

# Procesos químicos en el agua

## Concentraciones y actividades

En un agua muy poco salina, todos los iones presentes son *activos*. Con *activos* nos referimos a que desempeñan un papel en una reacción química, por ejemplo: se unen entre ellos produciendo la precipitación de una sustancia.

En un agua bastante salina, no todos los iones pueden ser activos: sus cargas eléctricas impiden que todos ellos sean activos a los efectos indicados arriba.

Por ejemplo: un agua puede tener  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de  $\text{SO}_4^{=}$  y que solamente sea activo el 70%, es decir:  $3,15 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

En este ejemplo, la **concentración** sería  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L y la **actividad** sería  $3,15 \cdot 10^{-3}$  mol/L. El coeficiente de actividad sería 0,7 (=70% de  $\text{SO}_4^{=}$  activo).

Se representa así<sup>1</sup>:

$$(\text{SO}_4^{=}) = [\text{SO}_4^{=}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{=}}$$

que de modo general se expresa así:

$$\text{Actividad} = \text{Concentración} \cdot \text{Coeficiente de Actividad}$$

El coeficiente de actividad se representa con la letra griega  $\gamma$  (gamma) y varía de 1 (100% de la sustancia es activa) a 0,4 o menos (0,4 querría decir que sólo el 40% de la sustancia es activa).

Por tanto, si realizáramos cálculos con el agua del ejemplo anterior, para saber si disolvería o precipitaría yeso, no debemos utilizar las concentraciones de  $\text{SO}_4^{=}$ , sino las actividades.

### Cálculo del coeficiente de actividad

Cuando llevamos una muestra de agua a un laboratorio, nos entregan los resultados del análisis en concentraciones. Para convertir concentraciones en actividades debemos calcular el coeficiente de actividad de cada ión ( $\gamma_i$ ) para esa muestra.

El **coeficiente de actividad** depende de:

- El **radio** y la **carga** del ión (los divalentes tienen menor actividad que monovalentes; en cambio, en los elementos sin carga, como la sílice, la actividad es igual a la concentración)
- La **temperatura** de la disolución (influye poco comparado con los otros factores)
- La **salinidad** del agua (más salinidad => menor proporción del elemento es activa)

Para este fin, la salinidad del agua se expresa mediante la llamada **Fuerza iónica (I)**:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (1)$$

donde:  $m$  = concentración del elemento  $i$  (moles/L)

$z$  = carga del elemento  $i$

### Ejemplo:

Hemos analizado un agua obteniendo las concentraciones expresadas en mg/L que figuran en la segunda columna de la tabla adjunta. Calcular la fuerza iónica de esa agua.

	Concentración (mg/L)	Peso molecular	Concentración (moles/L)
$\text{Na}^+$	328	23	$14,26 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}^{++}$	89	40	$2,23 \cdot 10^{-3}$
$\text{SO}_4^{=}$	397	96	$4,14 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	418	35,5	$11,77 \cdot 10^{-3}$

<sup>1</sup> La notación [ ] ( ) para concentraciones y actividades respectivamente puede variar de unos autores a otros. Algunos textos utilizan esta otra notación para la actividad:  $a_{\text{SO}_4^{=}}$ .

### Solución:

(Atención: Es imposible que un agua natural tenga solamente estos elementos; tendría que tratarse de una disolución preparada en laboratorio).

Convertimos las concentraciones a moles/L (última columna de la tabla):

El cálculo se ha efectuado así:

$$\text{Concentración (g/L)} / \text{Peso molecular} = \text{Concentración (moles/L)}$$

Por tanto (para el  $\text{Na}^+$ ):

$$328 \text{ mg/L} = 0,328 \text{ g/L} = 0,328/23 \text{ moles/L} = 0,01426 \text{ moles/L}$$

Ahora ya podemos calcular la Fuerza iónica mediante la ecuación (1):

$$I = 1/2 (14,26 + 2,23 \cdot 2^2 + 4,14 \cdot 2^2 + 11,77) \cdot 10^{-3} = 0,0257 = 2,57 \cdot 10^{-2}$$

Existen varias **fórmulas para calcular el coeficiente de actividad**. Vamos a utilizar la de Debye –Hückel:

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

donde:

$\gamma_i$  = Coeficiente de actividad del ión  $i$

$z_i$  = Carga eléctrica del ión

$A, B$  = Constantes que dependen de la temperatura, y que aparecen tabuladas debajo

$a$  = Constante que depende de cada ión (su radio hidratado y su carga), y también aparece tabulada

$I$  = fuerza iónica de la disolución

Esta fórmula es válida para valores de  $I < 0,1$ . Para valores de  $I > 0,1$ , la fórmula se amplía así<sup>2</sup>:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (2b)$$

Para  $I = 0,1$ , el error por **no** aplicar ese sumando ( $+bI$ ) es del orden del 1% en algunos iones.

### Constantes para la aplicación de la fórmula de Debye-Hückel<sup>3</sup>

$t$ (°C)	$A$	$B$		$a$	$b$
10	0,4975	0,3262	$\text{Ca}^{++}$	5,0	0,165
12	0,4989	0,3265	$\text{Mg}^{++}$	5,5	0,20
14	0,5004	0,3268	$\text{Na}^+$	4,0	0,075
16	0,5019	0,3272	$\text{Cl}^-, \text{K}^+$	3,5	0,015
18	0,5034	0,3275	$\text{HCO}_3^-$	5,4	0
20	0,5050	0,3279	$\text{SO}_4^{--}$	5,0	-0,04
22	0,5066	0,3283	$\text{Sr}^{++}, \text{Ba}^{++}$	5,0	
24	0,5083	0,3287	$\text{Fe}^{++}, \text{Mn}^{++}$	6,0	
25	0,5092	0,3283	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	9,0	

### Ejemplo:

Continuando con los datos del ejemplo anterior, obtener las actividades (la temperatura del agua en el muestreo era de 20°C)

<sup>2</sup> Zhu (2002, p. 39) denomina a esta fórmula como “B-dot Equation” y la atribuye a Hegelson. Merkel (2008, p.10) la presenta como “WATEQ DEBYE-HÜCKEL equation”.

<sup>3</sup> Los valores de A y B calculados mediante las fórmulas citadas en Merkel (2008, p. 11), los valores de  $a$  y  $b$  tomados de Drever (1997). Ver documento Excel en la Sección “Complementos”

**Solución:**

La fuerza iónica está calculada en el ejemplo anterior. Como  $I$  es menor que 0,1, calculamos los coeficientes mediante la expresión (2). Los parámetros A y B los leemos en la tabla para 20°C y la tabla derecha nos proporciona los valores de  $a$  para cada ión.

Cálculo del coeficiente de actividad del  $\text{Na}^+$ :

$$\log \gamma_{\text{Na}^+} = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \right) = -0,510 \cdot 1^2 \left( \frac{\sqrt{2,57 \cdot 10^{-2}}}{1 + 0,3279 \cdot 4 \sqrt{2,57 \cdot 10^{-2}}} \right) = -0,0675$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,0675} = 0,86$$

Para los otros iones se realiza el mismo cálculo, obteniéndose los valores de  $\gamma_i$  que aparecen en la tabla adjunta (completamos la del ejemplo anterior):

	Conc. (mg/L)	Peso molecular	Conc. (moles/L)	$\gamma_i$	Actividad (moles/L)
$\text{Na}^+$	328	23	$14,26 \cdot 10^{-3}$	0,86	$0,01222 = 10^{-1,91}$
$\text{Ca}^{++}$	89	40	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,57	$0,00126 = 10^{-2,90}$
$\text{SO}_4^{=}$	397	96	$4,14 \cdot 10^{-3}$	0,54	$0,00223 = 10^{-2,65}$
$\text{Cl}^-$	418	35,5	$11,77 \cdot 10^{-3}$	0,85	$0,01002 = 10^{-2,00}$

Para calcular manualmente  $\gamma$  suele utilizarse un gráfico obtenido de las fórmulas, como éste (para 25° C):

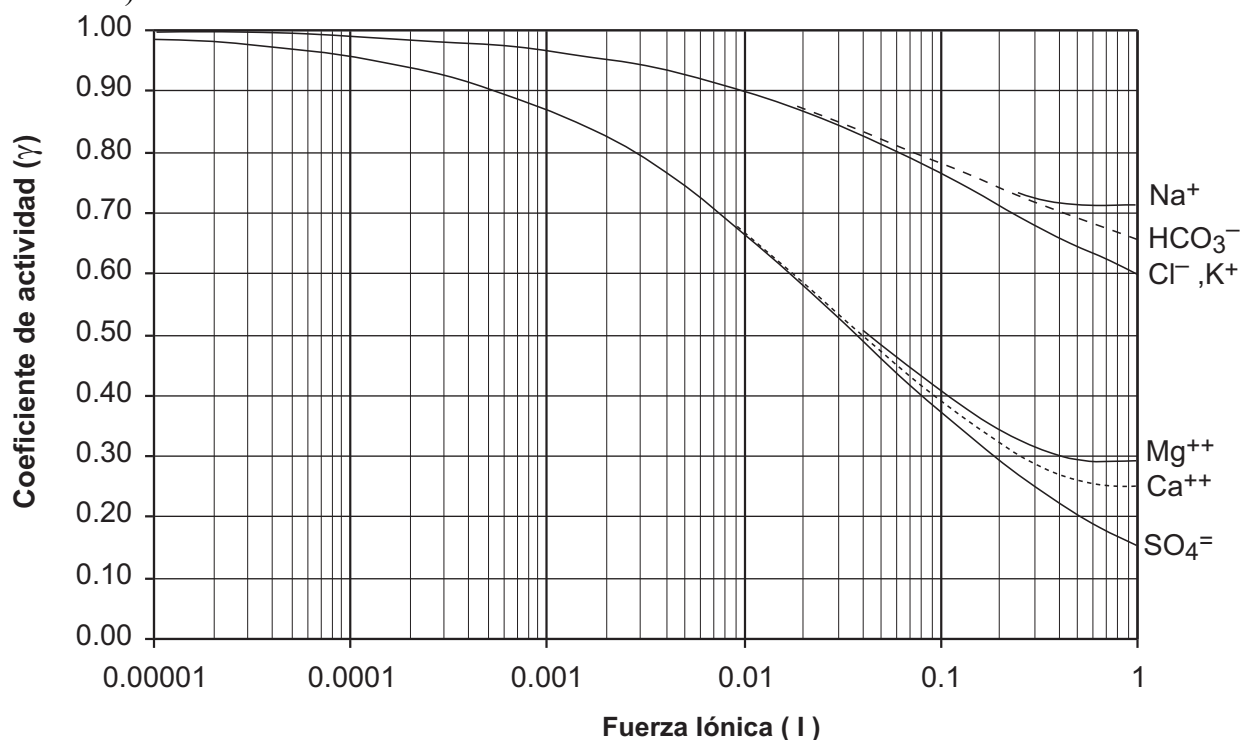


Gráfico calculado mediante la fórmula de Debye-Hückel. En <http://hidrologia.usal.es> podemos encontrar un documento Excel para realizar dicho cálculo (en la página "Complementos"). Basta introducir la fuerza iónica y la temperatura de la disolución para obtener los coeficientes de actividad para la temperatura elegida.

## Equilibrios químicos. Ley de Acción de Masas

Una *reacción química reversible* es aquella que se puede producir en ambas direcciones. Cuando una reacción química reversible se está produciendo con la misma intensidad en ambas direcciones, se dice que está en equilibrio.

Si consideramos la reacción siguiente (los coeficientes 3, 2, 4 y 1 se ponen como ejemplo):



quiere decir que 3 moléculas de la sustancia A reaccionan con 2 de B para dar lugar a 4 de C y 1 de D mientras que, simultáneamente, 4 moléculas de C y 1 de D se unen para generar 3 de A y 2 de B. Si está en equilibrio, la intensidad de la reacción en ambas direcciones es idéntica, así que aparentemente no está sucediendo nada: el sistema no cambia con el tiempo.

Si la reacción está en equilibrio, se cumple la **Ley de Acción de Masas**, que aplicada a la reacción (3), (recordamos que los exponentes 4, 1, 3, 2 son un ejemplo) queda expresada así:

$$K = \frac{(C)^4 \cdot (D)}{(A)^3 \cdot (B)^2} \quad (4)$$

donde (A), (B), etc. son las **actividades** de cada sustancia, los exponentes 3, 2, etc. siguen el ejemplo de la reacción (3), y **K es una constante característica de esa reacción** a una determinada temperatura (si no se indica, será a 25°C).

Al aplicar la Ley de Acción de Masas, **no incluimos las sustancias sólidas ni el H<sub>2</sub>O**.

Si se trata de una reacción reversible de disolución de una fase sólida, como la que veremos en el ejemplo siguiente (disolución del yeso) esta misma **constante de equilibrio K** suele denominarse **producto de solubilidad**. En estas reacciones a la izquierda aparece solamente una fase sólida y a la derecha los elementos resultantes de la disolución de ese sólido.

## Desequilibrio. Sentido de la reacción

Si aplicamos la expresión (4) para un agua concreta, el resultado puede ser casualmente igual a K, pero lo probable es que sea mayor o menor. En cualquier caso, dicho resultado se denomina **Producto de Actividades Iónicas (PAI, en inglés IAP)**:

$$PAI = \frac{(C)^4 \cdot (D)}{(A)^3 \cdot (B)^2} \quad (5)$$

Las ecuaciones (4) y (5) son análogas, pero la de K corresponde al **caso teórico** en que la reacción esté en equilibrio, y la expresión de PAI se refiere a un **agua real**.

Si en un agua real  $PAI > K$ , quiere decir que el numerador es demasiado grande y/o el denominador demasiado pequeño para que  $PAI=K$ . Para alcanzar el equilibrio, la reacción debe conseguir que  $PAI=K$ ; para ello, el numerador de (5) debe disminuir y/o el denominador aumentar. Ambas cosas se lograrán si la reacción (3) se produce con más intensidad hacia la izquierda que hacia la derecha.

Análogamente, si para un agua real,  $PAI < K$ , el equilibrio se alcanzará si la reacción se produce con más intensidad hacia la derecha.

Para expresar esto se utiliza el **Índice de Saturación (SI)**, que es igual a :

$$SI = \log\left(\frac{PAI}{K}\right) \quad (6)$$

$PAI > K$	$SI > 0$	Reacción a la izquierda
$PAI = K$	$SI = 0$	Reacción en equilibrio
$PAI < K$	$SI < 0$	Reacción a la derecha

### Ejemplo:

Con los datos de los ejemplos anteriores, calcular si ese agua podría disolver yeso (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) o, por el contrario, si las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y de Ca<sup>++</sup> son excesivas y debe producirse la precipitación de dicho mineral.

*Solución:*



(Aplicamos la Ley de Acción de Masas:)

$$K = (\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{SO}_4^{\ominus})$$

Al aplicar la Ley de Acción de Masas, en el denominador deberían aparecer los elementos de la parte izquierda de la reacción, pero en este caso solamente está el  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sólido), de modo que no lo incluimos. Tampoco figura el  $\text{H}_2\text{O}$ .

La  $K$  de esta reacción es  $10^{-4,5}$ .

Cálculo del Producto de Actividades Iónicas:

$$PAI = (\text{Ca}^{++}) (\text{SO}_4^{\ominus}) = 10^{-2,90} \cdot 10^{-2,65} = 10^{-5,55}$$

Como  $PAI < K$ , la reacción debe desequilibrarse hacia la derecha, es decir que puede disolver yeso.

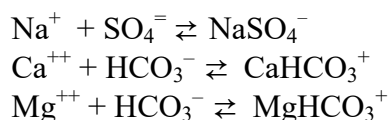
## Equilibrios metaestables

En algunos casos, el índice de saturación nos indica que esa reacción **no** está en equilibrio y que debe producirse con mayor intensidad hacia la derecha, o precipitar, para alcanzar el equilibrio. Pero puede transcurrir mucho tiempo y la esperada precipitación no se produce y por tanto el índice de saturación continúa siendo positivo. Se habla en estos casos de *equilibrio metaestable*. Aunque no se ha alcanzado el equilibrio, el sistema no puede alcanzarlo en las condiciones existentes.

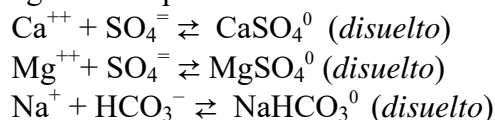
En relación con esto, también hay que tener en cuenta que los cálculos que hemos hecho aquí no hablan de la velocidad de la reacción, sólo indican si ésta debe producirse hacia un lado o hacia otro. Esa velocidad de reacción puede ser rápida o muy lenta, tan lenta que aparentemente no se produce nada.

## Iones complejos

El cálculo manual del estado de equilibrio, tal como lo hemos realizado en el ejemplo anterior, conlleva un error importante. Los iones reaccionan entre ellos dando lugar a **iones complejos**, por ejemplo:



Del mismo modo se generan especies en disolución sin carga eléctrica, como éstas:



Esto es importante porque **desaparecen de la disolución una parte de los iones** considerados. Por ejemplo, no debemos considerar todo el  $\text{SO}_4^{\ominus}$  y todo el  $\text{Ca}^{2+}$  analizados para calcular el equilibrio de la disolución/precipitación del yeso, porque parte de esos iones ya no se encuentran como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{\ominus}$ , no están disponibles para esa reacción.

Como ejemplo, en un agua real en la que se analizaron 1820 mg/L de  $\text{SO}_4^{\ominus}$  sólo el 64,5% está como  $\text{SO}_4^{\ominus}$ , el resto se distribuye así: 27,2% como  $\text{CaSO}_4^0$  (disuelto); 7,8% como  $\text{MgSO}_4^0$  (disuelto); 0,3% como  $\text{NaSO}_4^{\ominus}$  y 0,2% como  $\text{SrSO}_4^0$  (disuelto). De 650 mg/L de  $\text{Ca}^{++}$ , sólo el 67% se encuentra como catión  $\text{Ca}^{++}$ , el resto está como  $\text{CaSO}_4^0$  (disuelto) y  $\text{CaHCO}_3^+$ .

El cálculo manual de estos iones complejos en la práctica es inviable, conllevaría la aplicación de la Ley de Acción de Masas a todos los equilibrios de formación de estos iones complejos (las reacciones que aparecen más arriba) y plantear un sistema de ecuaciones (Freeze y Cherry, 1972, p.102).

La solución práctica para solucionar este problema es la utilización de un software que calcule todo ello: fuerza iónica, iones complejos, actividades y finalmente índices de saturación respecto a los diversos minerales. Los más utilizados son PHREEQC y MINTEQA2. (Ver Apéndice)

## Cálculo de la K

En la bibliografía podemos encontrar valores de  $K$  para reacciones sencillas y comunes, como la de disolución del yeso que veíamos en el ejemplo anterior. En el caso de reacciones más complejas o menos corrientes, debemos calcular la constante de equilibrio  $K$ .

Para 25°C, primero hemos de calcular la **Energía Libre estándar de reacción**, que es el incremento de energía libre producido en la reacción. Se calcula así:

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma G_f^\circ \text{ productos} - \Sigma G_f^\circ \text{ reactivos} \quad (7)$$

donde  $\Delta G_f^\circ$  es la **Energía Libre estándar de formación** de cada sustancia que aparece en la reacción<sup>4</sup>, y que aparece tabulada en todos los textos sobre este tema. En un anexo incluimos algunas de las más frecuentes.

Con este valor ya podemos calcular la constante de equilibrio  $K$  mediante la siguiente relación:

$$\log K = -\Delta G_r^\circ / (2,303 \cdot R \cdot T) \quad (8)$$

donde:  $\Delta G_r^\circ$  = incremento de energía libre en la reacción en kJulios/mol  
 $T$  = temperatura absoluta (= temp. en °C +273)  
 $R$  = constante universal de los gases (=  $8.3143 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol)

Para 25°C la expresión (8) resulta :

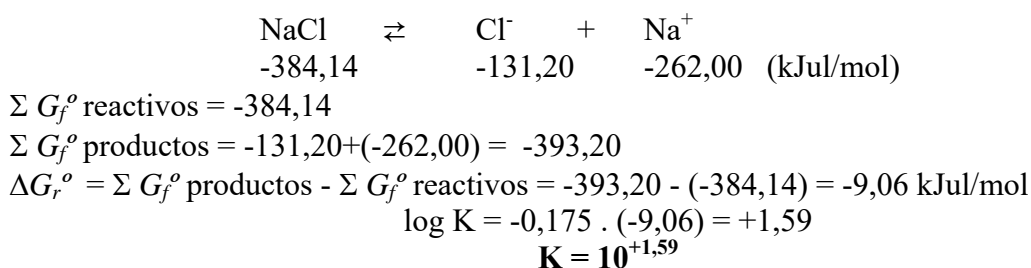
$$\log K = -0,733 \Delta G_r^\circ \text{ (si } \Delta G_r^\circ \text{ y } R \text{ están expresados en kCalorías/mol)} \quad (9)$$

$$\log K = -0,175 \Delta G_r^\circ \text{ (si } \Delta G_r^\circ \text{ y } R \text{ están expresados en kJulios/mol)} \quad (10)$$

### Ejemplo.

Calcular la  $K$  de la reacción de disolución del NaCl a 25 °C

Solución: Buscamos en la tabla los valores de  $\Delta G_f^\circ$  de cada elemento de la reacción:



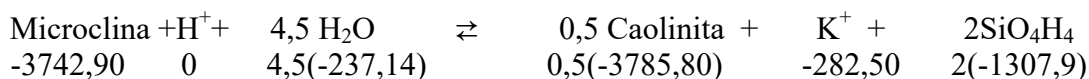
Unos autores indican estos datos en kCalorías y otros en kJulios. Si es necesario mezclar datos de diversas fuentes, la conversión es **calorías · 4,184= julios**

El mayor problema en este proceso es que los valores de  $\Delta G_f^\circ$  para minerales de fórmula compleja varían de unos autores a otros, especialmente en minerales arcillosos.

Al realizar el cálculo de  $\Delta G_r^\circ$  hay que multiplicar el valor de  $\Delta G_f^\circ$  de cada sustancia por su coeficiente respectivo en la reacción, como veremos en el ejemplo siguiente.

<sup>4</sup>  $\Delta G_f^\circ$  es la energía liberada al formarse una mol de esa sustancia a partir de elementos estables en condiciones estándar (25°C y 1 atmósfera). Por convención, la  $\Delta G_f^\circ$  de los elementos químicos puros es 0, así como la del catión  $\text{H}^+$ . Si la  $\Delta G_f^\circ$  del  $\text{Na}^+$  es -62,59 y la del  $\text{Na}^\circ$  es 0, quiere decir que al formarse una mol de  $\text{Na}^+$  a partir de  $\text{Na}^\circ$  se liberan 62,59 kCalorías

**Ejemplo:** Cálculo de la  $K$  en la reacción de transformación entre Microclina y Caolinita



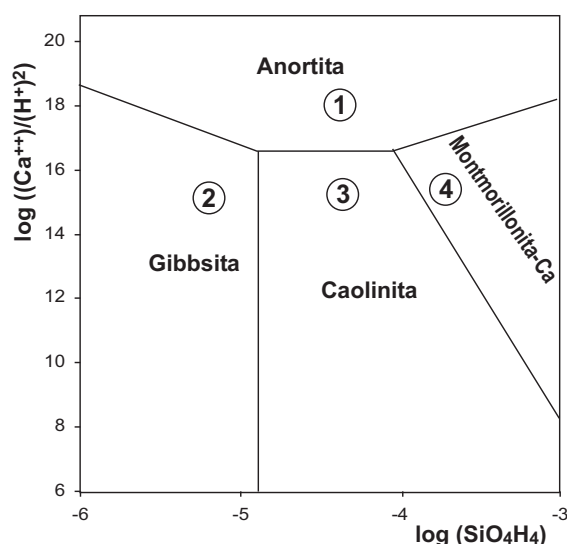
$$\begin{aligned} \Sigma G_f^\circ \text{ reactivos} &= -4810,03 & \Sigma G_f^\circ \text{ productos} &= -4791,20 \\ \Delta G_r^\circ &= \Sigma G_f^\circ \text{ productos} - \Sigma G_f^\circ \text{ reactivos} = +18,83 \\ \log K &= -0,175 \cdot (+18,83) = -3,29 \\ \mathbf{K} &= \mathbf{10^{-3,29}} \end{aligned}$$

En el Apéndice 1 se muestra cómo calcular  $K$  para temperaturas diferentes de 25°C.

## Diagramas de estabilidad

Un diagrama de estabilidad es un gráfico bidimensional<sup>5</sup> que nos permite conocer fácilmente lo que hemos aprendido a calcular en los apartados anteriores: si, para un agua determinada, una reacción reversible está en equilibrio o por el contrario la reacción está desequilibrada hacia la derecha o hacia la izquierda.

Veamos un ejemplo: la figura adjunta es una simplificación de la presentada por Tardy (1969, 1971)<sup>6</sup>. Si conocemos las actividades de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{H}^+$  (es decir, pH) y sílice, un agua se representa como un punto en el gráfico. Si un agua tiene mucho  $\text{Ca}^{++}$  y pH alto (poco  $\text{H}^+$ ) puede aparecer en el punto 1; en ese caso, si el agua está en contacto con Anortita no la alterará. Por el contrario, si la actividad de  $\text{Ca}^{++}$  es menor y/o el agua es más ácida, la composición podría situarse en los puntos 2, 3 ó 4, y en todos los casos se alterará el feldespato a Gibbsita, Caolinita o a Montmorillonita dependiendo de la actividad de sílice: menor sílice (punto 2), mayor (punto 4).



Análogamente, si un agua cuya composición se refleja en el punto 3 encuentra Montmorillonita, este mineral se transformará en Caolinita. O si un agua de composición 2 encuentra Caolinita, la transformará en Gibbsita (y viceversa).

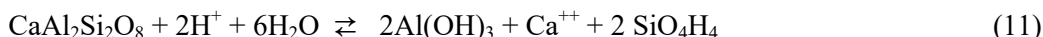
Si el punto representativo del agua estuviera justo sobre una de las líneas, eso significaría que el proceso reversible (entre los minerales a ambos lados de la línea) se encontraba en equilibrio. **Las líneas que separan los campos representan el equilibrio entre las fases de ambos lados de la línea.**

La expresión “la anortita se alterará a caolinita” o “la montmorillonita se transformará en caolinita” es una simplificación (la suma) de dos reacciones concatenadas: en realidad, primero un mineral se disgrega en sus componentes, que quedan en disolución: Ca, Si, Al, O,... Inmediatamente, parte de estos elementos se utilizan para formar otro mineral (normalmente, una arcilla). Los elementos no utilizados quedan en disolución (Ca, sílice,...).

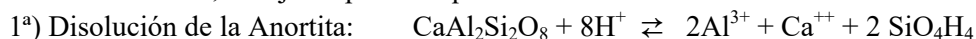
<sup>5</sup> También se realizan diagramas en tres dimensiones, pero no son prácticos; aquí vamos a referirnos a los diagramas en dos dimensiones, que son los utilizados generalmente.

<sup>6</sup> Este diagrama acarreaba una errata histórica: **en Freeze & Cherry (1979) se reprodujo con un error: en el eje vertical aparece  $(\text{H}^+)$  en lugar de  $(\text{H}^+)^2$** . A partir de ahí, en varios libros y publicaciones, se ha reproducido esta errata, pues, aunque se cita a Tardy (1971), la figura se ha tomado de Freeze & Cherry. Al utilizar el diagrama con esa errata, las conclusiones obtenidas conllevan un error importante, ya que al representar el punto correspondiente a un agua, si el pH es 7, el punto aparecerá 7 unidades más abajo en el diagrama.

Por ejemplo, el proceso de alteración de Anortita con formación de Gibbsita (paso de 1 a 2 en el diagrama) se escribe así:



Esa reacción no existe, refleja un proceso que es la suma de estas dos reacciones:



Sumando miembro a miembro estas dos reacciones, resulta la mostrada inicialmente como (11).

(Antes de sumarlas, en la 2ª, se multiplicaron por 2 ambos miembros para que coincidiera el número de  $\text{Al}^{3+}$  con la 1ª reacción).

## Construcción de un diagrama de estabilidad

La ecuación de cada recta es la ecuación del equilibrio entre las dos fases a ambos lados de esa recta. Veamos como ejemplo el equilibrio Anortita – Gibbsita mostrado en (11). Si aplicamos la ley de acción de masas en (11), resulta:

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{SiO}_4\text{H}_4)^2}{(\text{H})^2} \quad (12)$$

Tomando logaritmos, y después despejando la variable que figurará en el eje de ordenadas:

$$\log K = \log\left(\frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{H})^2}\right) + 2\log(\text{SiO}_4\text{H}_4) \quad ; \quad \log\left(\frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{H})^2}\right) = \log K - 2\log(\text{SiO}_4\text{H}_4) \quad (13)$$

La última expresión (13) es la ecuación de una recta de pendiente  $-2$  y ordenada en el origen  $\log K$ . Según los datos de Tardy<sup>7</sup> (1969, 1971),  $\log K = +6,78$ , de modo que la recta que separa los campos de la Anortita y la Gibbsita responde a la ecuación:

$$y = +6,78 - 2x$$

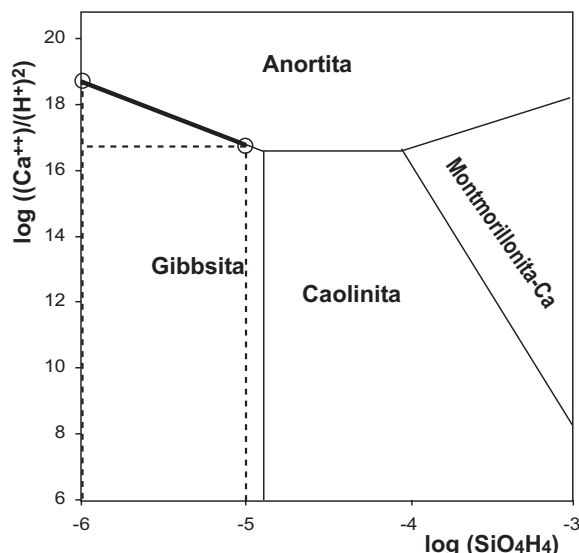
Para dibujar la recta, aplicamos la ecuación para dos valores de  $x$ :

$$x = -6 \rightarrow y = +6,78 - 2(-6) = 18,78$$

$$x = -5 \rightarrow y = +6,78 - 2(-5) = 16,78$$

Con estas dos parejas de coordenadas, dibujamos la línea que aparece en la figura anterior entre los campos de la Anortita y la Gibbsita.

Finalmente, hay que realizar cálculos similares entre las otras parejas de minerales para trazar las otras cuatro líneas.



## Reacciones de oxidación-reducción

### Ideas básicas

En todas las reacciones químicas que hemos visto, los elementos químicos pasan de un compuesto a otro sin cambiar su valencia (estado de oxidación). Por ejemplo, en la siguiente reacción el Ca tiene valencia  $+2$  tanto a la izquierda como a la derecha de la reacción, y análogamente los otros elementos que intervienen:



Por el contrario, en las reacciones de **oxidación-reducción** (abreviadamente **redox**) algún elemento cambia su valencia **perdiendo o ganando electrones**.

<sup>7</sup> Aunque existan valores más actualizados, aplicamos los valores de Tardy porque estamos reproduciendo su gráfico.



Por ejemplo, si el  $\text{Fe}^0$  pierde dos electrones pasará a  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ . En el  $\text{Fe}^0$  están equilibradas las cargas positivas (protones) y las negativas (electrones); por tanto, si pierde dos negativos, se queda como  $\text{Fe}^{2+}$ .

Pero los electrones no se liberan como se indica en la reacción anterior. Si uno los pierde, otro los toma. **El que pierde electrones se oxida, el que los toma se reduce.**

Veámoslo en un caso corriente: la oxidación- reducción entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$ :

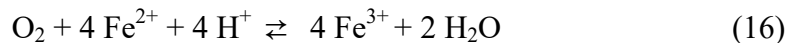
El **hierro** pasa de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , perdiendo un electrón (**se oxida**):



El **oxígeno** pasa de  $\text{O}^0$  a  $\text{O}^{-2}$ , tomando dos electrones (**se reduce**)



Las dos anteriores se denominan *semireacción de oxidación* y *semireacción de reducción*. Sumándolas miembro a miembro, se obtiene la reacción de oxidación-reducción:



También se dice que el oxígeno actúa como **oxidante** del hierro y el  $\text{Fe}^{2+}$  ha actuado como **reductor** del oxígeno: el oxidante se reduce y el reductor se oxida.

El poder oxidante del medio (en nuestro caso, el agua) se determina por el denominado **potencial redox**. En teoría, se mide con el parámetro *pe*, que es igual a  $-\log(\text{actividad de electrones})$ , análogamente al *pH*, que es el  $-\log(\text{actividad de } \text{H}^+)$ .

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (17)$$

$$\text{pe} = -\log(e^-) \quad (18)$$

El *pe* es la definición teórica, pero la medida experimental se realiza en voltios (V) o milivoltios (mV) utilizando el parámetro *Eh*<sup>8</sup>. A 25°C,  $\text{pe} = \text{Eh}/0,059$

## Diagramas Eh-pH

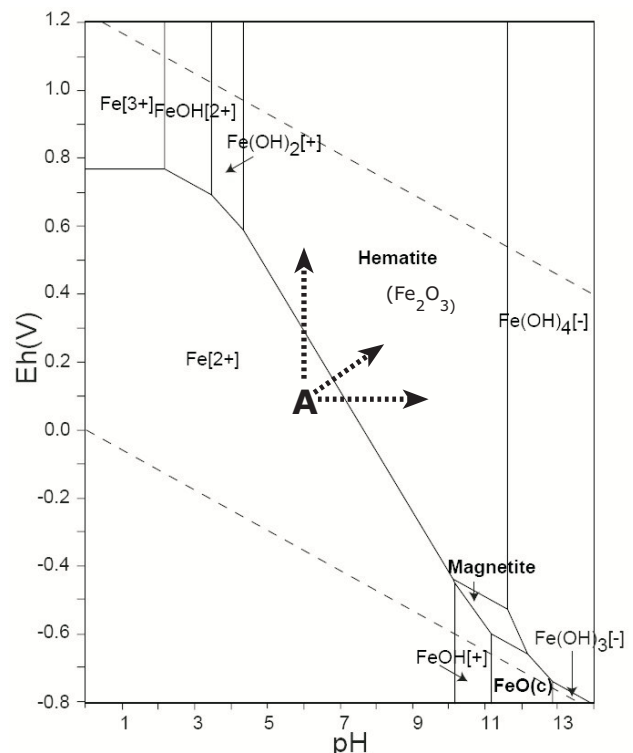
Muchos procesos químicos de gran interés en las aguas subterráneas se producen por cambios de la acidez del agua, de su estado de oxidación o de ambos simultáneamente.

Para apreciar conjuntamente ambas variables, se utilizan los diagramas Eh-pH o pe-pH. Son diagramas de estabilidad, como los que hemos visto, pero con estas variables en ambos ejes.

Aquí vemos un ejemplo referente a los iones de Fe (Takeno, 2005).

Por ejemplo, si un agua presentara un pH de 6 y un Eh de 0,1 quedaría representada en el punto **A**. Eso nos indica que el Fe estaría en disolución como  $\text{Fe}^{2+}$ . Si el medio se hiciera más oxidante (flecha de puntos vertical), más básico (flecha horizontal) o ambas cosas a la vez (flecha inclinada), pasaríamos al campo del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es decir, que el hierro precipitaría como mineral Hematites.

Los límites verticales entre dos campos adyacentes representan reacciones que sólo se producen por cambios de pH (el Eh o pe no influye). Análogamente, los límites horizontales reflejan equilibrios afectados solamente por cambios en el Eh.



<sup>8</sup> La referencia, el cero de la escala del *Eh*, es la medida en una disolución en la que se hace burbujear gas hidrógeno en una disolución de  $\text{pH}=0$ , produciéndose la siguiente reacción:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$

## Campo de estabilidad del agua

En el ejemplo anterior vemos dos líneas de trazos inclinadas: delimitan el campo de estabilidad del agua. Lo que está fuera de esas dos paralelas, no existe como disolución en el agua. Generalmente, en los diagramas pe-pH no se dibuja nada fuera de estos límites. La ecuación de estas dos rectas es fácil de calcular:

**Límite superior:** Si el medio fuera muy oxidante, el oxígeno del agua perdería electrones y el agua se descompondría de acuerdo con la reacción:



Aplicando la ley de acción de masas a este equilibrio y tomando logaritmos:

$$K = (\text{P}_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot (e^-)^2 \cdot (\text{H}^+)^2 \quad (20)$$

$$\log K = \frac{1}{2} \text{P}_{\text{O}_2} + 2 \log(e^-) + 2 \log(\text{H}^+) \quad (21)$$

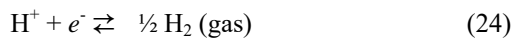
Como  $K = 10^{-41,53}$ , y considerando las definiciones de pe y pH, resulta:

$$-41,53 = \frac{1}{2} \text{P}_{\text{O}_2} - 2 \text{pe} - 2 \text{pH} \quad (22)$$

Considerando  $\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ <sup>9</sup>, y despejando pe, resulta la ecuación de una recta: el límite superior del campo de estabilidad del agua:

$$\text{pe} = 20,77 - \text{pH} \quad (23)$$

**Límite inferior:** Si el medio fuera muy reductor, el  $\text{H}^+$  del agua se reduciría de acuerdo con la reacción:



Aplicando la ley de acción de masas y tomando logaritmos:

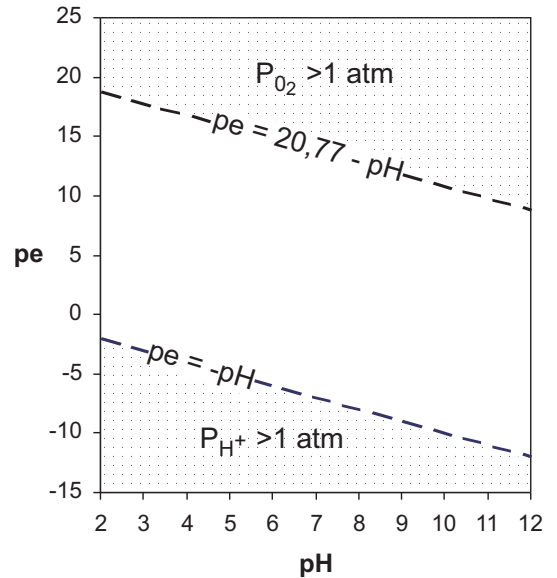
$$K = \frac{(\text{P}_{\text{H}_2})^{1/2}}{(\text{H}^+)(e^-)} \quad (25)$$

$$\log K = \frac{1}{2} (\text{P}_{\text{H}_2}) + \text{pH} + \text{pe} \quad (26)$$

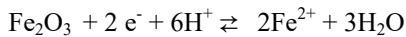
Como  $\log K = 0$ , y tomando (como hicimos para el límite superior)  $\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ , resulta:

$$\text{pe} = -\text{pH} \quad (27)$$

Por tanto las rectas (23) y (27) son los límites del campo de estabilidad del agua y se representan en la figura.



## Ejemplo: trazado del límite entre $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Calculamos la constante de equilibrio :  $\log K = +23,516$

Aplicamos la ley de acción de masas:

$$K = \frac{(\text{Fe}^{2+})^2}{(e^-)^2 (\text{H}^+)^6} \quad (28)$$

Tomando logaritmos:

$$\log K = 2 \log(\text{Fe}^{2+}) + 2 \text{pe} + 6 \text{pH} \quad (29)$$

Aplicando el valor de  $\log K$  indicado arriba y despejando pe, resulta:

$$\text{pe} = 11,76 - \log(\text{Fe}^{2+}) - 3 \text{pH} \quad (30)$$

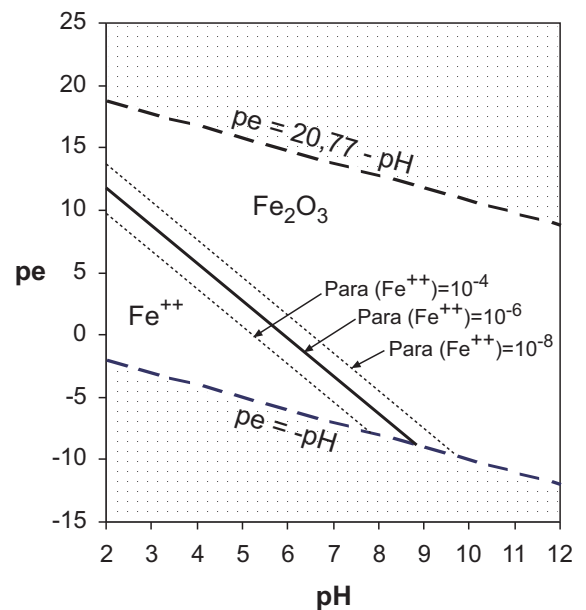
Para encontrar una relación entre pe y pH es preciso asignar un valor a  $(\text{Fe}^{2+})$ ; el valor normal de  $(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-6}$ . Con este dato, para dibujar una recta, asignamos dos valores al pH y calculamos los correspondientes pe con la ecuación (30):

$$\text{pH} = 2 \implies \text{pe} = 11,76 - (-6) - 3 \cdot 2 = +11,76$$

$$\text{pH} = 8 \implies \text{pe} = 11,76 - (-6) - 3 \cdot 8 = -6,24$$

Y con estos dos puntos dibujamos la recta.

Para otras concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$ : Repitiendo el cálculo con  $(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-4}$  y  $(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-8}$  se obtienen rectas paralelas a la trazada (líneas de puntos en la figura).



<sup>9</sup> 1 atmósfera es la presión en la superficie de la tierra, pero la presión parcial del oxígeno  $\text{P}_{\text{O}_2}$  es 0,22. Introduciendo este valor en (22) en lugar de obtener la expresión (23), obtendríamos :  $\text{pe} = 20,72 - \text{pH}$ . La diferencia es inapreciable.

- Drever, J.I. (1997).- *The geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, 3ª ed. 436 pp.
- Freeze, R. A. y J. A. Cherry (1979).- *Groundwater*. Prentice-Hall, 604 pp.
- Kehew, A.E. (2001).- *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 368 pp.
- Langmuir, D. (1997).- *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, 600 pp.
- Lloyd, J.W. y J.A. Heathcote (1985).- *Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater*. Claredon Press, 296 pp.
- Lindsay, W.L. (1979).- *Chemical equilibria in soils*. Wiley, 449 pp.
- Merkel, B. y B. Planer-Friedrich (2008).- *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*, Springer, 230 pp.
- Takeo, M. (2005).- *Atlas of Eh-pH diagrams*. Geol. Survey of Japan, Open File Report No.419, <http://www.gsj.jp/data/openfile/no0419/openfile419e.pdf>
- Tardy, Y. (1969).- Géochimie des altérations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Memoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine*, n° 31, 199 pp.
- Tardy, Y. (1971).- Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some european and african crystalline massifs. *Chem. Geol.* 7: 253-271.
- Tardy, Y.; J. Duplay y B. Fritz (1986).- Stability fields of smectites and illites as a function of temperature and chemical composition. *Proceedings of the International Meeting "Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface"*. C.S.I.C., Granada, pp.461-494.
- Zhu, C. y G. Anderson (2002).- *Environmental applications of geochemical modeling*. Cambridge University Press, 284 pp.

## Apéndice 1. Cálculo de la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura cualquiera

Hemos visto que para el cálculo de  $K$  a 25°C es suficiente con disponer de datos de  $\Delta G_f^\circ$  (**Energía libre estándar de formación** de cada sustancia). Para el cálculo de  $K$  a cualquier temperatura necesitaremos la **entropía** estándar ( $S^\circ$ ) y la **entalpía** estándar de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ).

En los correspondientes Apéndices de los textos que tratan este tema siempre aparecen los tres datos citados para cada elemento o sustancia. En un anexo presentamos algunos de los valores de  $\Delta G_r^\circ$ ,  $\Delta H_r^\circ$  y  $\Delta S_r^\circ$  que ofrece Drever (1997)

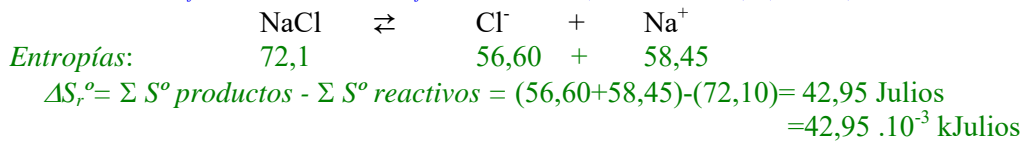
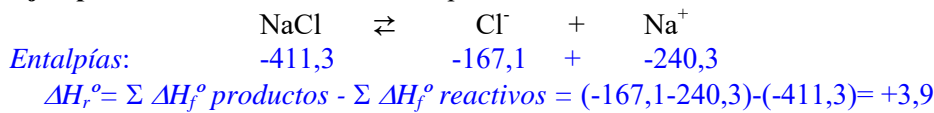
Para temperaturas distintas de 25°C, la energía libre estándar de reacción se calcula mediante la expresión siguiente:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \quad (\text{A1.1})$$

donde:  $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$   
 $\Delta S_r^\circ = \sum S^\circ \text{ productos} - \sum S^\circ \text{ reactivos}$   
 $T = \text{temperatura absoluta (= temp. en } ^\circ\text{C} + 273)$

Finalmente, se aplica la expresión (8) para obtener la constante  $K$ .

**Ejemplo.** Calcular la constante del equilibrio de la reacción de disolución de la Halita a 10 °C



(Atención: Mientras que  $\Delta G_r^\circ$  y  $\Delta H_r^\circ$  aparecen en kJ (kiloJulios), los datos de  $\Delta S_r^\circ$  están en Julios, por lo que hay que multiplicar por  $10^{-3}$  para homogeneizar las unidades)

Calculamos  $\Delta G_r^\circ$  mediante la fórmula (10) para 10 °C:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$$

$$= +3,9 - (273+10) \cdot 42,95 \cdot 10^{-3} = -8,25$$

Finalmente calculamos la K mediante la expresión (8):

$$\log K = -\Delta G_r^\circ / (2,303 \cdot R \cdot T) =$$

$$= -(-8,25) / (2,303 \cdot 8,3143 \cdot 10^{-3} (273+10)) = +1,52$$

$$\mathbf{K = 10^{+1,52}}$$

### Otro procedimiento para considerar la variación de la temperatura: la ecuación de Van't Hoff

Necesitamos solamente valores de  $\Delta H_r^\circ$ .

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{A1.2})$$

Esta ecuación establece la relación entre las constantes a las temperaturas  $T_2$  y  $T_1$ . Si ya conocemos la K a la temperatura estándar de 25°C

**Ejemplo.** Como en el ejemplo anterior, calcular la constante del equilibrio de la reacción de disolución de la Halita a 10 °C

Para que el cálculo del paréntesis se obtenga un valor positivo, hacemos  $T_1=(273+10)$ ,  $T_2=(273+25)$ .

Ya hemos calculado la K a 25°C, utilizando los datos de  $\Delta G_f^\circ$ . Obtuvimos

$$\mathbf{K = 10^{+1,59}}$$

En el ejemplo anterior hemos calculado la variación de entalpía en la reacción:  $\Delta H_r^\circ = +3,9$

Con estos dos datos ya podemos calcular la K a 10°C a partir de la K a 25°C mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_{25} - \ln K_{10} = \frac{+3,9}{8,3143 \cdot 10^{-3}} \left( \frac{1}{(273+10)} - \frac{1}{(273+25)} \right)$$

$$\ln 10^{+1,59} - \ln K_{10} = 0,0834$$

$$\ln K_{10} = 3,6611 - 0,0834 = 3,5777 \implies \mathbf{K_{10} = 10^{+1,55}}$$

## Apéndice 2. Modelos hidroquímicos

Los programas de ordenador pueden realizar diversas tareas, por lo que podemos clasificarlos en los siguientes grupos:

**Cálculo de especies en disolución y cálculos de saturación. (*Speciation Models*).** A partir de un análisis, el programa calcula los iones complejos, las actividades y los índices de saturación con respecto a diversos minerales.

**Modelos directos.** A partir de un agua conocida, el modelo calcula cómo evolucionará si reacciona con un mineral o un gas, o si cambia la temperatura, etc. Esquemáticamente (recuadrado el resulta doproporcionado por el modelo):

$$\text{Agua n}^\circ 1 \pm \text{Procesos} = \text{Agua n}^\circ 2$$

**Modelos inversos.** Sobre un esquema igual al anterior:

$$\text{Agua n}^\circ 1 \pm \text{Procesos} = \text{Agua n}^\circ 2$$

Aquí la composición inicial y la final son datos. El programa calcula qué reacciones de disolución y/o precipitación y en qué cantidades han debido tener lugar para que el agua n° 1 se haya transformado en el agua n° 2.

Mientras que en el modelado directo el programa calcula la composición resultante, en el inverso la composición final es un dato y debe calcular los procesos para llegar ahí.

En ambos casos, directos e inversos, en la parte izquierda puede considerarse la mezcla de varias aguas y otras variables.

**Modelos que incluyen el transporte (*Coupled mass transport models*).** Se trata de calcular la evolución de la composición química del agua suponiendo el movimiento del agua en una dimensión (a lo largo de un tubo), para lo que hay que considerar, además de los procesos químicos, los procesos de transporte: advección, dispersión hidrodinámica y difusión molecular. (Ver “Transporte de contaminantes con Visual Modflow”, sección *Complementos*)

### Programas existentes

Los programas más utilizados (se citan solamente programas de dominio público) son los siguientes:

#### PHREEQC

Desarrollado y mantenido por el USGS (Servicio Geológico USA).

Además de la versión original (sin interfaz gráfica) existen dos versiones con interfaz gráfica para Windows (con ventanas, menús, etc): **PHREEQCI** y **PHREEQC for Windows**. La primera ha sido realizada por el propio USGS y la segunda por Vincent Post. Con pequeñas diferencias, ambas ofrecen las mismas prestaciones.

Página general del USGS : [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)

Web de V.Post : <http://pfw.antipodes.nl>

#### MINTEQA2

Desarrollado por la EPA (Environmental Protection Agency USA).

<http://www2.epa.gov/exposure-assessment-models/minteqa2>

#### NETPATH

También desarrollado por el USGS, realiza modelización inversa.

[http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/netpath/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/netpath/)

## Energías Libres de Formación ( $\Delta G_f^0$ ) en kJulios/mol

	Kehew	Lloyd	Drever	Lindsay (*)
Al <sub>3</sub> <sup>+</sup> (aq)	-489,4	-489,40	-487,65	-491,24
Ba <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	-555,4	-560,70	-555,36	
Ca <sup>++</sup>	-553,6	-553,54	-552,80	-554,83
Cl <sup>-</sup> (aq)	-131,2	-131,30	-131,20	-131,34
CO <sub>2</sub> (gas)	-394,4	-394,37	-394,37	-394,65
CO <sub>3</sub> =	-527,0	-527,90	-527,90	-528,29
F <sup>-</sup> (aq)	-281,5	-278,80	-281,50	-284,41
Fe <sup>++</sup>	-90,0	-78,87	-82,88	-91,27
Fe <sup>+++</sup>	-16,7		-8,56	-16,83
H <sup>+</sup> (aq)	0,0	0,00		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-623,2		-623,14	-623,62
H <sub>2</sub> O		-237,18	-237,14	-237,35
H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si (aq)	-1307,8	-1316,70	-1307,90	-1309,04
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586,8	-586,80	-586,80	587,28
K <sup>+</sup>	-282,5		-282,50	-282,65
Mg <sup>++</sup> (aq)	-455,4	-454,80	-455,40	-456,40
Na <sup>+</sup>	-261,5		-262,00	-262,05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-110,8	-111,30	-108,74	-111,54
O <sub>2</sub> (aq)		16,32		16,33
OH <sup>-</sup> (aq)	-157,3	-157,30	-157,20	-157,38
SO <sub>4</sub> = (aq)	-744,0	-744,60	-744,00	-745,04
Sr <sup>++</sup> (aq)	-563,8	-559,40	-563,83	
<b>Oxidos e hidróxidos</b>				
Al(OH) <sub>3</sub> (Gibbsite)	-1154,9	-1155,00	-1154,86	-1157,36
Fe(OH) <sub>3</sub> (amorfo)	-696,5	-699,00		-708,62
Fe(OH) <sub>3</sub> (suelo)				-713,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematites)			-742,80	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)			-1012,90	
Mg(OH) <sub>2</sub> (Brucita)	-833,5	-833,50	-833,51	-834,89
SiO <sub>2</sub> (suelo)				-852,06
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)		-856,67	-856,30	-855,87
SiO <sub>2</sub> (amorfa)		-850,73	-849,10	-850,00

	Kehew	Lloyd	Drever	Lindsay (*)
<b>Carbonatos</b>				
BaCO <sub>3</sub> (Witherita)	-1132,2	-1132,00	-1132,21	
CaCO <sub>3</sub> (Aragonito)	-1127,4	-1127,80	-1128,30	-1129,89
CaCO <sub>3</sub> (Calcita)	-1128,5	-1128,80	-1129,07	-1101,13
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dolomita)	-2161,3	-2161,70	-2161,70	-2169,81
FeCO <sub>3</sub> (Siderita)		-666,70	-673,05	-678,05
MgCO <sub>3</sub> (Magnesita)	-1029,5		-1012,10	-1027,32
SrCO <sub>3</sub> (Estroncianita)	-1137,6	-1137,60	-1144,73	
<b>Sulfuros y Sulfatos</b>				
BaSO <sub>4</sub> (Barita)	-1362,5	-1362,00	-1362,20	
CaSO <sub>4</sub> (Anhidrita)	-1321,8	-1321,70	-1321,98	
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (Yeso)	-1797,0	-1797,20	-1797,36	-1801,04
FeS <sub>2</sub> (pirita)	-160,1	-160,20	-166,90	-162,36
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (Thenardita)	-1269,8		-1269,80	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .10H <sub>2</sub> O(Mirabillita)			-3646,40	
SrSO <sub>4</sub> (Celestina)	-1339,6	-1341,00	-1345,70	
<b>Haluros</b>				
CaF <sub>2</sub> (Fluorita)				-1183,11
KCl	-408,6		-408,60	-410,01
NaCl	-384,2		-384,14	-393,39
<b>Silicatos</b>				
Albita	-3710,6	-3710,70	-3711,50	
Anortita	-4007,9	-4017,30	-4002,20	-4022,18
Beidellita-Ca			-5346,00	
Beidellita-Na			-5343,00	-5364,17
Caolinita	-3797,5	-3799,00	-3785,80	-3806,76
Clorita		-1962,00	-8207,80	-8195,91
Flogopita (**)			-5845,57	
Microclina/Feldes K	-3749,3		-3742,90	-3745,97
Moscovita	-5608,4	-5614,50	-5608,40	-5606,75

(\*) Lindsay presenta los datos en calorías y aquí están convertidos a julios

(\*\*) Este dato procede de Drever (1982, edición anterior del mismo texto)

## Constantes termodinámicas (Drever, 1997)

	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$G^\circ$ (J/mol/K)
Al <sub>3</sub> <sup>+</sup> (aq)	-487,65	-540	-340
Ba <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	-555,36	-532,5	8,4
Ca <sup>++</sup>	-552,8	-543	-56,2
Cl <sup>-</sup> (aq)	-131,2	-167,1	56,6
CO <sub>2</sub> (gas)	-394,37	-393,51	213,7
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-527,9	-675,2	-50
F <sup>-</sup> (aq)	-281,5	-335,35	-13,8
Fe <sup>++</sup>	-82,88	-89	
Fe <sup>+++</sup>	-8,56	-48,85	-8,56
H <sup>+</sup> (aq)	0,0	0,00	0,00
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-623,14	-699,09	189,31
H <sub>2</sub> O	-237,14	-285,83	69,95
H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si	-1307,9	-1457,3	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586,8	-689,9	98,4
K <sup>+</sup>	-282,5	-252,14	101,2
Mg <sup>++</sup> (aq)	-455,4	-467	-237
Na <sup>+</sup>	-262	-240,34	58,45
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-108,74	-205	146,4
OH <sup>-</sup> (aq)	-157,2	-230	-10,9
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (aq)	-744	-909,34	18,5
Sr <sup>++</sup> (aq)	-563,83	-550,9	-35,1
<b>Oxidos e hidróxidos</b>			
Al(OH) <sub>3</sub> (Gibbsite)	-1154,86	-1293,1	68,4
Fe(OH) <sub>3</sub>	648,3	802,50	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematites)	-742,8	-824,7	87,7
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	-1012,9	-1116,1	146
Mg(OH) <sub>2</sub> (Brucita)	-833,51	-924,54	63,18
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	-856,3	-910,7	41,5
SiO <sub>2</sub> (amorfa)	-849,1	-899,7	

	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$G^\circ$ (J/mol/K)
<b>Carbonatos</b>			
BaCO <sub>3</sub> (Witherita)	-1132,21	-1210,85	112,1
CaCO <sub>3</sub> (Aragonito)	-1128,3	-1206,4	93,9
CaCO <sub>3</sub> (Calcita)	-1129,07	-1207,6	91,7
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dolomita)	-2161,7	-2324,5	155,2
FeCO <sub>3</sub> (Siderita)	-673,05	-753	
MgCO <sub>3</sub> (Magnesita)	-1012,1	-1095,8	65,7
SrCO <sub>3</sub> (Estroncianita)	-1144,73	-1225,8	97,2
<b>Sulfuros y Sulfatos</b>			
BaSO <sub>4</sub> (Barita)	-1362,2	-1473,2	132,2
CaSO <sub>4</sub> (Anhidrita)	-1321,98	-1435,5	106,5
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (Yeso)	-1797,36	-2022,92	193,9
FeS <sub>2</sub> (pirita)	-166,9	-178,2	52,9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (Thenardita)	-1269,8	-1387,8	149,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .10H <sub>2</sub> O(Mirabillita)	-3646,4	-4327,1	592
SrSO <sub>4</sub> (Celestina)	-1345,7	-1456,9	
<b>Haluros</b>			
KCl	-408,6	-436,5	82,6
NaCl	-384,14	-411,15	72,1
<b>Silicatos</b>			
Albita	-3711,5	-3935,1	207,4
Anortita	-4002,2	-4227,8	199,3
Caolinita	-3785,8	-4133	
Clorita	-8207,8	-8857,4	465,3
Flogopita (**)	-5845,57	-6226,10	318,4
Microclina/Feldes K	-3742,9	-3681,1	214,2
Moscovita	-5608,4	-5984,4	305,3

(\*\*) Este dato procede de Drever (1982)