo más ácida la disolución.

Cuando se tiene una disolución en equilibrio por ejemplo:



Esta tiene un pH ya definido y el cual corresponde al equilibrio de la misma reacción.

Sin embargo; si se le agrega un soluto con un pH diferente, por ejemplo: con un pH más ácido o de menor grado, la disolución original tendrá que modificar su estado de equilibrio y su pH por lo que a su vez la capacidad de solubilidad cambiará.

Esta solubilidad puede aumentar o disminuir según sea el pH de la disolución. Normalmente al volverse más ácida una disolución tiene mayor capacidad de disolución.

Es importante destacar que el lado hacia el cual se desplaza el equilibrio es contrario al lado hacia el cual aumenta la solubilidad; y por supuesto que las bases y ácidos insolubles tenderán a disolverse en disoluciones de pH opuesto.

4.6 Bibliografía

Brown, Theodore y cols. (2004). Química. La ciencia central. México: PEARSON.

McMurry E., John y Fay C., Robert.(2009). Química General. México. Pearson Educación.

Garzón, Guillermo.(1986). Fundamentos de Química General. México. McGraw Hill.

Chang, Raymond. (2002). Química. México. McGraw Hill.

Capítulo 5. Ley de Henry

5.1 Ley de Henry

La presión es un factor que tiene muy poca influencia sobre los líquidos y los sólidos, sin embargo sobre los gases su influencia es muy alta, al grado que propiedades como la solubilidad de un gas en un líquido se ve directamente afectada por la presión a la que esté sometido dicho gas.

William Henry fue un químico inglés, que vivió en el siglo XVIII y quien desarrollo la famosa Ley de Henry, la cual dice lo siguiente; *que la cantidad de un gas que se disuelve en un líquido a cierta temperatura es directamente proporcional a la presión a la que se encuentra el gas.*

Para explicar su ley, Henry desarrollo la siguiente expresión:

$$p=XK$$

En donde p es la presión a la que está sometido el gas para encontrarse en equilibrio con la disolución, X es la concentración de gas que se disuelve en el líquido (en fracción molar) y K es la constante de Henry la cual depende del soluto, del disolvente y de la temperatura.

Una de las aplicaciones más directas de esta ley es para explicar los cambios de ácido carbónico en la sangre. La cantidad de ácido carbónico disuelto en la sangre depende de la presión del CO_2 que se encuentre en el cuerpo humano, durante la realización de ejercicio o la excitación, la respiración se vuelve rápida ocasionando una aceleración en la actividad del metabolismo y a su vez la presión del CO_2 aumenta originando una mayor disolución de CO_2 en la sangre y produciendo una concentración mayor de ácido carbónico. Cuando una persona sufre una fuerte alteración de ácido carbónico y su cuerpo no tiene el suficiente CO_2 en la sangre puede llegar a sufrir desmayos, pérdida del conocimiento e incluso convulsiones.

III. *Experiments on the Quantity of Gases absorbed by Water, at different Temperatures, and under different Pressures. By Mr. William Henry. Communicated by the Right Hon. Sir Joseph Banks, K. B. P. R. S.*

Read December 23, 1802.

Imagen 5. Título del documento escrito por William Henry en 1800. Tomada del Anexo 2

el agua se agitaron juntos; y la llave B se abrió bajo el mercurio, que ascendió a la vasija.

La agitación continuó, para preservar el mismo nivel de mercurio dentro del recipiente; y, cuando no subió más. La cantidad del mercurio que había ingresado al recipiente indicaba la cantidad de absorción que se había tenido.

Los experimentos de Henry no solo se limitaron al agua y mercurio con aire, sino que realizó varios de ellos para determinar la absorción del ácido carbónico en agua, demostrando que la temperatura determina gran parte de la capacidad de solubilidad de agua obteniendo una tabla (ver anexo 2) con las solubilidades determinadas en cada experimento realizado.

Entre los gases con los que trabajó fueron: el gas de hidrógeno sulfurado, el óxido nitroso, el hidrógeno fosforado, el óxido de carbón gaseoso, el hidrógeno carburado y el hidrógeno; estos para los menos solubles.

5.2 Bibliografía

Brown, Theodore y cols. (2004). Química. La ciencia central. México: PEARSON.

Keenan, Charles y cols. (1985). Química General Universitaria. México. Compañía Editorial Continental

Henry, William (1667). Experimentos sobre la cantidad de gases absorbidos por el agua, a diferentes temperaturas y bajo diferentes presiones.

Descargado de <http://rstl.royalsocietypublishing.org/> (Se agrega en los anexos como anexo 2)

Capítulo 6. Energía libre de Gibbs y equilibrio químico

6.1 Antecedentes

Para poder entender el concepto de energía libre y su relación con el equilibrio químico es necesario inicialmente recordar ciertos conceptos fundamentales así como las tres leyes de la termodinámica.

En un sistema existen ciertos elementos que lo componen como lo es la energía interna y la entalpía. **Energía** se representa por la letra E; cuando existe una variación de ésta dentro del sistema (ΔE , diferencia de energía) se entiende que es el resultado de un cambio de temperatura por transferencia de calor o por la realización de un trabajo por el mismo sistema.

El cambio en la **entalpía** se representa por ΔH y se define como la cantidad de calor liberado o absorbido durante un cambio de energía a presión constante.

El signo de ΔH permite decir si se liberó calor o no en el:

+ $\Delta H \rightarrow$ proceso endotérmico

- $\Delta H \rightarrow$ proceso exotérmico

Ambas propiedades, la entalpía y la energía se encuentran relacionadas en la siguiente expresión:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad \dots \text{Ecuación 8}$$

Donde Δn es la diferencia de moles entre productos gaseosos y reactivos gaseosos, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta a la cual se encuentra el sistema.

En un proceso de cambio a presión constante, el cambio de entalpía ΔH está dado por:

$$\Delta H = \Delta(E + PV)$$

Sin embargo recordando de la ecuación 2 presentada en la sección 2 ($PV=nRT$) se puede obtener directamente la ecuación 8.

La entalpía de formación es un tipo de entalpía de reacción cuando esta se lleva a cabo en condiciones estándar (25°C y 1 atm), se representa por ΔH_f° y es la variación de la entalpía cuando

se forma 1 mol de compuesto a partir de sus reactivos puros [por ejemplo $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $C_{(grafito)}$] en estado normal (estado más estable de los elementos de reacción). La entalpía de formación de un compuesto puede tener un valor negativo indicando que la reacción es exotérmica o positiva siendo la reacción endotérmica. Para la mayoría de los elementos puros en su forma más estable su entalpía de formación ΔH_f° siempre será igual a cero debido a que son tomados como valores referencia.

Una reacción puede ser **espontánea** o **no espontánea** dependiendo de si ocurre en determinadas condiciones. La espontaneidad de un proceso ocurre solo en una dirección y no necesariamente en dirección opuesta al invertir las condiciones.

Los procesos espontáneos permiten una disminución de la energía del sistema, debido a que liberan la energía en forma de calor.

Una reacción espontánea no siempre es exotérmica, sin embargo la espontaneidad se ve favorecida si se tiene una reacción exotérmica, aunque, no la garantiza.

Lo anterior lleva a la definición de un proceso **reversible** e **irreversible**. En un proceso reversible basta con invertir el procedimiento original para que regrese a su estado, ya sea extrayendo el calor aplicado o la fuerza. Un proceso irreversible es un poco más complejo ya que no se puede invertir; para regresarlo a su estado original se deberán aplicar nuevos procesos por medio de la aplicación de trabajo.

De forma que la espontaneidad y la reversibilidad se relacionan de la siguiente manera:

- Cualquier reacción espontánea es un proceso irreversible.
- Un proceso reversible es todo aquel que se encuentre en equilibrio.

La **entropía** es representada por la letra S y se define como el desorden relativo de los átomos en el sistema. El valor de ΔS siempre será igual o mayor a cero (si está en equilibrio).

Además sabiendo que un sólido es un estado de mayor orden que un líquido; a su vez que el líquido lo es con respecto a un gas; se tiene que:

$$\Delta S_{\text{sólido}} < \Delta S_{\text{líquido}} < \Delta S_{\text{gas}}$$

La entropía es una función de estado cuyos valores se encuentran reportados en tablas a condiciones estándar (25°C y 1 atm) para la mayoría de los elementos en su forma más estable (ver Manual de Química).

Una función de estado es una variable termodinámica que no depende de cómo ocurrió la transformación, es decir si en un sistema se lleva a cabo un cambio de A a B, donde la temperatura en A es de 0°C y B es de 50°C, no importará si primero se eleva la temperatura a 100°C para después disminuir a 50°C o bien si primero se disminuyó a -30°C y después se elevó a 50°C, al final el sistema llegará a los 50°C. La temperatura es una función de estado ya que solo depende del estado inicial y final del sistema considerado.

Leyes de la termodinámica

- *Primera Ley*
La energía se conserva, es decir que no se crea ni se destruye solo se transforma en calor o trabajo.
- *Segunda Ley*
La entropía (desorden) del universo está en constante aumento, o bien, en el caso de una reacción química, al producirse esta, de forma espontánea la entropía en el universo aumenta.
- *Tercera Ley*
Un sistema que se encuentra a una temperatura de cero absoluto tendrá una entropía nula, es decir se encontrará en perfecto orden. Así mismo cualquier sistema que se encuentre a una temperatura mayor a cero, tendrá siempre una entalpía positiva debido al grado de excitación de las moléculas.

6.2 Energía libre de Gibbs

Gibbs desarrolló una ecuación de estado para explicar la energía de un sistema;

$$G = H - TS$$

Donde T es la temperatura absoluta del sistema. La energía libre de Gibbs consiste en aquella energía disponible en un sistema para realizar un trabajo siempre y cuando se esté a *temperatura y presión constante*, de forma que si se escribe el cambio en la energía se tiene que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots \text{Ecuación 9}$$

Cabe destacar que ante un cambio de la energía total ΔH , ésta se divide en dos componentes: ΔG y ΔS , estando la segunda componente (entropía) no disponible para su cuantificación o uso; de forma que:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

A partir de la ecuación 9, se puede saber si un proceso es espontáneo o no con base en el signo que tenga ΔG ; por supuesto que esto se cumplirá, como ya se comentó siempre que el proceso ocurra a presión y temperatura constantes.

- ΔG negativa: la reacción es espontánea en sentido directo
- ΔG igual a cero: la reacción se encuentra en equilibrio
- ΔG positiva: la reacción no es espontánea en sentido directo, por lo que requerirá la aplicación de trabajo sobre el sistema para cumplirse. La reacción inversa si es espontánea.

Una disminución de la energía libre implica que el sistema tiene menos capacidad para realizar un trabajo, así mismo una reacción espontánea, siempre provocará una disminución de la energía libre debido a que siempre buscará el equilibrio.

El valor y la magnitud de ΔH y ΔS a temperatura y presión constantes siempre se verán relacionados y serán los que determinarán si el proceso es o no espontáneo. Aunque al ser un factor dentro de la ecuación la T tendrá influencia directa en la dirección de la espontaneidad.

Cuadro 3. Cociente de Reacción Q

El cociente de reacción Q es una medida de la cantidad relativa entre productos y reactivos presentes en una reacción.

Para una reacción ya conocida $aA + bB \rightarrow cC + dD$, se puede calcular Q a partir de:

$$Q = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b}$$

A pesar de que el cálculo de Q resulta ser de la misma forma que K, y aunque su relación es muy estrecha, la diferencia principal entre Q y K es que el cálculo de K se basa en las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio mientras que Q se puede calcular sin que la reacción se encuentre necesariamente en equilibrio.

De forma que:

- Si $Q < K$, se tendrá una mayor cantidad de productos por lo que la reacción se verá favorecida hacia la izquierda para lograr el equilibrio
- Si $Q > K$, se tendrá una mayor cantidad de reactivos por lo que la reacción se verá favorecida hacia la derecha para lograr el equilibrio
- Si $Q = K$, la reacción se encuentra en equilibrio

6.3 Energía Libre y equilibrio químico

Hasta ahora se ha visto la forma para calcular ΔG en condiciones estándar; pero, ¿Qué pasa cuando la reacción no se encuentra bajo condiciones estándar?

Para esto, se propuso una nueva fórmula que relaciona el cociente de reacción con la energía libre de la siguiente forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \dots \text{Ecuación 10}$$

Siendo R la constante universal de los gases igual a 8.314 J/molK, y T la temperatura absoluta.

Cabe recordar que bajo condiciones estándar $\Delta G = \Delta G^\circ$, esto debido a que en este contexto las concentraciones de los reactivos y productos son iguales a 1, por lo cual se puede interpretar que la reacción se encuentra en equilibrio.

Entonces, para reacciones en condiciones estándar; recordando que cuando la reacción se encuentra en equilibrio: $\Delta G = 0$ y entonces $Q = K_{eq}$.

Al sustituir $Q = K_{eq}$ en (2) y el valor de ΔG , se tendrá:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$$

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_{eq}$$

El hecho de que $\ln K_{eq}$ sea positivo implica que K_{eq} siempre será > 1 , y a su vez ΔG será siempre negativo.

Obteniéndose la siguiente relación:

- ΔG negativo: $K_{eq} > 1$
- ΔG cero: $K_{eq} = 1$
- ΔG positivo: $K_{eq} < 1$

Cuadro 4. ¿Qué representa la magnitud de K?

$K > 1$: Se trata de una reacción directa, la cual progresará hasta agotarse uno o los reactivos.

$K \approx 1$: Las concentraciones de reactivos y productos se encuentran en equilibrio.

$K < 1$: La concentración de productos ya formados es menor a los reactivos.

De forma que al final la constante de equilibrio de una reacción determinará el signo o valor de ΔG lo que a su vez establecerá la espontaneidad de la misma. De igual forma si se conoce el valor de ΔG para cierta reacción se podrá calcular su constante de equilibrio a cualquier temperatura. La relación entre la energía libre y la constante de equilibrio al final se ven íntimamente mezcladas siendo un punto clave en la determinación de la espontaneidad.

6.4 Bibliografía

Brown, Theodore y cols. (2004). Química. La ciencia central. México: PEARSON.

Keenan, Charles y cols. (1985). Química General Universitaria. México. Compañía Editorial Continental

Perez. Ana Laura (2016). Manual de Química. México. Facultad de Ingeniería. UNAM. División de Ciencias Básicas.

McMurry E., John y Fay C., Robert. (2009). Química General. México. Pearson Educación.

Capítulo 7. Aplicaciones en la Ingeniería geológica

7.1 Extracción de Cu

7.1.1 Generalidades

El cobre (Cu) se encuentra clasificado entre los metales más utilizados en la industria, esto debido a las propiedades que posee; como son la alta conductividad, excelente maleabilidad, entre otras propiedades termodinámicas y magnéticas.

Los sulfuros minerales proporcionan al mundo más del 90% del cobre demandado, por lo cual las técnicas de extracción de Cu a partir de sulfuros han sido constantemente mejoradas desde su invención.

El cobre normalmente es extraído de *yacimientos de tipo pórfido cuprífero*, el cual es formado a partir de la intrusión de un magma con bajo contenido en agua en la corteza; al ascender el magma hacia niveles superficiales y antes de que ocurra una abundante cristalización, algunas fracciones de este magma de alto nivel son extruidas formando entonces una suite de pórfidos (Robb, 2005).

Debido a que el Cu es compatible con el magma, éste se enriquece en Cu y satura a los fluidos, por lo que después de la cristalización se tendrá una abundante cantidad de Cu presente en los fluidos residuales.

Estos depósitos contienen un gran volumen de mineralización primaria de sulfuros de cobre y hierro (Fe), y satisfacen cerca de tres cuartas partes de la demanda de Cu en el mundo, la mitad de molibdeno (Mo) y una quinta parte de oro (Au) (Ortiz, 2012).

Durante el emplazamiento de cuerpos intrusivos, se exsuelve una gran cantidad de agua proveniente del magma, por lo que al expulsarse se produce un hidrofracturamiento en las rocas encajonantes ocasionando un mayor flujo de fluido mineralizante por las rocas. Esto explica las grandes dimensiones que pueden llegar a presentar este tipo de depósitos.

Los principales minerales de cobre son:

- Calcopirita (CuFeS_2)
- Calcosita (Cu_2S)
- Bornita (Cu_5FeS_4)
- Malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)
- Tetrahedrita ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + x(\text{Fe}, \text{Zn})_6\text{Sb}_2\text{S}_9$)
- Azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)
- Cuprita (Cu_2O)
- Crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

De los cuales los tres primeros son sulfuros.

7.1.2 Extracción y metalurgia

Debido a que durante la extracción de cobre la roca es considerablemente pobre en contenido mineral (0.4-1% Cu) existen dos técnicas metalúrgicas a partir de las cuales se hace el refinado para la concentración y eliminación de impurezas; el primero pirometalúrgico y el segundo hidrometalúrgico, siendo el primero el más usado.

El proceso pirometalúrgico se divide en 4 etapas: fusión, conversión, refinado a reducción y refinado electrolítico (Biswas-Davenport, 1993). Para nuestros fines la etapa de interés es la fusión.

Previo a cualquier proceso pirometalúrgico, la roca minada debe ser molida y pulverizada hasta la obtención de partículas finas.

Las etapas por las cuales pasa el mineral de cobre son:

- *Concentración por flotación de espuma*
Es un método de concentración donde se obliga al mineral a adherirse a las burbujas que flotan. Se usan reactivos para extraer el mineral utilizando la propiedad hidrofóbica del Cu,

mientras que los minerales de ganga son hidrofílicos. La flotación se retira manualmente cuando dichos concentrados tienen de 20 a 30% de Cu.

- *Tostación*

Consiste en la oxidación parcial de sulfuros por flotación. Durante esta oxidación los sulfuros son eliminados parcialmente en forma de óxido de sílice (SiO_2). Los concentrados reaccionan con el aire cuando el tostador u horno alcanza temperaturas entre los 500 y 700°C.

El producto del tostado es llamado calcinado y está compuesto por óxidos, sulfatos y sulfuros. La tostación es un proceso que se origina por sí mismo a partir de la interacción del O_2 originando una corriente de gases de SO_2 (con concentraciones entre 5-15%) haciendo factible la recuperación de azufre (Biswas-Davenport, 1993).

La energía utilizada en este proceso proviene mayormente de las reacciones exotérmicas de la interacción del O_2 . Además este proceso aumenta la concentración de Cu al eliminar el Fe durante la fundición.

- *Fundición de mata*

Se trata de formar dos fases líquidas de sulfuro, la primera contiene el cobre y la segunda la escoria. La mata corresponde a la concentración de Cu en forma de sulfuros y minerales valiosos; ésta es oxidada para formar blíster (cobre principalmente) impuro mientras que la escoria puede ser desechada según los intereses.

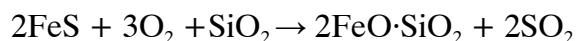
La fusión de matas se lleva a cabo cuando al fundir la carga se alcanzan aproximadamente los 1200°C con sílice. Cabe resaltar que el sílice junto con el aluminio (Al), los óxidos de Fe, la cal y otros óxidos forman la escoria; mientras que la mata llega a concentrar Cu, azufre (S), Fe sin oxidar y metales preciosos; es importante señalar que ambas, la escoria y la mata son inmiscibles por la adición del sílice (Biswas-Davenport, 1993).

- *Conversión de cobre*

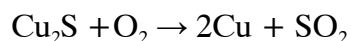
Consiste en la oxidación con aire de la mata líquida. La conversión elimina el hierro y el azufre de la mata produciendo un cobre blíster sin refinar el cual llega a tener 99% de Cu concentrado.

Se lleva a cabo en dos etapas consecutivas donde se utiliza inyección de aire. Se ilustran las reacciones llevadas a cabo.

1. Formación de escoria o eliminación de la pirrotina (FeS)



2. Etapa formadora de blíster

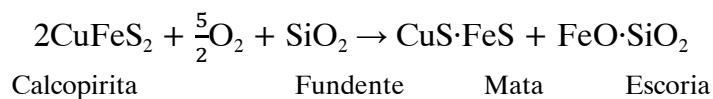


Esta segunda etapa sucede hasta que hay menos del 1% de Fe. El blíster contiene de 0.02 a 0.1% contenido de S, por lo que cuando se alcanza una concentración menor al 0.02% de S es cuando ocurre la formación del óxido de Cu (Biswas-Davenport, 1993).

Horno de fundición instantánea

Estos hornos utilizan mucho menos combustible ya que gran parte de la energía utilizada es la combustión de los sulfuros, la cual se obtiene al oxidar parte de la carga del sulfuro y utilizando el calor liberado para la fusión.

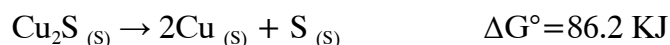
Hay dos tipos de fundición en este horno, sin embargo; en los dos se utiliza O_2 y aire. La reacción de combustión puede representarse mediante la siguiente reacción:



La pirometalurgia es un método de bajo costo y alto rendimiento ya que las altas temperaturas permiten reacciones espontáneas en cadena aumentando la producción en un tiempo mucho menor.

La calcosita es un sulfuro de cobre (Cu_2S) y el mineral con mayor abundancia de este, idealmente se busca este mineral para la extracción de Cu, sin embargo al no ser tan abundante se utilizan la mayoría de los sulfuros para tal fin. El hecho de que sean sulfuros hace complicado el proceso de separación de Cu del azufre mediante lixiviación por lo que se recurre a la pirometalurgia.

Sin embargo, la extracción de Cu de los minerales sulfurados como la calcosita, es una reacción que originalmente es no espontánea.



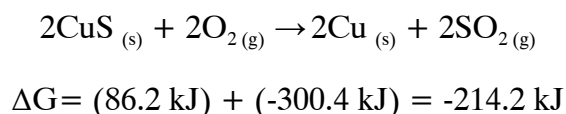
El hecho de que ΔG° sea positivo, significa que el $\text{Cu}_{(s)}$ no puede ser obtenido por medio de esta simple reacción, obligando a la reacción a llevar a cabo algún tipo de trabajo para convertirla en exotérmica.

Si se agrega un reactivo extra a los reactivos que permita hacer la reacción espontánea, se podrá obtener de forma directa el cobre. El reactivo mencionado resulta ser el $\text{O}_{2(g)}$, el cual al reaccionar con el $\text{S}_{(s)}$, provocará una inmediata oxidación, originando tanta energía en forma de calor que permitirá la separación del Cu y el S, logrando la extracción buscada del mineral metálico.

La reacción de oxidación es:



Al aplicar la ley de Hess, e introducir el O_2 con la reacción original:



Cualquier reacción de oxidación es una reacción exotérmica, al grado de que cuando la concentración de O_2 llega a más del 40% de concentración la combustión se da por sí misma, es decir, se vuelve autógena.

Las reacciones de oxidación son interesantes por la efectividad en la que provocan la combustión haciendo que la pirita (FeS_2), la covelina (CuS) y la calcopirita (CuFeS_2) liberen grandes cantidades de vapores, agilizando aún más el proceso, todas estas reacciones en cadena dan como resultado altas tasas de producción del orden de 8 a 12 toneladas de carga día/m².

7.1.3 Conclusiones

A simple vista, el proceso de oxidación de los sulfuros parece muy simple, sin embargo las reacciones químicas que se dan dentro de los hornos de fundición son impresionantes por la

cantidad de energía en forma de calor liberado que se presenta, sin mencionar que provocan reacciones de combustión en cadena, las cuales deben ser controladas por seguridad.

La energía libre es un punto clave para la determinación del carácter exotérmico o endotérmico de cualquier reacción por lo que conocer su valor, es de gran ayuda cuando se debe resolver problemas que perjudiquen como en este caso la producción del artículo en cuestión.

La metalurgia es una rama de la química que va de la mano con la geología minera, por lo que conocer los procesos metalúrgicos para el geólogo puede incluso ayudar en mejorar la exploración y explotación de la veta. Si se conocen que características del mineral son mejores durante el proceso de beneficio, desde el punto de origen (exploración) el geólogo podrá contribuir a mejorar el procesado y a su vez los rendimientos económicos.

7.2 *Disolución de rocas Calizas*

7.2.1 *Introducción: El Sistema Carbonato*

La disolución de rocas calizas por agua que contiene dióxido de carbono (CO_2) disuelto es una reacción química que ejemplifica adecuadamente el equilibrio químico presente.

Una roca carbonatada por definición es aquella formada por sedimentos con un contenido $>80\%$ de carbonatos depositados a partir de la precipitación química. Existen dos tipos de rocas carbonatadas según su origen: detríticas y autóctonas.

Las detríticas son formadas por fragmentos procedentes de la erosión de rocas carbonatadas preexistentes; mientras que las autóctonas están constituidas por componentes carbonaticos originados por procesos químicos o bioquímicos en un determinado ambiente de sedimentación.

Por su naturaleza esta reacción de disolución es de tipo reversible ya que el carbonato de calcio puede precipitar en una disolución que contenga iones de Ca_2^+ y HCO_3^- bajo ciertas condiciones. De esta manera se forman cavernas y oquedades (por disolución) y dentro de ellas espeleotemas

(formaciones en rocas calizas originadas por la precipitación como las estalactitas y las estalagmitas) en un ciclo conjunto.

El sistema carbonato recibe este nombre debido a que relaciona todas aquellas disoluciones que involucran la disolución de CO_2 y iones carbonatados y bicarbonatados como CO_2^- y HCO_3^- en agua. La mayoría de estas disoluciones ocurren en la hidrósfera y desde el punto de vista experimental el sistema carbonatado es uno de los más importantes.

Se ha visto el CO_2 gaseoso en presencia de agua al interactuar con rocas carbonatadas, donde forman bicarbonatos solubles HCO_3^- y como la reacción es reversible, al precipitar carbonatos de calcio de soluciones que contienen bicarbonatos solubles se originan depósitos de carbonatos.

7.2.2 Disolución de rocas calizas

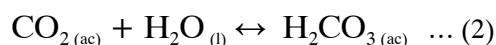
Las reacciones reversibles en un sistema cerrado puede llegar eventualmente al equilibrio. En un principio cuando los reactivos se mezclan, la reacción continua en la única dirección para que la reacción reversible sea posible, sin embargo cuando ambas reacciones (directa y reversible) proceden a la misma velocidad, es cuando las concentraciones no cambian, se llega al equilibrio.

La reacción se mantendrá en equilibrio hasta que el sistema se vea perturbado por un cambio de temperatura, presión o por un cambio en las concentraciones de uno o más agentes. Debido a que para todas las reacciones su equilibrio está determinado por el valor de su constante k ; en el caso de la reacción de disolución de rocas carbonatadas dicha constante tiene un valor de -8.48.

Para iniciar con la disolución de CO_2 en agua y la secuencia de equilibrio que ocurre como resultado se deberá observar inicialmente la disolución de CO gaseoso para pasar a CO_2 acuoso, la cual se muestra en la siguiente ecuación:



De la hidrólisis de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ se obtiene $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ac})}$, representado como sigue:



La mayor parte del CO_2 disuelto es en forma de moléculas de CO_2 coordinados con agua, las cuales se escriben como $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ y donde solo una pequeña fracción (alrededor de 1/600 mil) de la cantidad disuelta de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ está en forma de H_2CO_3 .

De hecho la hidrólisis de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ es una reacción muy lenta; por lo cual en el equilibrio se considera la ionización del H_2CO_3 , de forma que se puede utilizar el H_2CO_3 como indicador de CO_2 disuelto en lugar del $\text{CO}_{2(\text{ac})}$.

La solubilidad del CO_2 en agua es actualmente proporcional a la presión parcial del CO_2 en la atmósfera (P_{CO_2}), la cual se relaciona directamente con la concentración de CO_2 por volumen.

La relación entre la presión parcial del CO_2 y la solubilidad está dada por la Ley de Henry la cual puede expresar en forma de una ecuación la K_h (constante de Henry).

$$K_h = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{P_{\text{CO}_2}} \dots (3)$$

La concentración de CO_2 en la atmósfera es alrededor de 382 ppm/v, la cual es equivalente a la presión parcial de 382×10^{-6} atm (aprox. en 2007). Aunque los niveles de CO_2 han incrementado alrededor de 1-2 ppm/v por año.

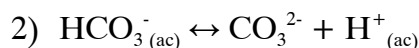
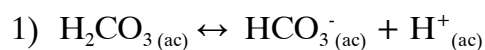
De forma que la solubilidad del CO_2 atmosférico en agua (H_2CO_3) puede ser calculada por la ecuación:

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_h \times P_{\text{CO}_2} \dots (4)$$

Donde sí se sustituyen los valores ya conocidos, se tendrá:

$$(3.4 \times 10^{-2}) \times (382 \times 10^{-6}) \text{ mol/L} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

El H_2CO_3 se ioniza en dos pasos:



Para dar sucesivamente HCO_3^- y CO_3^{2-}

En cada paso un H^+ es liberado y por lo tanto el agua se va acidificando con el CO_2 disuelto en ella.

La suma total de $CO_{2(ac)}$, $H_2CO_{3(ac)}$, $HCO_{3(ac)}$ y $CO_3^{2-}(ac)$ es llamado el carbón inorgánico disuelto (DIC).

Los dos pasos de ionización pueden ser expresados en términos de 2 constantes de disociación de acidez; siendo la primer constante $K_{a1} = 4.26 \times 10^{-7}$, y la segunda $K_{a2} = 4.68 \times 10^{-11}$.

Estos valores son muy pequeños debido a que el H_2CO_3 es un ácido débil y puede ser fácilmente ionizado.

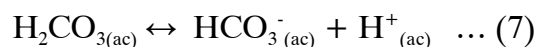
El cálculo de las constantes de ionización se realiza mediante las siguientes expresiones:

$$Ka1 = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)} \dots (5)$$

$$Ka2 = \frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)} \dots (6)$$

Debido a que la disolución del CO_2 cambia la acidez del agua, el agua de lluvia es ligeramente ácida (por el CO_2 disuelto en ella). Se puede calcular el pH del agua de lluvia basado en la cantidad de CO_2 disuelto.

Como ya se ha visto en soluciones ácidas no hay esencialmente CO_3^{2-} por lo tanto se puede ignorar el segundo paso de ionización del H_2CO_3 y solo se considera el primero.



Lo anterior muestra como para cada HCO_3^- formado, un H^+ también es formado y de este modo al remplazar el HCO_3^- por H^+ en la ecuación (5), queda lo siguiente:

$$Ka1 = \frac{(H^+)^2}{(H_2CO_3)} \dots (8)$$

La ecuación anterior puede escribirse solo en términos de H^+

$$H^+ = \sqrt{K_1 \cdot H_2CO_3} \dots (9)$$

Y al remplazar por los valores de K_1 y de H_2CO_3

$$(H^+) = \sqrt{(4.26 \cdot 10^{-7})(1.3 \cdot 10^{-5})} \text{ mol/L}$$
$$= 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

De lo anterior sabiendo que la fórmula para el cálculo de pH es:

$$\text{pH} = -\log (H^+) \quad \dots \text{Ecuación 4 (vista en el capítulo 3)}$$

Se tendrá:

$$\text{pH} = -\log (2.4 \cdot 10^{-6})$$

$$\text{pH} = 5.6$$

Entonces el agua de lluvia tendrá un $\text{pH} = 5.6$ de acuerdo con la concentración de CO_2 atmosférico y su respectiva disolución en el agua.

7.2.3 Conclusiones

El contenido de carbonatos en la hidrosfera es sin duda un equilibrio fácil de romper. En el océano existe un equilibrio entre los iones de carbonatos en solución de CO_3^{2-} y la precipitación de CaCO_3 , este equilibrio es importante para ciertos organismos como los corales los cuales están formados por un esqueleto calcáreo. Si la concentración de iones de CO_3^{2-} decreciera, aumentaría la precipitación de CaCO_3 , lo que a su vez disminuiría la concentración de CO_3^{2-} e incrementaría los niveles atmosféricos de CO elevando la temperatura global.

Actualmente la generación masiva de gases invernadero contribuye a una mayor acidificación de la atmósfera y a su vez de la hidrosfera, por lo que cientos de especies marinas se ven amenazadas al desequilibrarse el ciclo de los carbonatos.

Por otra parte la disolución de carbonatos a una mayor velocidad en zonas urbanas o conurbadas representa un riesgo permanente para la población; la formación de cavernas y espeleotemas siempre van a ser un problema para el desarrollo de obras urbanas.

7.3 Fluidos Hidrotermales

7.3.1 Black Smokers y depósitos de tipo VMS

Las chimeneas negras se describen como salidas de fluidos hidrotermales reducidos y ligeramente ácidas con carga de metales, los cuales son ventilados en el fondo del mar. Se ubican generalmente en zonas de extensión cortical y vulcanismo activo submarino y pueden llegar a alcanzar temperaturas de más de 400° C.

Se han observado más de 100 chimeneas negras a lo largo de los océanos Pacífico, Atlántico e Índico, así como en el mar Mediterráneo. Las estructuras de chimenea se forman a partir de minerales como la anhidrita, barita, sulfuros y sílice como material de ganga.

Los fluidos ricos en metales que son exhalados forman depósitos de tipo VMS y SEDEX. Los depósitos de tipo VMS (volcanogenic massive sulfide) corresponden a formaciones de sulfuros polimetálicos depositados en fondos oceánicos y compuestos normalmente por cantidades variables de cobre (Cu), plomo (Pb), bario (Ba), zinc (Zn), oro (Au), plata (Ag) y en su mayor parte Pirita (FeO_2), la cual llega a dominar en concentración hasta en un 90% del total del depósito. La geometría de este tipo de depósito mineral es típica de los VMS, los cuales son cuerpos estratiformes o lenticulares.

Los fluidos hidrotermales llegan a ser definidos como soluciones líquidas en las que el agua es el disolvente. Los fluidos formadores de minerales pueden presentarse como soluciones moleculares o coloidales. La circulación de fluidos hidrotermales en la corteza terrestre da como resultado la formación de sistemas hidrotermales.

La composición química de los fluidos hidrotermales es variable dependiendo de la fuente magmática y de las rocas encajonantes. Por supuesto un fluido que precipita sulfuros será muy diferente químicamente de uno que precipita óxidos o carbonatos, debido a su diversidad de elementos y minerales que lo constituyen.

En general el agua que alimenta los fluidos es agua marina, al entrar en contacto con los fluidos adquiere una composición diferente a la original. Sin embargo la composición química del agua marina es más o menos similar a lo que explica la siguiente tabla.

Categoría	Ejemplos	Concentración
Iones mayores (<98% solutos disueltos en agua marina)	Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+	Milimolar (mM)
Iones menores	HCO_3^- , Br^- , Sr^{2+} , F^-	Micromolar (μM)
Gases	N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , N_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2S , H_2 , CH_4	De nano a milimolar (nM a mM)
Nutrientes	NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , H_4SiO_4	Micromolar (μM)
Metales traza	Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Co, U, Hg	Menos de 0.05 micromolar (μM)
Compuestos orgánicos disueltos*	Aminoácidos, ácidos húmicos	Nanogramos por litro (ng/L) a miligramos por litro (mg/L)
Coloides*	Espuma, flóculos	Menos de miligramos por litro (mg/L)
Materia particulada*	Arcilla, tejido muerto, organismos marinos, heces	Microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$) a miligramos por litro (mg/L)

*Composición química de agua marina según abundancia. Tomada de Libes, 1992. *Componentes que se utilizan para medir la salinidad.*

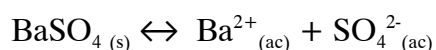
Una solución molecular se define como un sistema homogéneo que contiene una sustancia disuelta distribuida de forma uniforme en una sustancia disolvente. Las soluciones pueden existir en los tres estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso), de forma que por ejemplo todas las mezclas de gases son soluciones como el aire, mientras que las soluciones solidas se caracterizan

por la sustitución de átomos ajenos o iones en la estructura molecular de los elementos formadores de minerales.

De la misma forma que durante el equilibrio químico, las posiciones del equilibrio acuoso varían con la temperatura (y también con la presión). Una constante de equilibrio es por lo tanto solo una constante para un punto en particular de las condiciones físicas. La variación de la temperatura es importante considerando el amplio rango de temperaturas donde las soluciones acuosas se llegan a dar en ambientes geológicos. (Desde 0° C hasta cientos).

Al elevar la temperatura de un sistema en equilibrio se puede alterar la constante de equilibrio en una dirección que favorezca una alta entalpia (principio de Le Châtelier)

Considérese el ejemplo de solubilidad del sulfato de bario



Esta reacción tiene un ΔH negativo lo que indica que es una reacción exotérmica. Como su entalpia es alta cuando la reacción va hacia el lado derecho. Al elevar la temperatura se incrementa la constante de equilibrio, lo cual de acuerdo con la experiencia general las sales son más solubles en agua caliente que en fría.

De la misma forma que el sulfato de bario, los múltiples minerales que contiene el fluido hidrotermal están condicionados a precipitar o a disolverse dependiendo de la temperatura y presión a la cual estén sometidos.

El conocimiento de la naturaleza de las interacciones químicas entre fluidos y magmas permite entender la coexistencia entre ellos además de que proporciona información acerca de la evolución de los mismos magmas y otros parámetros. Existe una relación de equilibrio entre los minerales formadores de rocas y sus asociados, las cuales pueden ser determinadas cuando se observan bajo condiciones controladas, de la misma forma la relación entre precipitación y solubilidad en los fluidos hidrotermales permiten ser guías para conocer su comportamiento.

Los diagramas de fase sirven para representar los equilibrios de fusión de cristales minerales. Estos diagramas han sido desarrollados en laboratorios para representar una amplia gama de procesos en equilibrio.

En estos diagramas se relacionan variables de tipo intensivo como la presión, la temperatura y la composición del compuesto.

Y aunque no se aclara explícitamente, cualquier diagrama de fase implica ciertos aspectos a considerar:

- 1.- la existencia de un estado estable representado en un campo de estabilidad con la menor cantidad posible de energía libre para los valores que delimitan el campo.
- 2.- una línea divisoria entre los campos de estabilidad de diferentes fases que representan parámetros intensivos para los cuales está el equilibrio.

La única limitación de los diagramas de fase es que solo pueden ser representados bidimensionalmente.

7.3.2 Energía geotérmica

La palabra geotermia proviene del griego geo (Tierra) y termos (calor) y corresponde a la energía que se extrae de la corteza a partir del aprovechamiento del calor, el cual, es transformado en energía eléctrica o bien usada directamente. El calor expulsado del interior de la Tierra proviene de diferentes fuentes entre las cuales está el decaimiento radioactivo de minerales, el enfriamiento gradual de la Tierra, o bien por la presencia de una fuente magmática.

Los yacimientos geotérmicos se clasifican con base en la temperatura del fluido endógeno que se extrae o del que se inyecta para la extracción de calor.

- a) De alta entalpía. Sus temperaturas son mayores a los 200° C. Son utilizados para la generación de energía eléctrica directamente mediante métodos convencionales.

- b) De media y baja entalpía. Poseen temperaturas entre 100 y 200° C los primeros mientras que los de baja son temperaturas menores a 100° C.

Por otra parte los sistemas geotérmicos pueden ser divididos según las características del yacimiento.

- 1) Sistemas hidrotermales convectivos. Poseen una fuente de calor de tipo magmático, fluidos para el transporte de calor, y un sistema de roca permeable almacenadora de fluidos cubierta por una roca sello. Por su naturaleza el sistema ya presenta fracturamiento por donde se infiltran los fluidos hasta el yacimiento. En superficie, manifiestan su presencia por medio de manantiales calientes, fumarolas, géiseres, lodo y suelos calientes. Puede dominar el vapor o el líquido dependiendo de la temperatura.
- 2) Sistemas geotérmicos mejorados. Se localizan a profundidades entre los 2 y 4 km y debido a que no presentan fluidos suficientes para transportar el calor hacia la superficie la roca encajonante es muy “seca”. Para su explotación es necesario fracturar la roca e inyectar fluidos.
- 3) Sistemas geotérmicos presurizados. Son los menos explotables, tienen como característica principal que contienen agua y metano disuelto a presiones mayores a los 700 bares y temperaturas entre los 90 y 200° C.
- 4) Sistemas geotérmicos marinos. Se localizan en el fondo marino y presentan manifestaciones como fumarolas y chimeneas de fluidos hidrotermales.
- 5) Sistemas geotérmicos magmáticos. Son magmas de baja temperatura (800° C aproximadamente) y se relacionan con la actividad volcánica.
- 6) Sistemas geotérmicos supercríticos. Su ubicación es a profundidades mayores a los 5 km. Su característica principal es que por las condiciones de presión y temperatura los fluidos presentes adquieren un estado de agregación intermedio entre líquido y gas. Islandia es el lugar con mayor número de este tipo de sistemas, su explotación aún sigue siendo investigada pero de ser posible, estos sistemas proporcionarían diez veces más energía que uno convencional.

- 7) Sistemas geotérmicos pasivos. Rocas como granitos o pelitas contienen elementos radioactivos como U238, U235, Th232 y K40 los cuales generan calor por el decaimiento radioactivo. Aunque las temperaturas provocadas por el decaimiento se encuentran alrededor de los 28°C, las fuentes de calor son significativas para alimentar sistemas geotérmicos localizados intraplaca o en márgenes pasivos (Cernuschi, 2014).

7.3.3 Alteraciones Hidrotermales

La interacción de las rocas con agua caliente provoca alteraciones en los minerales y en las propiedades de las rocas como la conductividad, la densidad y la permeabilidad. Las alteraciones son el producto de un intercambio químico entre el agua con una composición determinada y los minerales componentes de la roca.

Mediante técnicas geofísicas se exploran los yacimientos geotérmicos, por lo que una alteración en sus propiedades físicas contribuye durante los sondeos para su determinación; además químicamente cada alteración tiene un pH distinto proporcionando información acerca de la acidez del fluido.

Al analizar los minerales de una roca se puede obtener información acerca de la historia que vivió la roca durante su formación. De modo que cuando la roca entra en contacto con un fluido, los minerales nuevos depositados en la roca determinarán las condiciones a las cuales se encontraba.

Entre los minerales más comunes depositados por fluidos hidrotermales están las sulfosales de plata, los sulfuros de Zn, Pb y Fe, los silicatos. Algunos minerales son similares a otros por las condiciones a las cuales son formados, estos en conjunto se llaman suites mineralógicas. Las suites mineralógicas son determinadas por la temperatura y pH que poseen durante su formación, características que agrupan dichos minerales.

Las variaciones de suites mineralógicas vistas en superficie nos permiten saber en qué dirección se encuentra la fuente de descarga directa y se tienen las temperaturas más altas. Además las variaciones espaciales contienen diferentes minerales que permiten mediante muestreos saber en qué parte del yacimiento nos encontramos.

La alteración también permite determinar cuánto tiempo duró la presencia de las aguas hidrotermales, mediante la datación de minerales se puede saber el tiempo de vida de un yacimiento, lo que a su vez esto asegura la viabilidad de la explotación del mismo.

Dentro de los minerales durante su formación, se pueden alojar pequeñas burbujas llamadas inclusiones fluidas, las cuales son analizadas obteniendo información del fluido que quedó atrapado dentro de la burbuja.

Las alteraciones hidrotermales son un ejemplo claro de equilibrio químico ya que cuando interaccionan la roca y el agua hidrotermal por primera vez, el sistema debe encontrar un medio a través del cual se restablezca el equilibrio, y la mejor manera es remplazando minerales y creando nuevos que se adapten al fluido.

7.3.4 México. Geotermia y yacimientos

En México los yacimientos de tipo VMS han sido ubicados en todo el margen del pacífico desde Baja California hasta Guerrero, sin embargo las minas representativas del país que están catalogadas como yacimientos de tipo VMS solo son dos: San Nicolás, Durango; y Fco. I. Madero, Zacatecas.

Estos yacimientos aunque son los más conocidos no son los únicos, el potencial minero de México es muy alto y mejora día con día con la introducción de nuevos conceptos de exploración e investigación.

México cuenta actualmente con cuatro campos geotérmicos: Cerro Prieto, Baja California; Los Azufres, Michoacán; Los Humeros, Puebla; y Las Tres Vírgenes, Baja California. Los cuales el primero es el que produce mayor cantidad de energía (720 MW) (Santoyo-Barragan, 2010).

Hasta el 2010, México se encontraba en el cuarto lugar a nivel mundial en generación geotermoeléctrica al generar 965 MW en total, después de Estados Unidos con 2 687 MW, Filipinas con 1 970 MW, e Indonesia con 992 MW (CFE, 2010).

La energía geotérmica es una energía muy versátil y eficiente por lo que cada año más países se unen a la utilización de estos yacimientos para producir energía.

7.3.5 Conclusiones

Los yacimientos tipo VMS son apenas uno de tantos tipos de yacimientos minerales que existen en el mundo. La minería es uno de los grandes pilares de la economía mundial por ello la importancia de conocerlos.

En particular la formación y orígenes de estos depósitos muestran claramente la interacción que existe entre los fluidos ricos en minerales con el medio que lo rodea. Gracias a los fluidos hidrotermales es como los minerales son transportados para formar depósitos y yacimientos.

Los yacimientos geotérmicos son muy similares a las black smokers. En ambos ambientes los fluidos están constantemente interaccionando con las rocas adyacentes permitiendo un intercambio y reemplazamiento mineral mientras se depositan los nuevos minerales y sales.

A pesar de que la importancia de los yacimientos geotérmicos depende directamente de su temperatura, cada año más países se unen a la utilización de esta energía con fines de aprovechamiento.

7.4 Química de aguas subterráneas

7.4.1 Generalidades y gases disueltos

El agua subterránea está compuesta por diversos constituyentes inorgánicos en su mayor parte, los cuales se encuentran en concentraciones variables, esto debido a las propiedades y características de cada elemento como su capacidad de ser disuelto o de combinarse.

Normalmente las sustancias son incorporadas al agua subterránea antes de llegar al flujo subterráneo de los acuíferos ya que todos los componentes presentes en la atmósfera reaccionan al interactuar con el agua de infiltración.

El agua infiltrada, ya posee ciertas características definidas como consecuencia de su interacción física, química y biológica con el suelo.

Es importante aclarar que la composición del agua de cada acuífero será completamente distinta.

Entre las sustancias disueltas en el agua, de acuerdo a la clasificación de Freeze y Cherry (1979) se pueden encontrar:

- Compuestos mayoritarios o fundamentales
Aniones: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-
Cationes: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+
Otros: CO_2 , O_2 , SiO_2
- Compuestos minoritarios o secundarios
Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^-
Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+}
- Compuestos traza: Al^{+3} , Ti^{+4} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{+3}

Cuando el agua presenta condiciones particulares, los constituyentes secundarios pueden alcanzar concentraciones mayores que lo posicionen dentro de las fundamentales. En el agua estos constituyentes se presentan en forma de iones (sales disociadas).

Además, en el agua subterránea siempre hay presentes ciertos compuestos de gases disueltos, los cuales han sido incorporados por disolución en el suelo durante la recarga de agua. Esta incorporación es posible mediante las reacciones químicas que ocurren en el subsuelo. La presencia de estos gases en el agua es de suma importancia en el papel que desempeña el flujo de agua subterránea. Por ejemplo el O_2 atmosférico desempeña un papel crítico en la oxidación de minerales como la pirita o la materia orgánica, mientras que el CO_2 disuelto en los suelos e infiltrado hacia las aguas subterráneas provee de ácido carbónico para reacciones de erosión.

Los gases nobles son no reactivos, es decir no reaccionan con ningún componente presente en el suelo o agua lo que permite que sean usados como trazadores en registros para identificar la dependencia de la solubilidad con respecto a la temperatura.

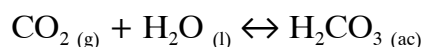
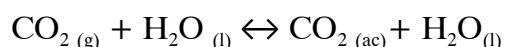
Otros gases producidos en el suelo son formados por actividad bacteriana, entre estos están el CO_2 , CH_4 , N_2 y el $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{CO}_2$. Estos gases son generados por la misma biodegradación y son incorporados al agua mediante la infiltración.

La presencia de los gases anteriores acidifican el agua provocando una mayor capacidad de erosión; el CH_4 proviene de la degradación anaeróbica de fuentes de carbón mientras que el N_2 procede de la descomposición bacteriana del NO_3^- (lo que comúnmente llamamos desnitrificación).

El H_2S es producido bajo condiciones altamente reductoras por la reducción bacteriana de sulfatos, usualmente cuando hay fuentes de carbón orgánico disponibles.

A diferencia de los iones provenientes de la disolución de minerales, los gases son disueltos en agua como solutos no ionizados. Durante la evolución de la recarga, la disolución de gases es controlada por la presión parcial y la solubilidad relativa.

El gas más importante disuelto en el agua es el CO_2 . Existen dos reacciones que describen la interacción entre este gas y sus especies de disolución (Frezze-Cherry,1979):



La relación entre el CO_2 disuelto y el ácido carbónico H_2CO_3 es mucho mayor a otras soluciones acuosas, aunque de cualquier forma se denota a todo el CO_2 disuelto como ácido carbónico.

La presión parcial de un gas disuelto es la presión parcial con la cual el gas disuelto estaría en equilibrio si la solución estuviera en contacto con una fase de gas.

Las aguas subterráneas a diferentes niveles de profundidad contienen gases geogénicos. Elevadas concentraciones de He y Ar son resultado de fuentes con decaimiento radioactivo como el U, Th y

K⁴⁰; mientras que las zonas de metamorfismo y tectónica pueden aportar abundante CO₂ a las aguas subterráneas.

Siempre que el agua se encuentre a profundidades suficientes para tener una alta presión de confinamiento (presión hidrostática) la solubilidad de cualquier gas en el agua podrá ser excedida, por lo que cuando el agua circule hacia niveles superficiales, causará la liberación de gases (efervescencia) por la disminución de presión. Similarmente cuando existe efervescencia en puntos calientes donde hay actividad geotérmica, se ve reducida la solubilidad de los gases causando una exsolución de estos durante la descarga.

La concentración de un gas ideal en una fase de gas libre es equivalente a la fracción molar, esta es una relación sin unidades igual a los moles del gas de interés para los moles de todos los gases en la fase gaseosa libre.

La fracción molar de los gases mayores como el N₂ y el O₂ en la atmosfera es expresada como un porcentaje total del volumen de gas. Para los gases de concentración traza se expresan usualmente en partes por millón por volumen (ppmv) o bien en partes por billón por volumen (ppbv). Estas expresiones se diferencian de ppm usada para solutos ya que estas son partes por millón en peso.

7.4.2 Iones disueltos

La meteorización es el mecanismo más relacionado a la incorporación de solutos en el agua. Como ya se mencionó anteriormente esta incorporación se da mediante la disolución directa de sales solubles o por medio de transformaciones bioquímicas.

A continuación se presenta una lista con los iones mayores presentes en el agua y sus características.

- Cloruros (Cl⁻)

Estos iones son raros en agua dulce, sin embargo debido a su alta solubilidad, pueden llegar a alcanzar concentraciones bastante altas. Obviamente debido a que estos iones

dominan en aguas marinas, su presencia relaciona la infiltración de este tipo de agua costa adentro.

Sin embargo a pesar de su alta solubilidad, este ion no se oxida ni se reduce en aguas dulces por lo que es difícil que sea absorbido en procesos bioquímicos, haciéndolo un trazador ideal.

- Sulfatos (SO_4^{-2})

Estos iones normalmente provienen de suelos formados en ambientes marino donde la oxidación de sulfuros de las rocas ígneas y sedimentarias tiene lugar, además de la descomposición de materia orgánica.

Por otra parte el yeso y la anhidrita son minerales con alto contenido de sulfatos por lo que al verse en disolución aportaran significativamente a las aguas.

Por su naturaleza, el ion sulfato tiende a formar iones complejos con el Na^+ , y el Ca^{+2} y así incorporarse a procesos biológicos. Cuando el ion sulfato es sometido a procesos reductores como la presencia de bacterias y materia orgánica donde el pH es menor a 7, tenderá a pasar a su forma reducida estable (H_2S) mientras que cuando se le somete a condiciones alcalinas pasará al ion HS^- . La presencia de iones sulfurados reducidos o alcalinos le confieren al agua un olor penetrante a huevo podrido.

- Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-) y Amonio (NH_4^+)

El nitrógeno es el componente mayor del aire en la atmosfera y su forma reducida está presente en los suelos y en el metabolismo de algunos organismos, sin embargo en las rocas se encuentra en una muy baja concentración.

El nitrógeno aparece en forma de ion nitrato y ion amonio y mediante oxidación pasa a ser N_2 gaseoso y después a nitrato, estas dos últimas formas son las más comunes y estables presentes en las aguas subterráneas.

Debido a que la presencia de amonio en el agua favorece el crecimiento de microorganismos, su identificación puede ser indicador de contaminación probable.

Normalmente el amonio como ion, libre o el nitrato aparecen como trazadores en el agua, únicamente elevando su concentración cuando el medio es reductor.

El ion nitrito es resultado de la oxidación del nitrato o bien por reducción microbiana

igualmente de los nitratos. Su presencia también es indicador de contaminación aunque no es determinante para emitir un juicio. Su concentración en agua subterránea nunca excede los 10 mg/L.

La contaminación a la que están asociados los nitratos agrupa actividades industriales y ganaderas así como presencia de urbanismo y por supuesto el uso excesivo de fertilizantes en cultivos.

- Ion Calcio (Ca^+)

Es el catión principal en las aguas por su presencia en gran parte de las rocas sedimentarias y metamórficas. El ion Ca^+ es muy importante ya que efectúa tres labores específicas: equilibrio carbonático, aporte de iones de H^+ para la disolución del CO_2 e intercambio iónico con otros cationes.

La concentración del ion Ca^+ depende notablemente del tipo de litología que albergue el acuífero sin embargo, sus concentraciones pueden variar entre los 10 y 250 mg/L.

- Ion Magnesio (Mg^{+2})

Al igual que el ion Ca^+ , su presencia proviene de la disolución de rocas carbonatadas, evaporitas y arcillas. La solubilidad del mineral (magnesita) MgCO_3 es mayor que la de la calcita por lo que su precipitación es más difícil, requiriendo un periodo de tiempo mayor de sobresaturación.

La concentración de este ion en aguas dulces siempre es menor a los 40 g/L, sin embargo en acuíferos calcáreos se eleva a 100 mg/L mientras que en evaporitas llega a sobrepasar los 1000 mg/L.

- Ion Sodio (Na^+)

Los silicatos sódicos y las rocas sedimentarias marinas como las evaporitas presentan abundante contenido de NaCl , sin embargo esta no es la fuente principal del ion sódico. La intrusión de agua marina en zonas costeras representa el mayor aporte de sodio para el acuífero.

debido a su alta solubilidad, el Na^+ tiende a permanecer en solución siendo absorbido por arcillas e intercambiado por Ca^{+2} provocando un “ablandamiento” natural de las aguas. El ablandamiento es una técnica para eliminar iones de Ca y Mg que sobrepasan la cantidad

normal en un agua.

El exceso de sodio en el agua es contraproducente para la agricultura ya que impermeabiliza los suelos evitando un drenaje eficiente.

- Ion Potasio (K^+)

El potasio es un elemento presente en feldespatos y ciertas sales como la silvina o la carnalita. Es fijado durante procesos de formación de arcillas y absorbido en superficies con alta capacidad de intercambio iónico, por ello su concentración en aguas subterráneas es considerablemente menor que el Na^+ aun cuando su presencia en rocas es similar.

- Silicatos (SiO_2)

La presencia de sílice es muy común en la mayoría de todas las rocas. Posee una muy baja solubilidad a temperatura ambiente por lo que solo resulta relevante si se aumenta significativamente a temperatura o bien se eleva el pH a más de 9.

Incorporados los constituyentes al agua, esta ha adquirido una composición determinada que puede ser modificada durante el recorrido del agua misma. El grado de modificación depende de los procesos por los cuales pase.

Entre los fenómenos que modifican su composición más notable está el intercambio iónico. Mediante este proceso ciertas sustancias intercambian iones con el agua; cuando son cationes con la misma valencia el orden de absorción va de menor a mayor ionización.

7.4.3 Conclusiones

La química de los acuíferos y el agua que albergan es una cuestión de cuidado ya que siempre ha sido fácil alterar el equilibrio químico mediante contaminación del subsuelo.

La presencia de iones en el agua es determinante cuando se busca identificar el origen y curso de las aguas en el acuífero, ya sea con el fin de remediar ambientalmente una cuestión o por investigación de las características del mismo acuífero.

Adicionalmente a los iones disueltos en el agua, la disolución de gases a partir de su presión parcial es importante para conocer las condiciones geológicas e hidrológicas a las cuales se encuentra sometido el acuífero en general.

En conjunto, todas las características químicas y físicas contribuyen en la hidrogeología durante el estudio previo a la explotación de cualquier acuífero. El agua como recurso primordial para el ser humano requiere el mismo estudio que cualquier otra área para que tenga un uso y explotación adecuados.

7.5 Bibliografía

Biswas, A. y Davenport, W.. (1993). El cobre. Metalurgia extractiva. México: LIMUSA.

Brown, Theodore. (2004). Química. La ciencia central. México: PEARSON.

Cernuschi, F. (2014). Energía Geotérmica: Potenciales Aplicaciones para la Diversificación de la Matriz Energética de Uruguay. Revista SUG No19, 01 - 14 (2014), Sociedad Uruguaya de Geología.

Clark, Ian. (2015). Groundwater, Geochemistry and Isotopes. Gran Bretaña. CRC Press.

Duke, Catherine V. A. (2008). Chemistry for Enviromental and Earth Sciences. CRC Press.

Ortiz Martinez, Arturo. (2012). Lixiviación Ácida de Minerales Oxidados de Cobre (Crisocola) con poca disolución de Fe al utilizar KHSO₄. Tesis. México.

Robb, Laurence. (2005). Introduction to Ore-Forming Processes. Reino Unido. Blackwell Publishing.

Santoyo, Edgar y Barragan Reyes, Rosa María. (2010). Energía Geotérmica. Energías alternativas. p. 40-51.

Siegel, Frederic R. (2002). Environmental Geochemistry of potentially Toxic Metals. Alemania. Springer.

Tarback, Edward y Lutgens, Frederick. (2013). Ciencias de la Tierra. Una Introducción a la Geología Física. Madrid. Pearson.

Yang, Jianwen. (2014). Geothermal Energy, Technology and Geology. New York. Novinka.

Anexos

Anexo 1

Ley de Acción de Masas

“Reglas para expresar la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de los reactivos y los productos, según la ecuación química balanceada de la reacción” Brown, 2004.

Esta ley fue postulada en 1864 por los químicos Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage y dice que la velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la concentración de los productos reaccionantes. De forma que expresa la relación entre las concentraciones de los reactivos y los productos existentes durante el equilibrio en una reacción.

A partir de dicha ley se deduce la formulación para el cálculo de la constante de equilibrio tomando en cuenta que las concentraciones pueden ser expresadas en forma de presiones parciales para gases o en moles para disoluciones.

Anexo 2

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1a/William_Henry-Experiments_on_the_Quantity_of_Gases_Absorbed_by_Water.pdf