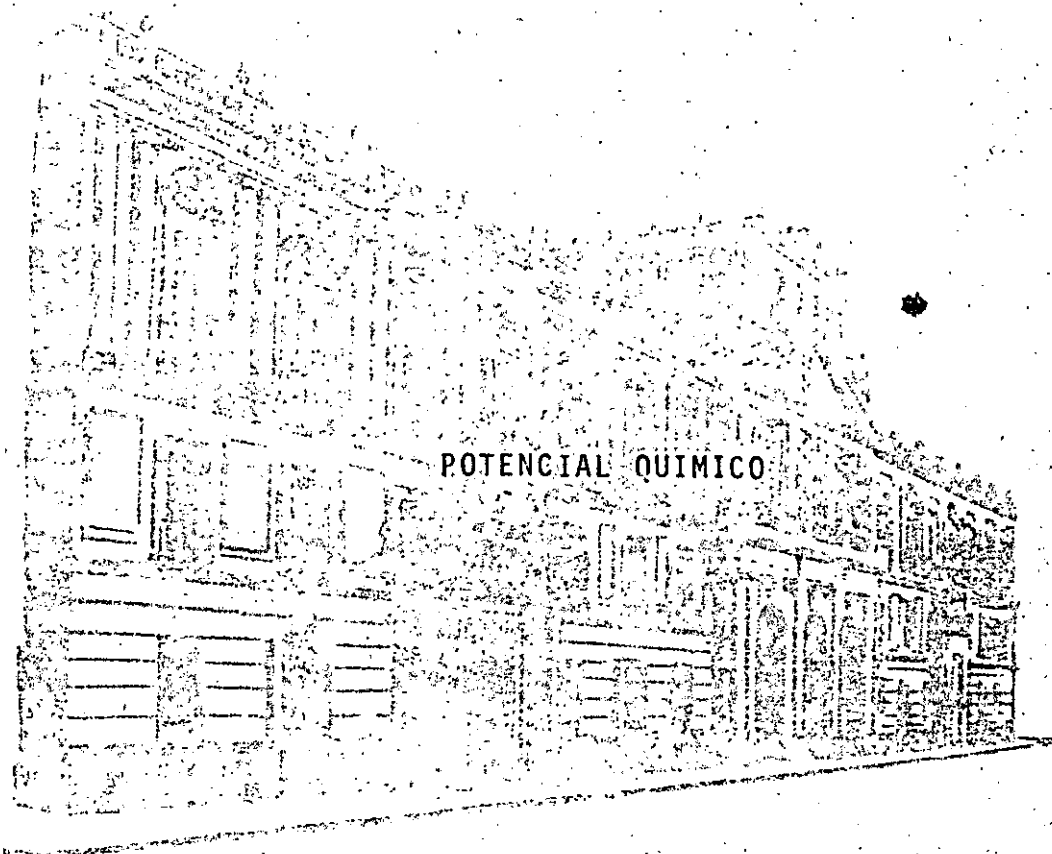




**DIVISION DE EDUCACION CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.**

"INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA"

CURSO ORGANIZADO EN COLABORACION DE LA DIVISION DE INGENIERIA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, DENTRO DEL PROGRAMA DE SUPERACION ACADEMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA.



MAYO 14, 1984

100

100

100

100



Potencial Químico

El potencial químico μ de una fase pura se puede expresar en término de la entalpía molar H y la entropía S :

$$\mu = H - TS \quad (1)$$

$$\text{ó} \quad \mu(T,P) = H(T,P) - T S(T,P) \quad (2)$$

La ecuación (2) es igual que la (1); sólo se hace explícito que los parámetros μ , H y S son funciones de la temperatura T y la presión P .

Sabemos que

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (3)$$

Integrándola se obtiene:

$$H(T,P) = H(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T C_p(T, P^0) dT + \int_{P^0}^P \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (4)$$

donde el superescrito 0 indica estándar P y T . C_p es la capacidad calorífica a una presión constante $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

En la misma manera,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (5)$$

$$y \quad S(T,P) = S(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T, P^0)}{T} dT - \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dP \quad (6)$$

Ejemplo 1: Gases

Para un gas perfecto,

$$PV = RT \quad (7)$$

Si diferenciamos esta ecuación y combinamos con la ecuación (4), obtenemos:

$$H(T,P) = H(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T C_p(T, P^0) dT \quad (8)$$

ó sea, que el último término de la ecuación (4) se desaparece; esto es consistente con la definición de un gas perfecto, ya que su energía interna y su entalpía dependen sólo de la temperatura.

Si realizamos la misma operación a la ecuación (6), se obtiene:

$$S(T,P) = S(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT + R \ln P^0 - R \ln P \quad (9)$$

Ahora, si $P^0 = 1$ atmósfera, $R \ln P^0 = 0$.

Combinando ecuaciones (9), (8) y (2), obtenemos el potencial químico $\mu(T,P)$ de un gas perfecto en término del potencial químico $\mu(T)$ en su estado estándar a 1 atm.:

$$\mu(T,P) = \mu(T) + RT \ln P \quad (10)$$

Desafortunadamente, la ecuación (10) no es aplicable para cualquier gas. Sin embargo, si P es la fugacidad, la relación resulta correcta también para gases no-ideales. La presión de un gas no-ideal se relaciona con la fugacidad f por un coeficiente de fugacidad $\gamma(T,P)$ en la siguiente forma:

$$f = P \gamma(T,P) \quad (11)$$

Por otro lado, se puede considerar a los gases no-ideales en término de un factor de compresibilidad $z = PV/RT$.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V \quad (12)$$

Integrándola se obtiene:

$$\mu(T,P) = \mu(T) + \int_1^P V dP = \mu(T) + RT \int_1^P \left(\frac{z}{P}\right) dP$$

De esta forma, obtenemos una ecuación equivalente a la (10) pero para un gas imperfecto (no-ideal):

$$\mu(T,P) = \mu(T) + RT \ln P + RT \int_1^P \left(\frac{z-1}{P}\right)_T dP \quad (13)$$

Comparación con la ecuación (11) demuestra que

$$RT \int_1^P \left(\frac{z-1}{P}\right)_T dP = RT \ln \gamma \quad (14)$$

Ejemplo 2: Líquidos y sólidos

Sabemos que el coeficiente de expansión térmica

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} \quad (15)$$

y el de compresibilidad

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\alpha V}{\alpha P}\right)_{T,n} \quad (16)$$

Si se conoce estos parámetros en función de T y P para una sustancia dada, ya se tiene la ecuación de estado de dicha sustancia. Para un gas perfecto, α y κ tienen formas muy sencillas, pero para sólidos y líquidos estas funciones son generalmente muy complejas y no se les puede determinar con exactitud.

Sin embargo, para ciertas sustancias y para cierto rango de presión y temperatura, se puede considerar que α y κ son independientes de T y P. Bajo estas condiciones, se pueden obtener las expresiones de la entalpía molar y la entropía molar para una fase condensada.

$$H(T,P) = H(T^0,0) + \int_{T^0}^T C_p(T,0) dT + PV(T,0) (1-\alpha T) (1 - \frac{1}{2} \kappa P) \quad (17)$$

$$S(T,P) = S(T^0,0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T,0)}{T} dT - \alpha PV(T,0) (1 - \frac{1}{2} \kappa P) \quad (18)$$

La expresión correspondiente para el potencial químico de una fase condensada será:

$$\begin{aligned} \mu(T,P) &= H(T,P) - T S(T,P) \\ &= \mu(T) + PV(T,0) (1 - \frac{1}{2} \kappa P) \end{aligned} \quad (19)$$

Para muchos cálculos petrológicos, se pueden despreciar los efectos de la compresibilidad y la expansión térmica en comparación con los de la temperatura, la presión y la composición.

La ec. (19) se simplifica como:

$$\mu(T,P) = \mu(T) + PV(T,0) \quad (20)$$

Fases de composición variable: Actividad y coeficiente de actividad.

La ecuación general del potencial químico de un componente i en una fase multi-compuesta es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (21)$$

donde a_i es la actividad relativa.

$$a_i = f(T,P,C_j \dots) \quad (22)$$

C_j es la concentración del componente j.

Cuando el estado estándar es i puro,

$$a_i = X_i \gamma_i \quad (23)$$

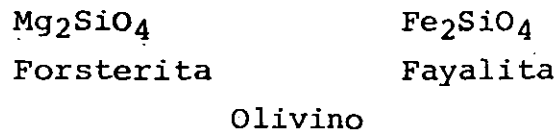
donde X_i es la fracción molar del i en la solución.

γ_i es el coeficiente de actividad del componente i.

En general,

$$\gamma_i = \gamma_i (T, P, C_i \dots)$$

Para Olivino,



Los iones Mg^{2+} y Fe^{2+} se mezclan para formar los miembros intermedios de la serie de Olivino.

$$a_i = X_i \quad (24)$$

Esta es una definición de la solución ideal o perfecta.

En problemas petrológicos se trabaja con frecuencia con líquidos complejos (silicatos fundidos).

La situación es muy complicada aunque sabemos que estos líquidos contienen iones y complejos iónicos cargados.

Con el fin de solucionar estos problemas, se puede aprovechar de las propiedades macroscópicas tales como la concentración total de un componente independiente en el líquido.

Afortunadamente, para soluciones binarias existen expresiones mucho muy sencillas para γ_i (y a_i).

$$a_1 = X_1 \exp \left(\frac{W}{RT} X_2^2 \right) \quad (25)$$

$$a_2 = X_2 \exp \left(\frac{W}{RT} X_1^2 \right) \quad (26)$$

Para la solución regular, W es una constante independiente de T y P; en ese caso, las cantidades WX_1^2 y WX_2^2 representan el calor parcial molar de mezcla.

Sin embargo, en conjuntos de minerales naturales, este razonamiento no es válido. Pero si estos sistemas naturales se formaron en condiciones isotérmicas e isobáricas y en un rango sustancial de composición, se puede escribir:

$$a_1 = X_1 \exp (\alpha X_2^2) \quad (27)$$

$$a_2 = X_2 \exp (\alpha X_1^2) \quad (28)$$

donde α es una función de T y P pero independiente de los cambios composicionales.

Existen modelos parecidos para soluciones ternarias y han resultado muy útiles en la interpretación de soluciones sólidas de minerales.

La solución regular es el modelo más sencillo que presenta muchas características interesantes de sistemas naturales. Vamos a considerar el caso de exsolución o separación de fase. Esto ocurre cuando una solución bajo enfriamiento se hace inestable y se separa en dos soluciones de composición diferente: En términos de los parámetros descritos aquí, esta condición de separación se presenta cuando los coeficientes de actividad se hacen mucho mayores que 1. Para la solución regular, el punto crítico se define por $(W/RT) = 2$. Se pueden obtener expresiones para la energía libre de Gibbs; éstas son sumamente útiles para conocer la estabilidad de soluciones.

Otro tipo de problema de mucha importancia que ocurre en ciertos ambientes petrogenéticos, se trata de soluciones electrolíticas. Estas intervienen en la investigación de sistemas mineralógicos en ambientes acuosos de baja temperatura como son los problemas de intemperismo químico, sedimentación química, intercambio iónico en minerales arcillosos y diagénesis en sedimentos.

La actividad de un electrolito disuelto es:

$$a_{\text{NaCl}}^s = a_{\text{Na}} a_{\text{Cl}} \quad (29)$$

$$a_{\text{BaCl}_2}^s = a_{\text{Ba}} a_{\text{Cl}}^2 \quad (30)$$

donde s refiere a solución.

La actividad pro-medio se define como:

$$a_{\pm}^s = (a_{\text{Na}} a_{\text{Cl}})^{1/2} \quad (31)$$

$$a_{\pm}^s = (a_{\text{Ba}} a_{\text{Cl}}^2)^{1/3} \quad (32)$$

Se pueden relacionar estas actividades a las concentraciones y a los coeficientes de actividad iónica. Para NaCl,

$$a_{\text{NaCl}}^s = C_{\text{Na}} C_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Na}} \gamma_{\text{Cl}} \quad (33)$$

donde $a_{\text{Na}} = C_{\text{Na}} \gamma_{\text{Na}}$ y $a_{\text{Cl}} = C_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}$ (34)

De la misma manera,

$$\gamma_{\pm}^+ = (\gamma_{\text{Na}} \gamma_{\text{Cl}})^{1/2} \quad (35)$$

$$\gamma_{\pm}^+ = (\gamma_{\text{Ba}} \gamma_{\text{Cl}}^2)^{1/3} \quad (36)$$

Enlaces químicos: Iónico y Covalente.

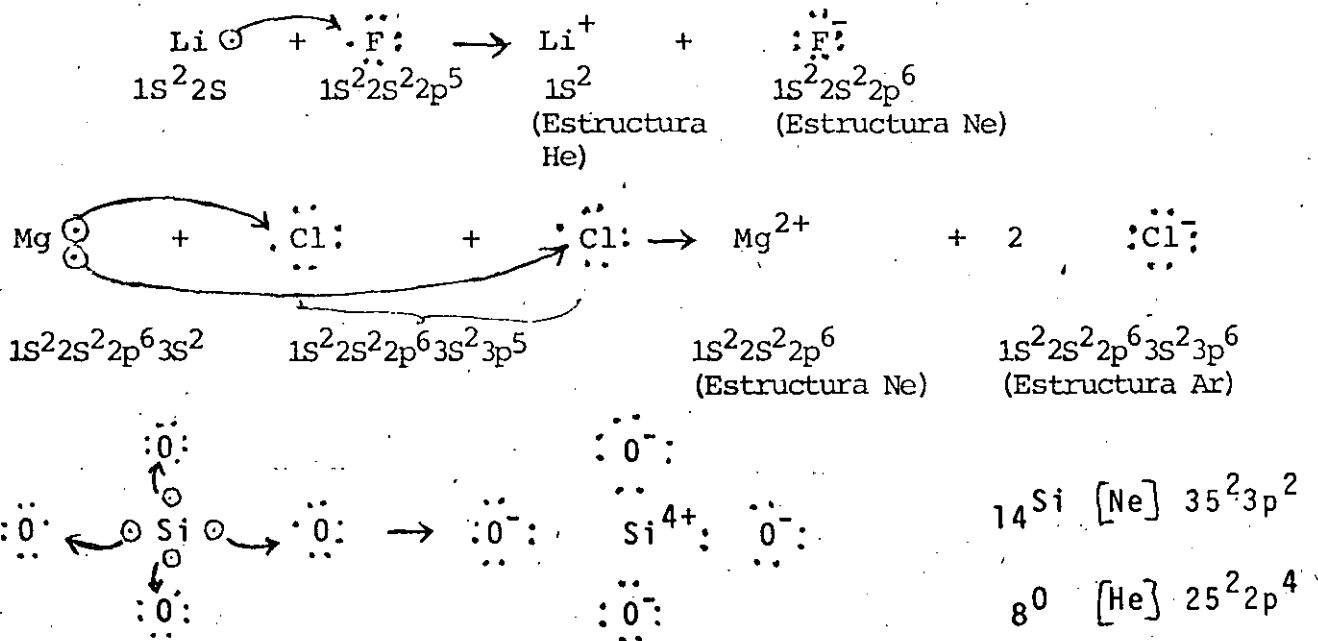
La energía de ionización es la cantidad de la energía que se requiere para remover un electrón de un átomo dado. Por ejemplo, el Na requiere de sólo 5.14 eV de energía para ionizarse (o sea, para convertirse en Na^+) mientras que el O necesita de 13.62 eV.

Existen esencialmente dos diferentes mecanismos para juntar los átomos y mantenerlos juntos en forma de moléculas; pero hay muchos casos intermedios también.

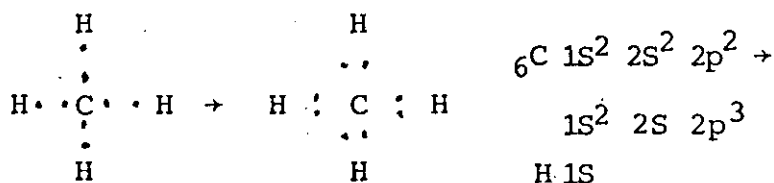
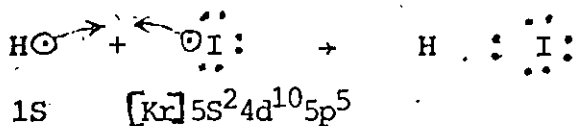
En un extremo, el enlace consiste casi exclusivamente de la atracción "Coulomb" entre un ion positivo y uno negativo. Este tipo de enlace se le conoce como electrovalencia o enlace iónico. En el otro extremo están aquellas moléculas con átomos que comparten un par (o más) de electrones entre ellos; esto se llama covalencia o enlace covalente.

Ejemplos:

Electrovalencia -



Covalencia -



Electronegatividad

Suponemos que

I_x = energía de ionización de X

A_x = energía de afinidad al electrón para X

I_y = energía de ionización de Y

A_y = energía de afinidad al electrón para Y

Para una reacción:



La ionización de x requiere una energía = I_x

pero algo de energía se regresa debido a

la afinidad electrónica

A_y

La energía neta requerida para la reacción = $I_x - A_y$.

En la misma manera, para la reacción:



la energía neta requerida = $I_Y - A_X$.

La ecuación (37) será favorecida en comparación con la ex. (38) puesto que

$$I_X - A_Y \ll I_Y - A_X \quad (39)$$

Si añadimos $A_X + A_Y$ a ambos lados, la condición que se formen X^+ y Y^- será:

$$I_X + A_X \ll I_Y + A_Y \quad (40)$$

La electronegatividad se define como proporcional a $I + A$.

Entonces, la condición (40) significa que mientras

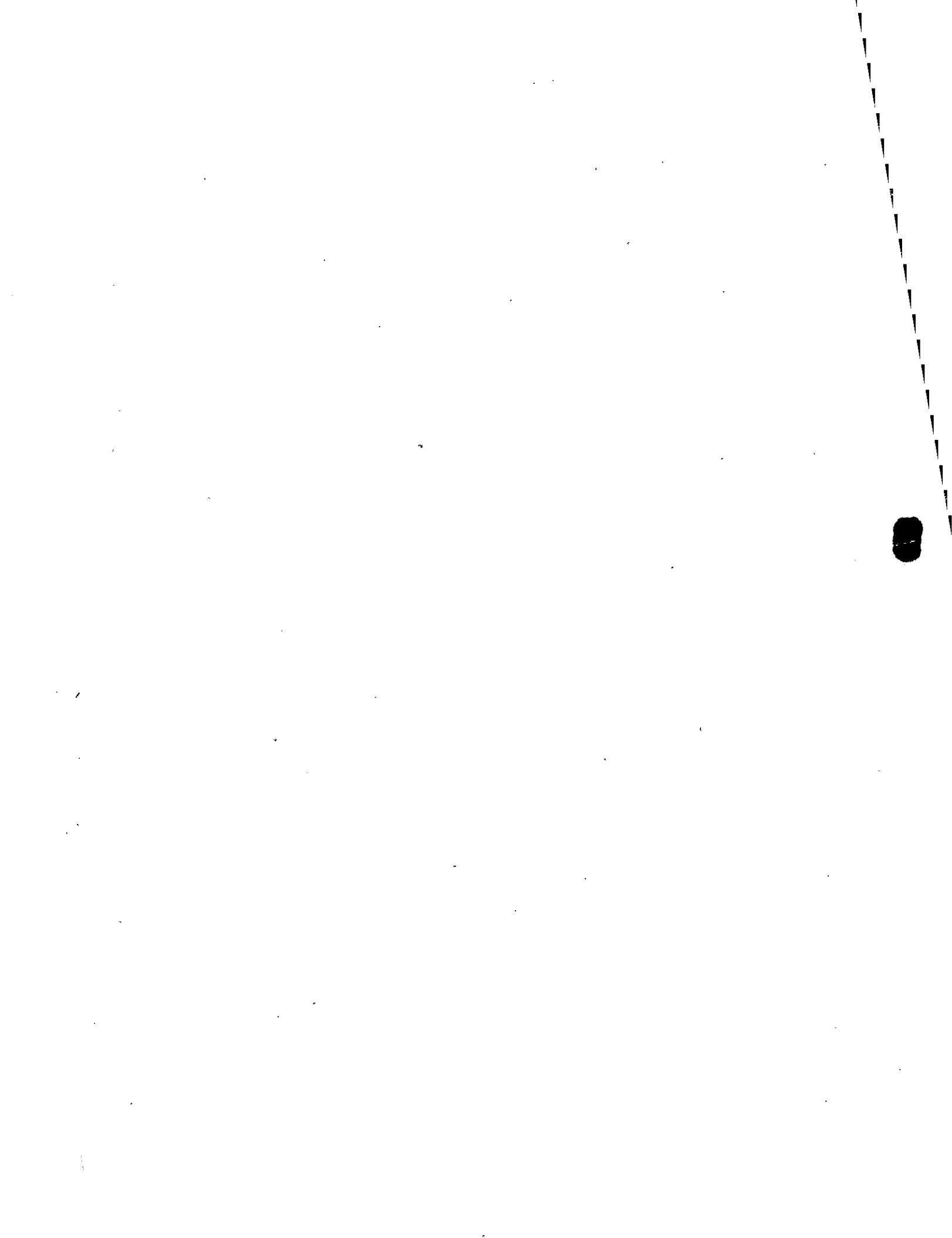
la electronegatividad de X \ll la de Y (41)

la reacción (37) va a dominar sobre la (38).

Esto significa que la probabilidad de formar un enlace iónico será alta siempre y cuando exista gran diferencia entre las electronegatividades de los dos elementos bajo consideración.

(Anexar tabla S.1)

Tabla 1. Electronegatividades de los Elementos.



Ejemplos:

(i) ¿ Li-F ?	Electronegatividad de Li = 0.97
	" " F = 4.10
	Diferencia = 3.13

La diferencia de electronegatividades es muy grande. Por lo tanto, se espera un enlace iónico.

(ii) ¿ C-I ?	Electronegatividad de C = 2.50
	" " I = 2.21
	Diferencia = 0.29

La diferencia es muy pequeña; no se satisface la condición (41). Por lo tanto, no se espera un enlace iónico.

(iii) ¿ Cl-Cl?

La diferencia entre las electronegatividades de los átomos de Cl es cero. Por lo tanto, no se trata de un enlace iónico.

Una diferencia en electronegatividades de aproximadamente 2 unidades es suficiente para que el enlace sea casi completamente iónico. Una diferencia mayor que 1 unidad resulta en un componente apreciable de tipo iónico. Sin embargo, para este caso y para aún menores diferencias de electronegatividades, predomina el mecanismo de enlace covalente.



TABLE 5.1. Electronegativities of the Elements

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O	
H 2.1																He		
Li 0.97	Be 1.47											B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10	Ne	
Na 1.01	Mg 1.23											Al 1.47	Si 1.74	P 2.06	S 2.44	Cl 2.83	Ar	
K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.32	V 1.45	Cr 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	Ni 1.75	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74	Kr	
Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.22	Nb 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	Pd 1.35	Ag 1.42	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21	Xe	
Cs 0.86	Ba 0.97	La 1.08	Hf 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	Au 1.42	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po 1.76	At 1.90	Rn	
Fr 0.86	Ra 0.97	Ac 1.00																
			Ce 1.08	Pr 1.07	Nd 1.07	Pm 1.07	Sm 1.07	Eu 1.01	Gd 1.11	Tb 1.10	Dy 1.10	Ho 1.10	Er 1.11	Tm 1.11	Yb 1.06	Lu 1.14		
			Th 1.11	Pa 1.14	U 1.22	Np 1.22	Pu 1.22	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

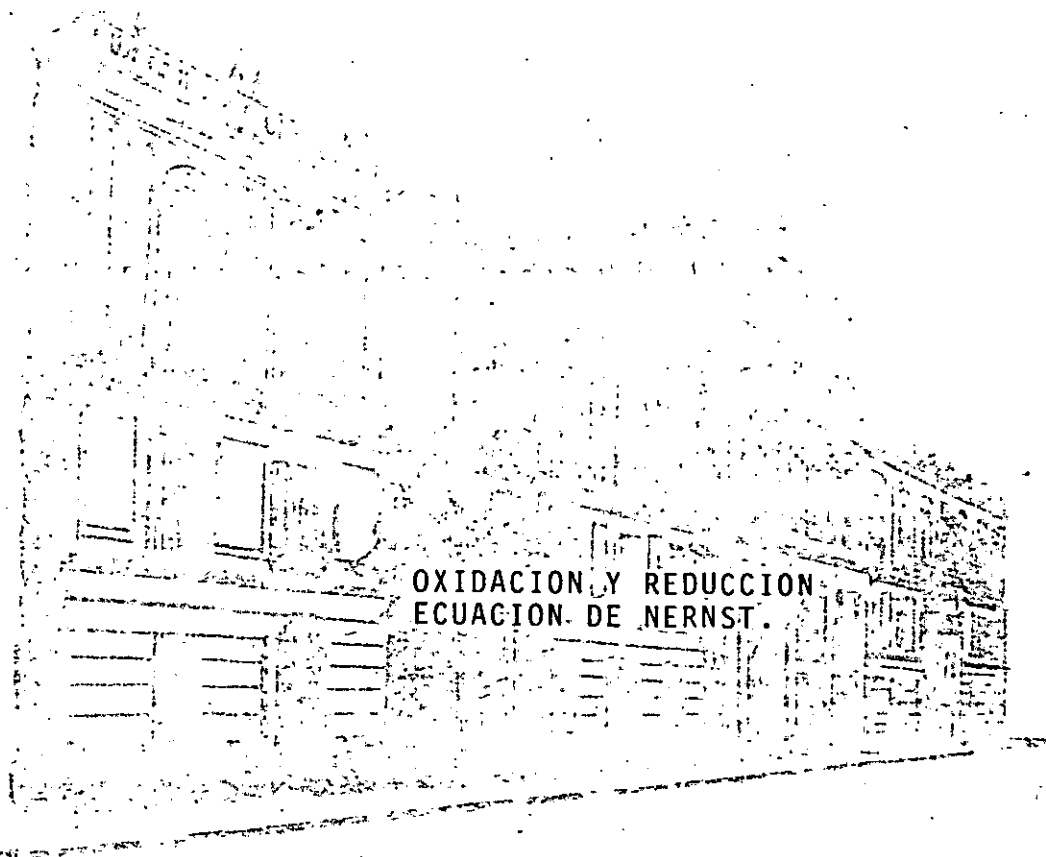
SOURCE: E. J. Little, Jr., and M. M. Jones, *J. Chem. Ed.*, 37, 231 (1960).



**DIVISION DE EDUCACION CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.**

" INTRODUCCION A LA GEOQUÍMICA "

CURSO ORGANIZADO EN COLABORACION DE LA DIVISION DE INGENIERIA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, DENTRO DEL PROGRAMA DE SUPERACION ACADEMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA.

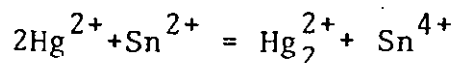


mayo 14, 1984

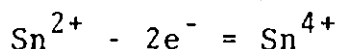
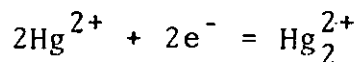
VII.I Oxidación y Reducción: Ecuación de Nernst.

Un gran número de reacciones inorgánicas tienen lugar en solución acuosa y muchas de entre ellas pueden clasificarse bajo el epígrafe de reacciones de oxidación-reducción o reacciones redox. El proceso de oxidación puede considerarse como la pérdida de electrones por un átomo, ión o molécula, y la reducción como el fenómeno inverso. Es, sin embargo, confuso para muchos estudiantes, que algunas sustancias se comporten como agentes reductores cuando reaccionan con ciertos compuestos, y no oxidantes cuando lo hacen con otros. Así, el ión nitrito, NO_2 reacciona como un agente oxidante frente al ión yoduro en solución ácida, convirtiéndolo en yodo, y, en cambio, reduce al permanganato en medio ácido a Mn^{2+} . Este comportamiento puede únicamente entenderse teniendo en cuenta el aspecto cuantitativo de los cambios electrónicos que se producen en la oxidación y la reducción.

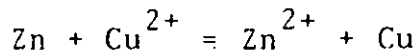
Los dos procesos de oxidación y reducción son inseparables y tienen lugar simultáneamente. Por ejemplo, en la reducción del ión mercurio (II) por el ión estaño (II), la reacción total es:



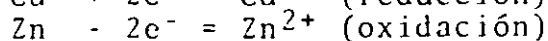
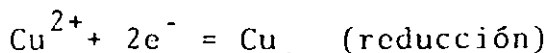
Esta reacción puede desglosarse en dos semirreacciones:



la primera de las cuales es una reacción de reducción, y la segunda, de oxidación. Similarmente, la deposición de cobre metálico de una disolución acuosa de sulfato de cobre (II) por el zinc puede escribirse:



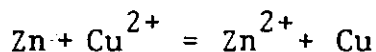
para cuyo proceso las dos semirreacciones son



Las reacciones del tipo que acabamos de describir puede verificarse únicamente cuando se produce una disminución de la

energía libre del sistema. Esto significa que la energía libre total de los productos debe ser menor que la de las sustancias reaccionantes. Las energías libres absolutas de los iones átomos o moléculas no se conocen, pero, en cambio, se han podido determinar valores relativos de las mismas o energías libres tipo, que pueden utilizarse en lugar de aquéllas para predecir la dirección del cambio químico.

Estas energías libres tipo representan la energía libre relativa del sistema medida a 25°C y 1 atm de presión. Si, por ejemplo, escogemos el sistema formado por iones cobre (II) y zinc metálico, la energía libre de los elementos es, por convención, cero y las de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} valen $-35\ 100 + 15\ 900$ Kcal/atom-g, respectivamente. De aquí que el cambio de la energía libre (ΔG°) para la reacción



sea $-51\ 100$ kcal/atom-g y, por tanto, proceda de izquierda a derecha espontáneamente. Si el cambio de energía libre hubiese sido positivo, la reacción tendría lugar de derecha a izquierda.

Aparte de utilizar el cambio de energía libre como tal, para estimar la tendencia a realizarse de una reacción concreta, es posible también abordar el problema desde un punto de vista electroquímico. La tendencia de un elemento a ceder electrones a una solución se mide por su potencial de electrodo o potencial de oxidación. Cuando un metal como el zinc se sumerge en una disolución acuosa de una de sus sales, se establece una diferencia de potencial entre el metal y la disolución que depende del metal, de la actividad de los iones metálicos en la solución acuosa y de la temperatura. Cuando la actividad de los iones es la unidad y la temperatura 25°C, la diferencia se denomina potencial normal de electrodo (E°). Los potenciales normales se miden por comparación con el electrodo normal de hidrógeno (ENH) u otro electrodo patrón como el de calomelados. La unidad utilizada es el voltio (V).

El signo atribuido al potencial de un electrodo difiere según la convención particular de signos que se utilice. La empleada en este libro será la recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Si elegimos el sistema $Cu^{2+}(aq)/Zn$ y consideramos las dos semirreacciones, podemos imaginar una célula donde los dos sistemas que experimentalmente la oxidación y la reducción permanezcan separados por un diafragma poroso (Fig. VI-1) que actúa como un puente salino al permitir el paso de los iones impidiendo al mismo tiempo que se mezclen las disoluciones. En la convención de la IUPAC, el signo y magnitud de la f.e.m. de esta célula vienen definidos por el esquema de la misma y son idénticas al potencial de un conductor

unido al electrodo de la derecha con respecto a otro unido al electrodo de la izquierda cuyo potencial se toma como cero; las medidas se suponen realizadas en circuito abierto. La f.e.m. de la célula es positiva si el electrodo negativo está a la izquierda y al descargarse aquélla tiene lugar una oxidación en dicho electrodo y una reducción en el de la derecha. La correspondiente reacción redox deberá escribirse, en consecuencia, con los átomos del metal en el mismo lado de la ecuación redox que se encuentran en la célula. Por ello se ha escrito el metal zinc en el lado izquierdo de la ecuación y el cobre en el de la derecha.

La relación entre AG° y E° es

$$AG^\circ = nFE^\circ$$

donde n es el número de electrones transferidos en el proceso de reducción y F es el Faraday. Si E° es positivo, la reacción procede como se ha escrito anteriormente.

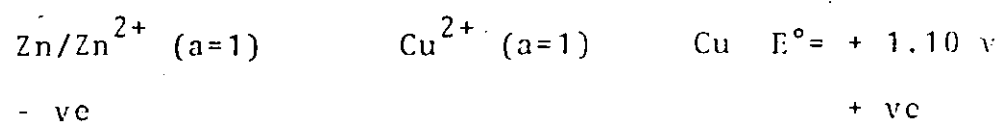
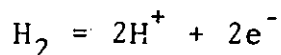


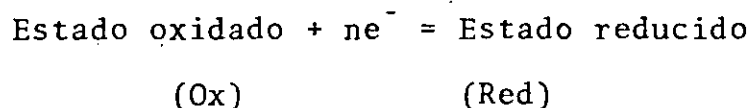
Fig. VI-1 Célula compuesta por el sistema Zn^{2+}/Zn y Cu^{2+}/Cu (actividad unidad).

(4)

El potencial del electrodo se mide con referencia al electrodo normal de hidrógeno (ENH) que se realiza haciendo burbujear gas hidrógeno a 1 atm de presión sobre un metal inerte (por ejemplo, platino) sumergido en una disolución del HCl^- de actividad unidad con respecto al H^+ . El potencial del electrodo a 25°C , bajo dichas condiciones, para el sistema



se define como 0 V. El potencial de una semirreacción iónica se mide por el de la célula en la que el ENH está en el lado izquierdo y el electrodo en cuestión, en el lado derecho. La semirreacción se formula siempre como una reducción:



El potencial del electrodo de la semireacción iónica viene dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})}$$

donde R es la constante de los gases (1,87 cal/grado mol), T es la temperatura absoluta (K), n el número de electrones transferidos, F el Faraday (96,484 C) y los símbolos () indican la actividad de las especies iónicas. Cuando (Ox) y (Red) son ambos la unidad, el término logarítmico se hace cero y el potencial del electrodo es el potencial normal. La actividad de los elementos en condiciones normales se define como unidad.

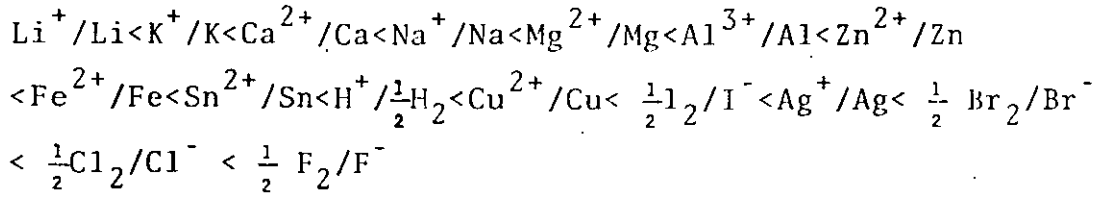
Si el sistema M^{n+}/M es un agente más reductor que el hidrógeno, en condiciones normales, el potencial del electrodo es negativo, y si es un agente menos reductor, el potencial es positivo. Los potenciales de electrodo normales para el sistema Zn^{2+}/Zn y Cu^{2+}/Cu son -0,763 V, respectivamente, dando la fuerza electromotriz total de la célula, definida por:

$$E^{\circ}_{\text{total}} = (E^{\circ}_{\text{lado derecho}} - E^{\circ}_{\text{lado izq.}}) = (E^{\circ}_{\text{reducido}} - E^{\circ}_{\text{oxidado}})$$

un valor de + 1,10 V.

Los potenciales de electrodo normales de los elementos ordenados del más negativo al más positivo constituye la serie electroquímica de los elementos. Esta serie puede utilizarse para interpretar y predecir la reactividad de los elementos. Un elemento que forme aniones desplazará de la disolución acuosa a otro elemento que esté por encima del mismo en la serie.

El orden de esta serie, en forma abreviada, es:

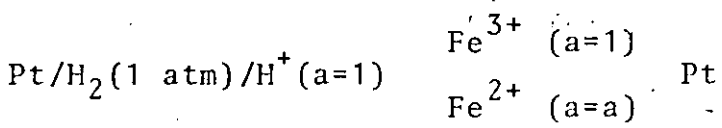


Se puede decir que un metal reductor se caracteriza por:

- a) bajo potencial de ionización,
- b) bajo calor de sublimación y
- c) elevada energía de hidratación.

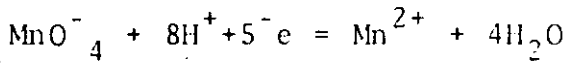
Los potenciales de oxidación altos están favorecidos por: 1) una afinidad electrónica elevada, 2) una pequeña energía de disociación y 3) una elevada energía de hidratación.

Hasta ahora, la discusión de las reacciones en el electrodo se ha limitado al sistema $\text{M}^{n+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s})$. Es posible, sin embargo, que tanto la forma oxidada como la reducida sean iónicas y solubles, por ejemplo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Estos sistemas tienen también un potencial de electrodo normal que puede determinarse construyendo un electrodo consistente en un alambre de platino sumergido en una solución de actividad unidad con respecto a las formas oxidada y reducida y comparando su potencial con el de un electrodo normal de hidrógeno:



bajo estas condiciones la pareja $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tiene un potencial de +0,771 V.

En una reacción tal como la reducción del permanganato a Mn^{2+} , además de producirse una transferencia de electrones en el proceso de reducción tiene lugar una transferencia de átomos. La oxidación de un compuesto por MnO_4^- es, pues, dependiente del pH, siendo la reacción total:



para determinar el potencial normal E° de un sistema como el anterior, es necesario que la actividad del ión hidrógeno sea la unidad, puesto que

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nf} \log_c \frac{(\text{MnO}_4^-) (\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{2+})}$$

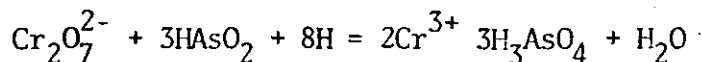
Pareja	E° voltios	Pareja	E° voltios
Li+e ⁻ =Li	-3,045	Fe(CN) ₆ ³⁻ +e ⁻ =Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,36
K ⁺ +e ⁻ =K	-2,925	2H ₂ SO ₃ +2H ⁺ +2e ⁻ = =S ₂ O ₃ ²⁻ +3H ₂ O	+0,40
Rb ⁺ +e ⁻ =Rb	-2,925	4H ₂ SO ₃ +4H ⁺ +6e ⁻ = =S ₄ O ₆ ²⁻ +6H ₂ O	+0,51
Cs ⁺ +e ⁻ =Cs	-2,923	Cu ⁺ +e ⁻ =Cu	+0,521
Ba ²⁺ +2e ⁻ =Ba	-2,90	I ₂ +2e ⁻ =2I ⁻	+0,5335
Sr ²⁺ +2e ⁻ =Sr	-2,89	Cu ²⁺ +Cl ⁻ +e ⁻ =CuCl	+0,538
Ca ²⁺ +2e ⁻ =Ca	-2,87	H ₃ AsO ₄ +2H ⁺ +2e ⁻ = =HAsO ₂ +2H ₂ O	+0,559
Na ⁺ +e ⁻ =Na	-2,714	MnO ₄ ⁻ +e ⁻ =MnO ₄ ²⁻	+0,564
Mg ²⁺ +2e ⁻ =Mg	-2,37	Cu ²⁺ +Br ⁻ +e ⁻ =CuBr	+0,64
Lu ³⁺ +3e ⁻ =Lu	-2,25	O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ =H ₂ O ₂	+0,682
2H ₂ +e ⁻ =H ⁻	-2,25	Fe ³⁺ +e ⁻ =Fe ²⁺	+0,771
Se ³⁺ +3e ⁻ =Se	-2,08	Hg ₂ ²⁺ +2e ⁻ =2Hg	+0,789
Be ²⁺ +2e ⁻ =Be	-1,85	Ag ²⁺ +e ⁻ =Ag	+0,7991
Al ³⁺ +3e ⁻ =Al	-1,66	Cu ²⁺ +I ⁻ +e ⁻ =CuI	+0,86
Ti ²⁺ +2e ⁻ =Ti	-1,63	2Hg ²⁺ +2e ⁻ =Hg ₂ ²⁺	+0,920
Mn ²⁺ +2e ⁻ =Mn	-1,18	NO ₃ ⁻ +3H ⁺ +2e ⁻ = =HNO ₂ +H ₂ O	+0,94
V ²⁺ +2e ⁻ =V	-1,18	NO ₃ ⁻ +4H ⁺ +4e ⁻ = =NO+2H ₂ O	+0,96
Zn ²⁺ +2e ⁻ =Zn	-0,763	Br ₂ (l)+2e ⁻ =2Br ⁻	+1,0652
Cr ³⁺ +3e ⁻ =Cr	-0,74	SeO ₄ ²⁻ +4H ⁺ +2e ⁻ = =H ₂ SeO ₃ +H ₂ O	+1,15
Ga ³⁺ +3e ⁻ =Ga	-0,53	IO ₃ ⁻ +6H ⁺ +Se ⁻ = =1/2I ₂ +3H ₂ O	+1,195
H ₃ PO ₃ +2H ⁺ +2e ⁻ = =H ₃ PO ₂ +H ₂ O	-0,50	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ =2H ₂ O	+1,229
Fe ²⁺ +2e ⁻ =Fe	-0,440	Tl ³⁺ +2e ⁻ =Tl ⁺	+1,25
Cr ³⁺ +e ⁻ =Cr ²⁺	-0,41	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺ +6e ⁻ = =2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1,33
Tl ³⁺ +e ⁻ =Tl ²⁺	-0,37	Cl ₂ +2e ⁻ =2Cl ⁻	+1,3595
In ³⁺ +3e ⁻ =In	-0,342	Au ³⁺ +3e ⁻ =Au	+1,50
Tl ⁺ +e ⁻ =Tl	-0,3363	Mn ³⁺ +e ⁻ =Mn ²⁺	+1,51
Co ²⁺ +2e ⁻ =Co	-0,277	MnO ₄ ⁻ +8H ⁺ +Se ⁻ = =Mn ²⁺ +4H ₂ O	1,51
H ₃ PO ₄ +2H ⁺ +2e ⁻ = =H ₃ PO ₃ +H ₂ O	-0,276	BrO ₃ ⁻ +6H ⁺ +Se ⁻ = =1/2Br ₂ +3H ₂ O	+1,52
V ³⁺ +e ⁻ =V ²⁺	-0,255	Ce ⁴⁺ +e ⁻ =Ce ³⁺	+1,61
Ni ²⁺ +2e ⁻ =Ni	-0,250	Au ⁺ +e ⁻ =Au	+1,68
CuI+e ⁻ =Cu+I ⁻	-0,185	MnO ₄ ⁻ +4H ⁺ +3e ⁻ = =MnO ₂ +2H ₂ O	+1,695
AgI+e ⁻ =Ag+I ⁻	-0,151	H ₂ O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ =2H ₂ O	+1,77
Sn ²⁺ +2e ⁻ =Sn	-0,136	Co ³⁺ +e ⁻ =Co ²⁺	+1,82
Pb ²⁺ +2e ⁻ =Pb	-0,126	Ag ²⁺ +e ⁻ =Ag ⁺	+1,98
2H ⁺ +2e ⁻ =H ₂	0,00	S ₂ O ₈ ²⁻ +2e ⁻ =2SO ₄ ²⁻	+2,01
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ +e ⁻ = =Ag+2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,01	F ₂ +2e ⁻ =2F	+2,87
CuBr+e ⁻ =Cu+Br ⁻	+0,033		
S ₄ O ₆ ²⁻ +2e ⁻ =2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,08		
CuCl+e ⁻ =Cu+Cl ⁻	+0,137		
Sn ⁴⁺ +2e ⁻ =Sn ²⁺	+0,15		
Cu ²⁺ +e ⁻ =Cu ⁺	+0,153		
SO ₄ ²⁻ +4H ⁺ +2e ⁻ = =H ₂ SO ₃ +H ₂ O	+0,17		
Cu ²⁺ +2e ⁻ =Cu	+0,337		

Datos de Lattimer, W.M.:

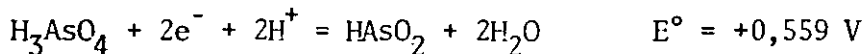
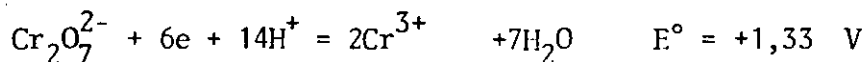
El valor de E° es + 1,51 V.

En la tabla VI.1 figuran los valores de otros potenciales de electrodo obtenidos en las mismas condiciones.

Los potenciales normales pueden utilizarse para prever si una reacción particular puede realizarse fácilmente. Sin embargo, sus valores no suministran ninguna información sobre la velocidad de la reacción, ni indican, tampoco si el proceso puede tener lugar en ausencia de catalizadores adecuados. Por ejemplo, la reacción entre arsenito y dicromato puede escribirse: (Ver tabla VI-1)



o en forma de semireacciones



El potencial total de una célula redox compuesta por estos dos sistemas sería (+1,33-0559 V) y, puesto que E° es positivo, el dicromato debería oxidar al arsenito. No obstante, al menos que la reacción esté catalizada por la adición de trazas de I^- o de OsO_4 , transcurre con extraordinaria lentitud.

Análogamente los halógenos Cl_2 , Br_2 y I_2 son capaces de oxidar al $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SO_4^{2-} , pero el yodo únicamente lo hace al compuesto intermedio tetratiónato $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

a) La ecuación de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nf} \log_e \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})}$$

indica que el potencial de una solución que contiene las formas oxidada y reducida de un ión varía con la concentración de las mismas. Suponiendo para las disoluciones diluidas que las concentraciones son aproximadamente iguales a las actividades, la ecuación de Nernst toma la forma:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nf} \ln \frac{A_{\text{Ox}}}{A_{\text{Red}}}$$

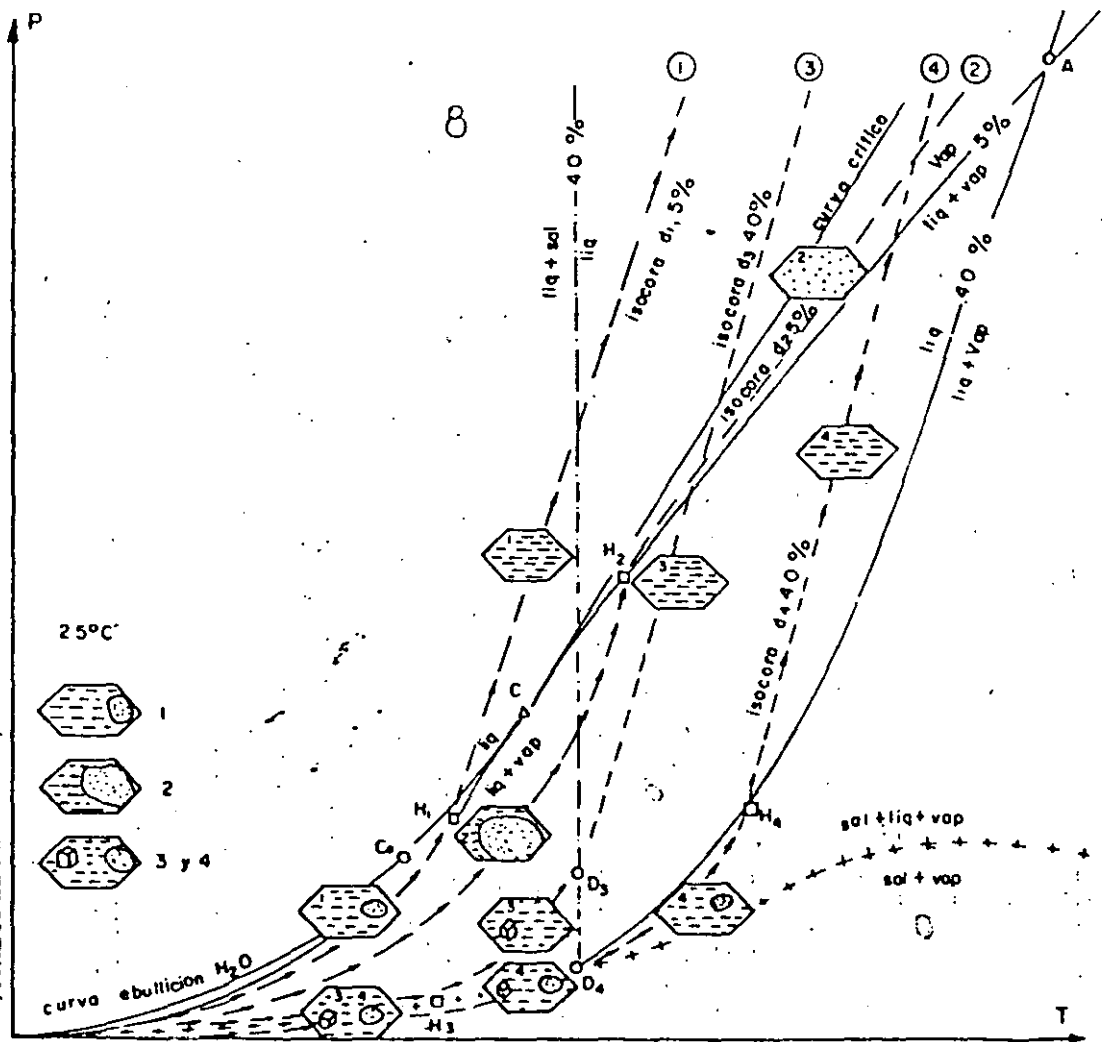
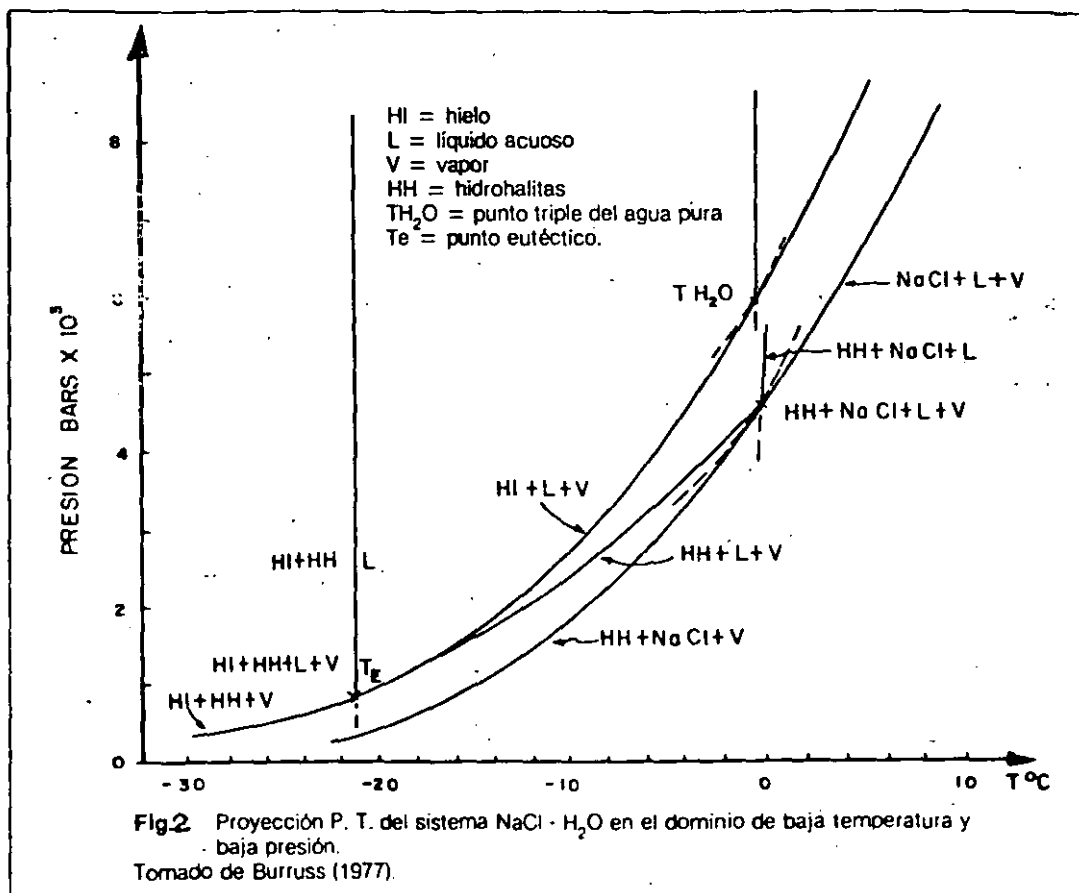
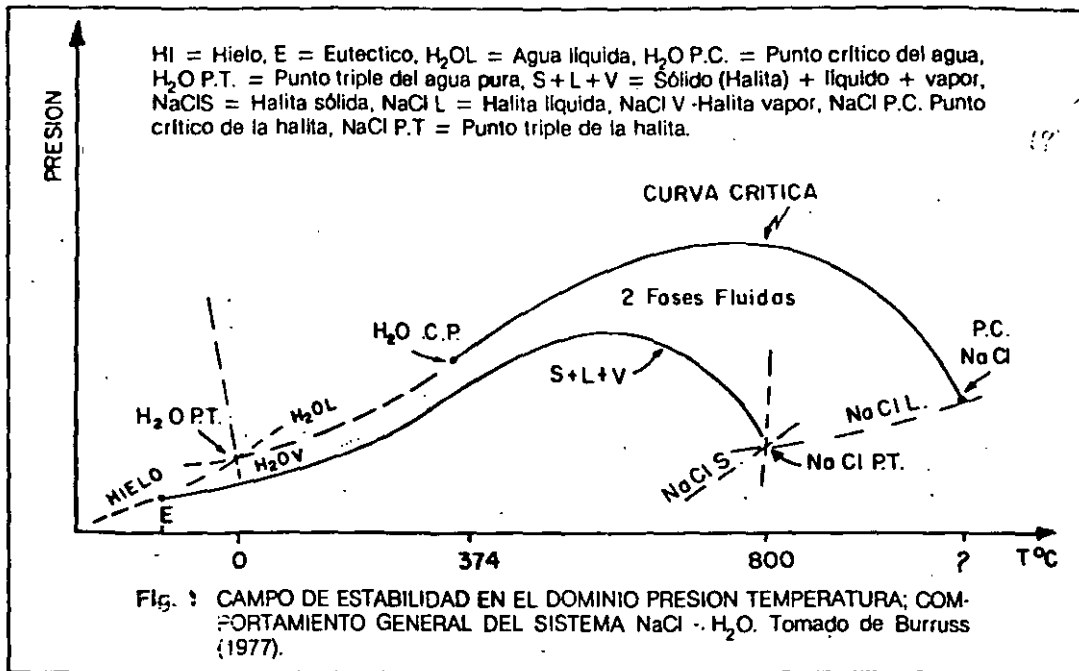


FIG. 3 COMPORTAMIENTO POSIBLE DE DIVERSOS FLUIDOS EN EL SISTEMA $H_2O-NaCl$. (Tomado de Weisbrod et al. 1976)

Explicación: C_0 = Punto crítico del agua pura
 C = Punto crítico de una solución a 5% NaCl
 H = Punto de homogeneización (líquido + vapor + Vapor) (a temperatura creciente o de dimisión (a temperatura decreciente) en el fluido.
 D = Punto de saturación en NaCl del fluido
 A = Punto representativo de la temperatura y de la presión a los cuales un líquido a 40% NaCl está en equilibrio con un vapor a 5% NaCl.

Curva en línea continua = Límites del dominio bilásico (li. + vapor) para los fluidos a 5% NaCl y 40% NaCl
 Curva en línea dis. y puntos = Límite del dominio bilásico (sal + líquido para los fluidos a 40% NaCl
 Cruces = Presión de vapor de una solución saturada en NaCl (curva univariante de la asociación líquido + vapor + sal)



donde: E = Eh = potencial redox
 E° = Estandar del potencial de oxidación
 ejemplo Fe⁺⁺ Fe⁺⁺⁺ E° = 0.777v
 R = 1.987 cal/grado mol
 T = Temperatura en grados °K
 F = Constante de Faraday = 96.486 coulombs
 n = número de electrones transferidos en la reacción
 Aox = actividad de la forma oxidada
 Ared = actividad de la forma reducida

Ejemplos: a 25°C $\frac{RT}{F} = 0.0592$
 a 25°C Sea Fe⁺⁺ Fe⁺⁺⁺

$$Eh = 0.777v \ln \frac{A_{Fe^{+++}}}{A_{Fe^{++}}}$$

El sistema H₂O - NaCl

Existen dos constituyentes y dos variables (T y P) o
 + constituyente y 3 variadas (T, P y NaCl/H₂O)

Las fases posibles son:

Halita = H
 Hielo = G
 Líquido = L
 Vapor = V

La variación es v = 4-1, es decir:

v = 0: Un punto invariante donde coexisten las cuatro fases
 y las condiciones son fijas (Entactico = E)
 v = 1: Cuatro curvas univariantes, pasando todas por el pun-
 to invariante, y representan las asociaciones o 3 fa-
 ses:

Halita - líquido - vapor = (HLV)
 Hielo - líquido - vapor = (GLV)
 Hielo - halita - vapor } (HGF)
 Halita - hielo - vapor }

Los dos últimos en realidad hacen una distinción en-
 tre la fase líquida y vapor cuando estos coexisten. Los dos
 deben de escribirse: halita - hielo - fluido.



v = 2: Por la misma razón, solo las asociaciones bifásicas bivarcentes deben de ser retenidos:

Líquido - vapor (LV)
 Halita - fluído (HF)
 Hielo - fluído (hL)
 Halita - hielo (HG)

A cada temperatura, la superficie (LV) es una curva bivariante en el diagrama (P₁N); esta curva pasa por un máximo, llamado punto crítico de demixión. La unión de este punto en el espacio (T₁ P₁ N) es una curva, llamado curva crítica de demixión. Esta curva une el punto crítico del agua pura CH₂O al punto crítico de NaCl puro C_{NaCl} (Ver figura 1)

Recuerdese en fin que cada sistema H₂O puro y NaCl pu ro posee un punto triple O_{H₂O} y O_{NaCl} donde coexisten líquido, vapor y solido, y donde convergen 3 curvas (LV_{H₂O}, GV_{H₂O}, LV_{NaCl}, HL_{NaCl}, HV_{NaCl}), donde se obtiene la proyección de la figura 1 en el plano temperatura - presión; Nótese que las curvas en raya continua (sistema H₂O pura) pertenecen al plano N_{NaCl} = 0, las curvas en rayas mixtas (Sistema NaCl puro) pertenecen al plano N_{NaCl} = 1.

Se puede estimar que el hielo y la halita son fases puras y no se toma en cuenta hidrato NaClH₂O.

Por ejemplo, la curva HLV es univariante, es decir, que a T cualquiera, la presión y la composición de las fases son fijas:

+ Equilibrio halita - líquido:

$$\mu_{\text{NaCl}_L} = \mu_H$$

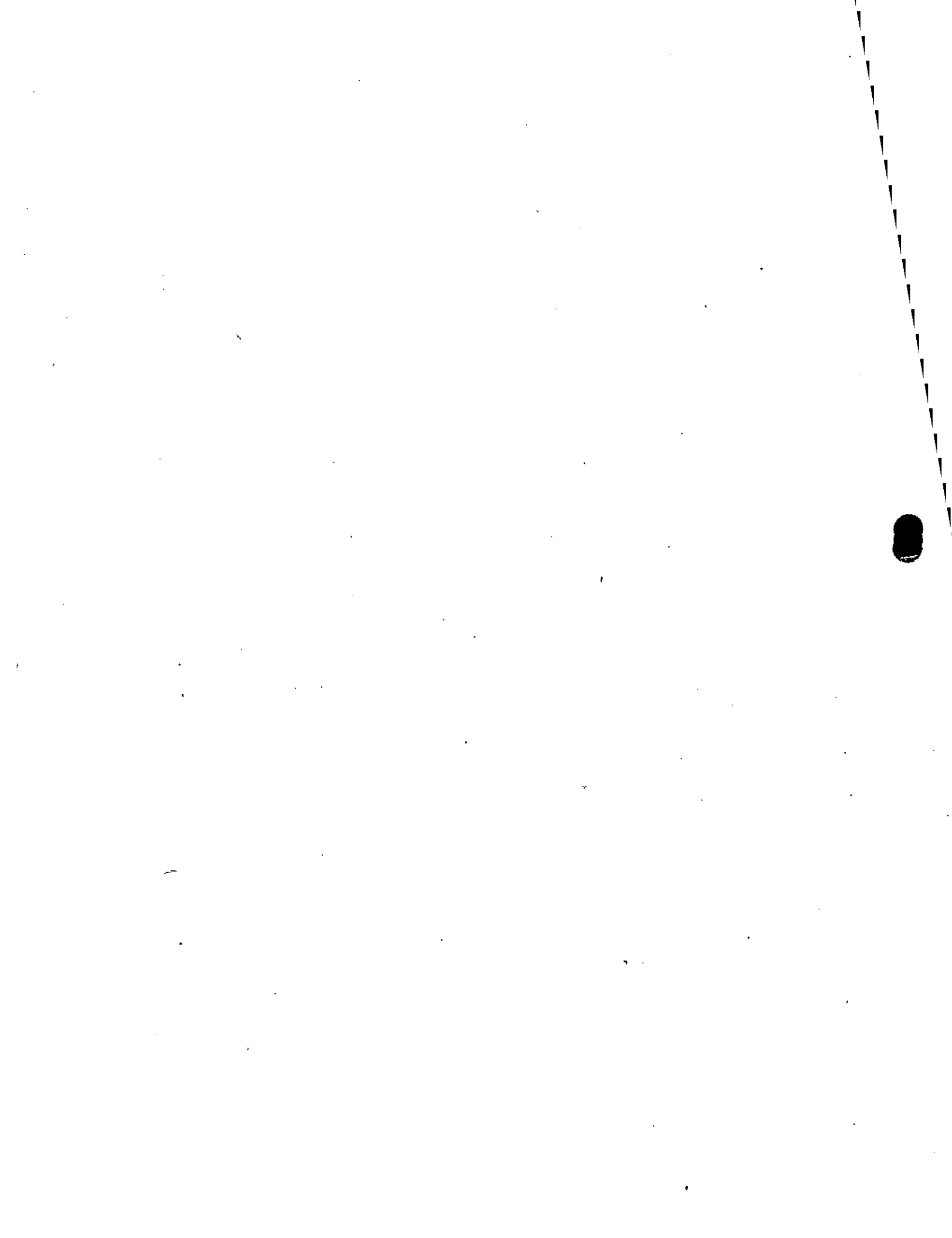
$$\ln \gamma_{\text{NaCl}_L} N_{\text{NaCl}_L} = - \frac{\mu^{\circ}_{\text{NaCl}_L} - \gamma_H}{RT} = f_1 (T_1, P)$$

+ Equilibrio halita - vapor:

$$\ln \mu_{\text{NaCl}_v} N_{\text{NaCl}_v} = - \frac{\mu^{\circ}_{\text{NaCl}_v} - \mu_H}{RT} = f_2 (T_1, P)$$

+ Equilibrio vapor líquido:

Para NaCl, la condición de equilibrio se deduce de dos procedentes, y no introducen ecuaciones suplementarias independien tes.



para H₂O se tiene

(12)

$$\mu_{H_2O_L} = \mu_{H_2O_V} \quad \text{sea:}$$

$$\ln \frac{N_{H_2O_V} \gamma_{H_2O_V}}{N_{H_2O_L} \gamma_{H_2O_L}} = \frac{\mu_{H_2O_V} - \mu_{H_2O_V} - \mu_{H_2O_L}}{RT} = f_1 \quad (T, P)$$

Se tiene:

$$N_{H_2O_V} + N_{NaCl_V} = 1$$

$$N_{H_2O_L} + N_{NaCl_L} = 1$$

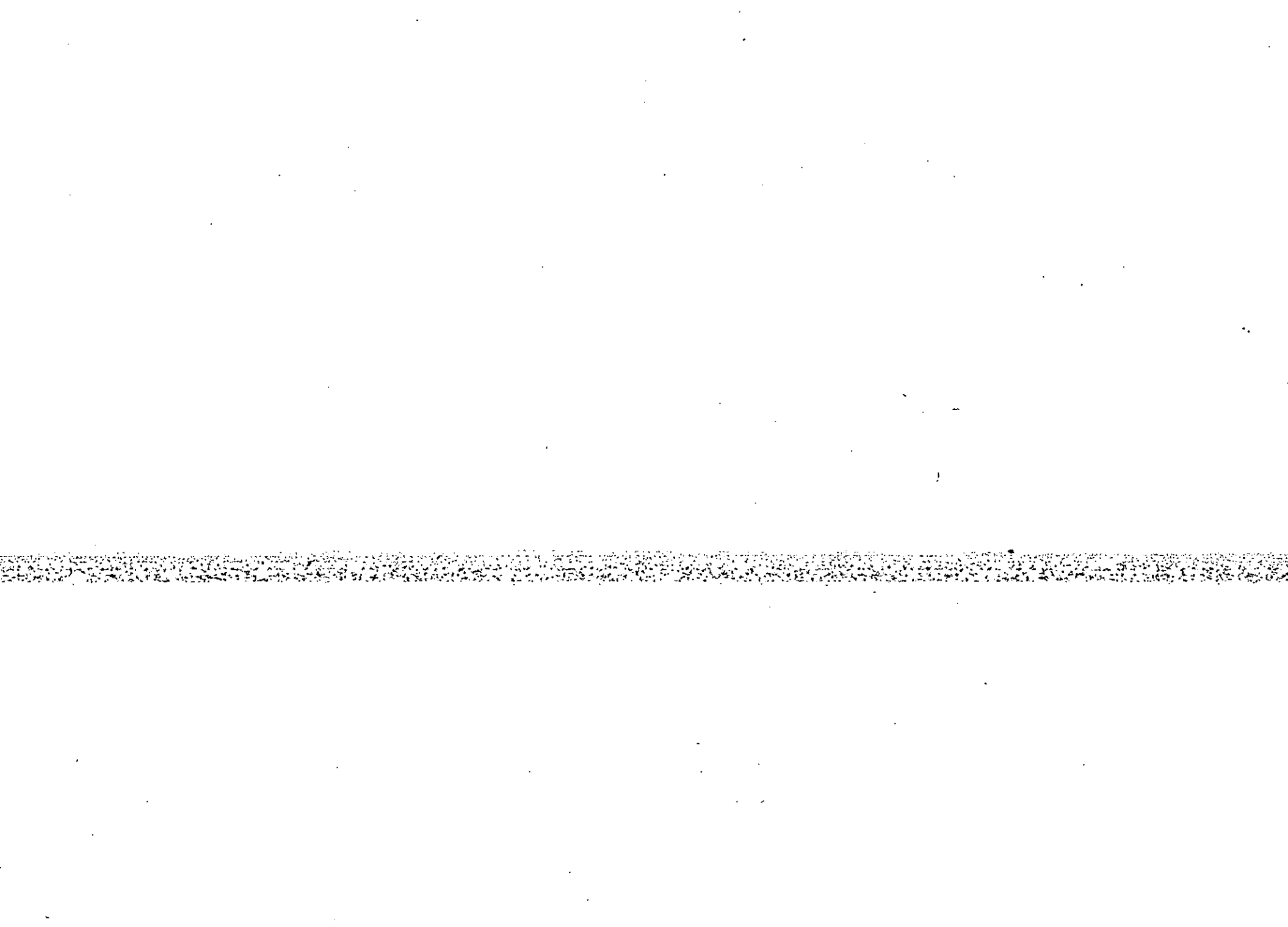
Se dispone de 5 ecuaciones a 6 variantes (T, P, N_{NaCl_V}, N_{NaCl_L}, N_{H₂O_L}, N_{H₂O_V}) y se pueden calcular 5 de entre ellos, por ejemplo P, N_{NaCl_L}, N_{NaCl_V}, N_{H₂O_V}, Cuando la sexta (T por ejemplo) se fija.

Este sistema reviste gran importancia para comprender el tipo de salmuera en la que se formaron los yacimientos minerales, las condiciones de presión, temperatura, densidad pueden ser calculados a partir de los sistemas termodinámicos representados por las inducciones fluidas atrapados en la red cristalina de la ganga mineral y en los minerales; Este campo de estudio corresponde a una técnica llamada microtermométrica, de gran ayuda en petrología y yacimientos.

La figura 1 ilustra la manera general el campo de estabilidad de las diferentes fases posibles en el plano presión (P) - Temperatura (T), en donde sobresalen las características siguientes:

- Una curva de solubilidad principal (S+L+V) continua del punto triple de NaCl (NaCl P.T.).
- Una curva crítica (univariante continua del punto crítico de H₂O (H₂O P.C.) al punto crítico de NaCl (NaCl P.C.).
- Una curva de solubilidad principal y la curva crítica no se intersectan y son convergentes hacia un punto invariable (E) llamado punto eutéctico principal del sistema.

El sistema H₂O-NaCl a baja temperatura y baja presión.



En la figura 2 se muestra la proyección P.T. del sistema $H_2O-NaCl$ en el dominio de baja temperatura y baja presión, pudiéndose constatar las características siguientes:

- Fases posibles: L.V.H. (Halita), H (Hielo) y un componente intermedio: la hidrohalita de $NaCl$ (HH).
- Un punto eutéctico principal (te), situado sobre la curva invariable (HH+L+V+NaCl).

El procedimiento analítico (caso de fluidos no saturados en $NaCl$) consiste en enfriar las inclusiones a una temperatura inferior a $-21.1^{\circ}C$; el líquido acuoso se solidifica en un conjunto (HH+HI) y el $NaCl$ no se incorpora al hielo: se establece el conjunto invariable (HH+HI+V) (Figura 2). para todas las temperaturas inferiores a la (T_e). Cuando $T = T_e$, el primer líquido aparece dentro de la inclusión y a partir de esta temperatura se establece un nuevo equilibrio invariable (HI-L-V) dentro de las condiciones termobarométricas definidas a todo lo largo de la curva $AT = T_{fh}$; el último cristal de hielo desaparece de modo que líquido y vapor subsisten dentro de la inclusión (T_{fh} = Temperatura de fusión de hielo).

La medida T_{fh} de la inclusión se puede interpretar en función de "peso equivalente $NaCl\%$ " por medio de una sección isobárica establecida para una presión igual o superior a la presión del punto triple del agua.

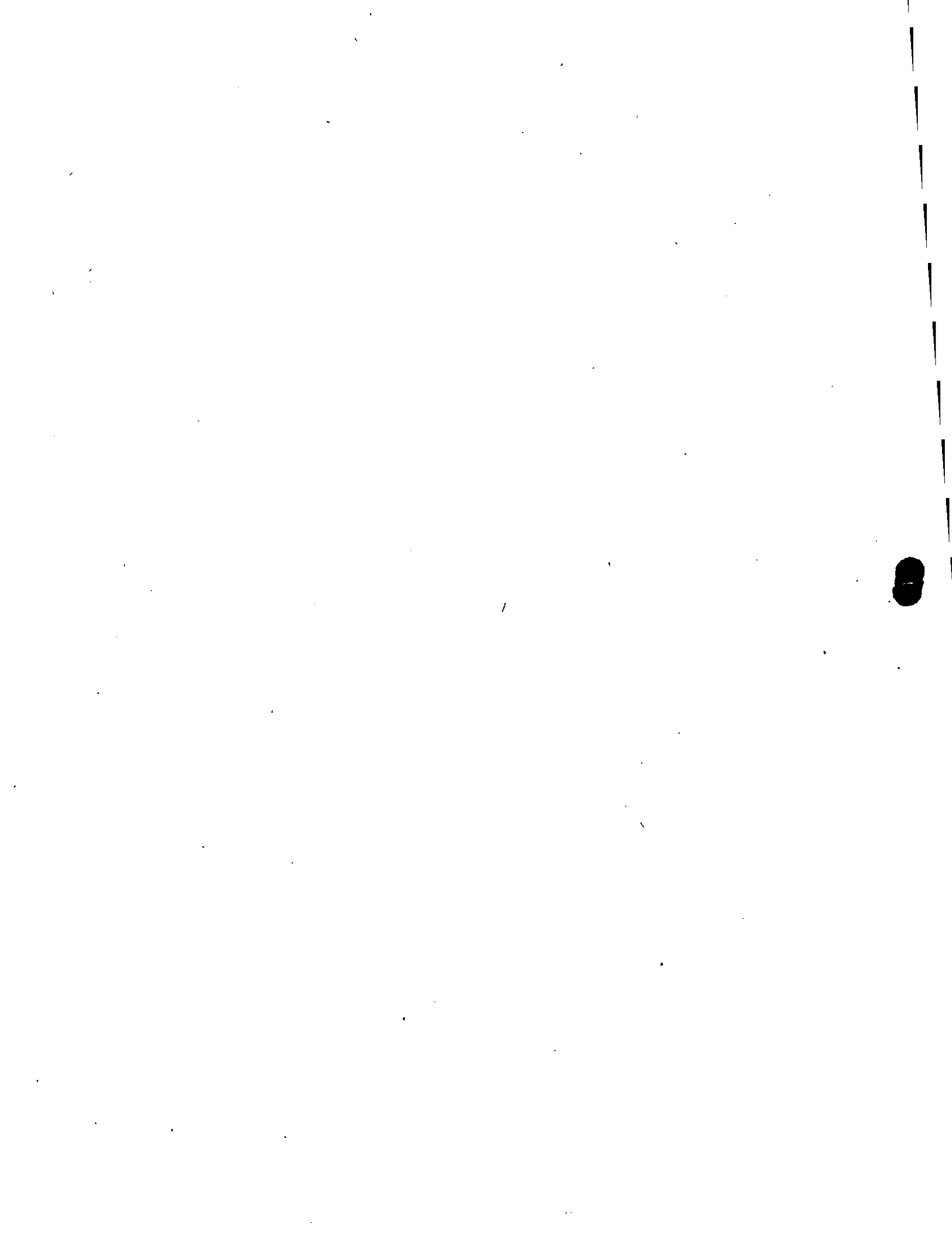
INTERPRETACION DE RESULTADOS

A partir de los resultados crinométricos (a baja temperatura) se obtiene información sobre la composición de la fase fluida y con la temperatura de homogenización final se puede calcular la densidad del fluido y la isocora correspondiente.

Los fenómenos observados en microtermometría son inversos a los de la naturaleza y un buen conocimiento de las propiedades fisicoquímicas constituye el fundamento de la interpretación de los resultados. A continuación se explicará el concepto de isocora y un ejemplo en el sistema $H_2O-NaCl$.

a) Evolución de una Isocora

Las inclusiones fluidas se pueden considerar como un sistema cerrado, en donde el volumen y la masa son constantes y, en consecuencia, la densidad es una constante; por tal motivo al momento de la variación de la temperatura y presión, la inclusión evoluciona a lo largo de una isocora.



En la naturaleza el fluido puede ser capturado en forma homogénea o heterogénea (fluido en ebullición) y como una fase única y al momento que toca la curva de ebullición aparece otra fase. En el laboratorio, gracias a la platina de calentamiento, se puede reproducir el fenómeno inverso, es decir si en la inclusión existe una fase líquida y otra gaseosa, el calentamiento progresivo produce una homogenización o desaparición de una de las dos fases y en este momento la inclusión toca la curva de ebullición.

b) Termodinámica de fluidos: Ejemplo del sistema H₂O-NaCl

La figura 3 resume los diversos casos de evolución posible del sistema H₂O-NaCl según A. Weibrod (op.cit.); es evidente que al momento del calentamiento experimental de las inclusiones que contienen los fluidos 1 a 4 y a condición de que ese calentamiento sea suficiente lento para que las fases en presencia estén en equilibrio, las trayectorias a seguir van a ser exactamente las mismas, pero en sentido inverso que las que se siguen al momento del enfriamiento natural. Los tipos 1 y 2 corresponden a fluidos poco salados (5% de NaCl) y densidades respectivamente fuerte y débil. Los tipos 3 y 4 corresponden a fluidos de salinidad elevada (40% de NaCl) y densidad fuerte a mediana.

Fluido 1. Capturado en T₁P₁, en el momento del enfriamiento se desplaza sobre la isocora 1 definida por la temperatura y presión de captura, así como por su salinidad. En H₁ pasa el límite del dominio bifásico (líquido + vapor) con la aparición de la fase vapor y se queda en este estado hasta la temperatura ordinaria (25°C). Se puede observar fácilmente que la temperatura TH de separación de fases ("demixtion") es forzosamente inferior a la temperatura crítica Tc para la composición del fluido.

Fluido 2. Es atrapado a T₂P₂ y su trayectoria no difiere mucho de la del fluido 1, sólo en los puntos siguientes:

- La separación de fases se marca por la aparición de líquido u no de vapor.
- La temperatura de separación de fases (TH₂) es superior a la del punto crítico(Tc).

Fluido 3. Es capturado en T₃P₃ y se desplaza en la isocora 3; al cortar el límite del dominio bifásico líquido+sólido (NaCl), aparece un cubo de sal (Punto D₃). Enseguida el trayecto D₃-H₃ y en H₃ la inclusión muestra tres fases (sal+líquido+vapor) con la aparición de la fase vapor, permaneciendo así hasta 25°C.



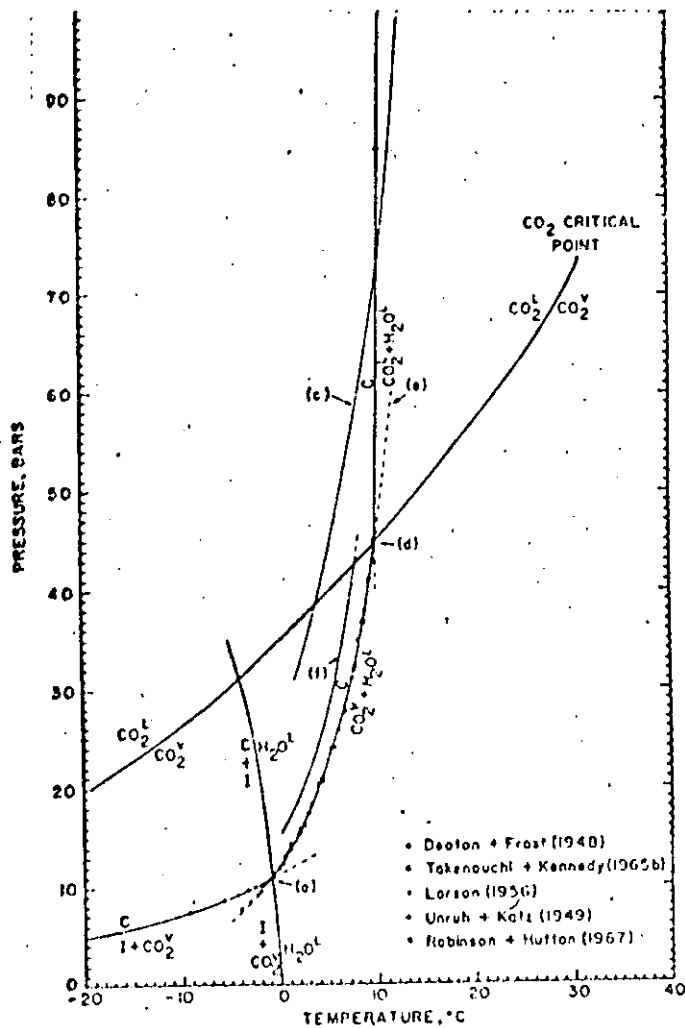
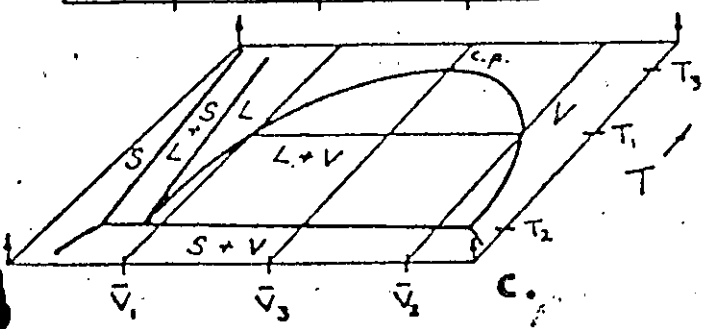
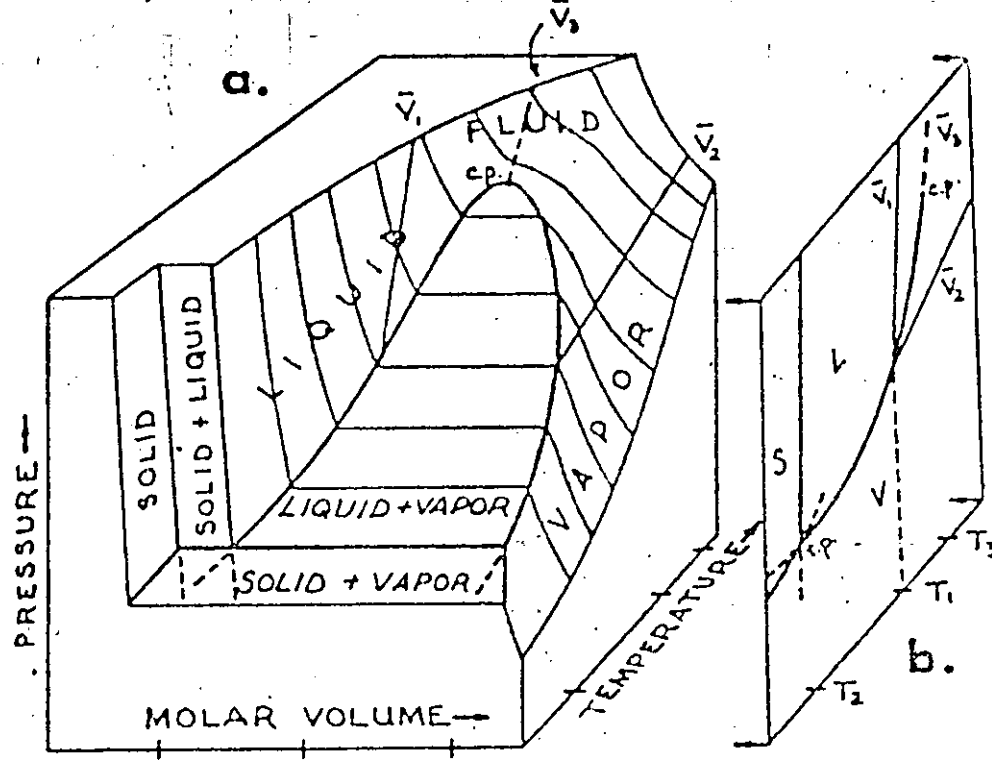
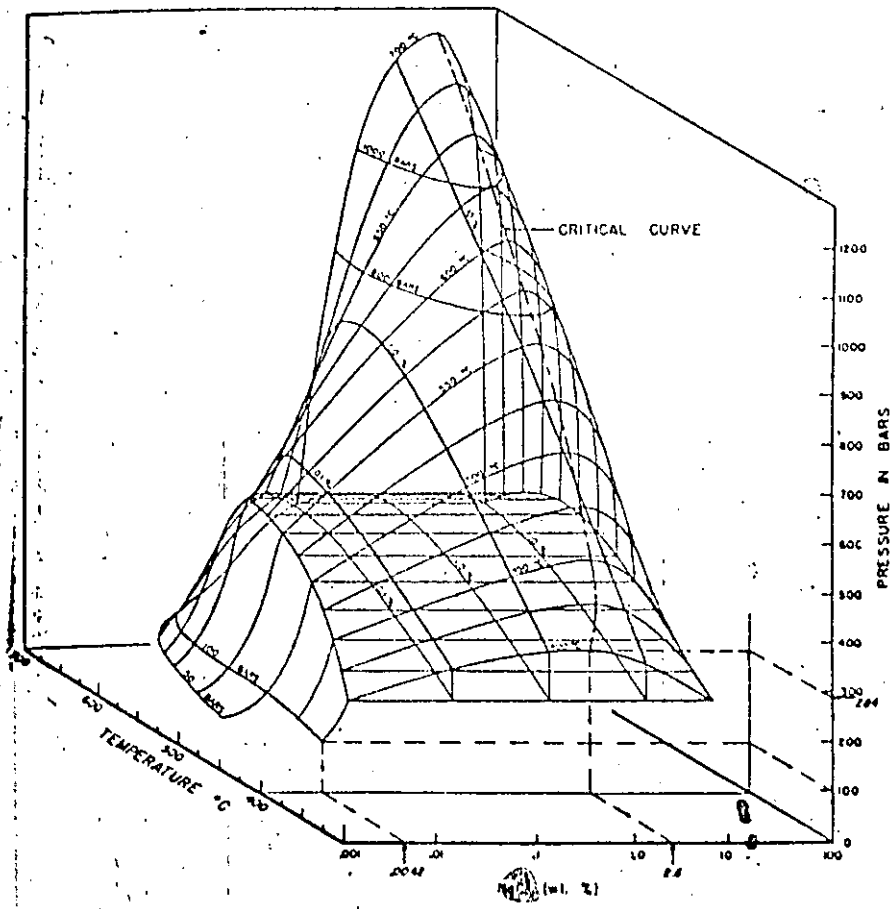


Fig. 1. The quantitative CO₂-H₂O clathrate equilibria summarized by Hollister and Larsson (1976, Figure 2, used with permission of Pergamon Press). See text for discussion.



Schematic, block diagram of the P, \bar{V} , T properties of CO₂. (Fig 2)



Temperature-pressure-composition model of the system H₂O-NaCl.

Fluido 4. Se captura en T_4P_4 y se desplaza en la isocora 4. Al intersectar el límite del dominio líquido+vapor (H_4), la fase vapor aparece. En el trayecto H_4-D_4 la inclusión continúa mostrando dos fases. En D_4 precipita un cubo de sal debido a la saturación en NaCl. La inclusión permanece enseguida sobre la curva sal+líquido+vapor.

El sistema H_2O-CO_2

El comportamiento del sistema en el plano presión-temperatura se muestra en la figura ; en donde se tiene el punto crítico del CO_2 (C.P.) y el punto crítico del agua (C.P) así como la curva crítica del CO_2+H_2O , cuando en este sistema existe una cantidad pequeña de CO_2 disuelta en el agua, al solidificar la fase líquida se forma un compuesto llamado "clatrata" que es una mezcla de CO_2 + agua en cristales sólidos, que tiene un comportamiento inestable entre 0 y $10^\circ C$, la figura 1 muestra un corte en el plano P-T de este fenómeno, de suma importancia en la interpretación geológica en las soluciones, que transportan la mineralización. En el campo de la petrología el sistema se conoce bien hasta una presión de $+3000$ bars.

La figura 2 muestra el diagrama en el plano presión-temperatura-Composición, de este sistema, las isotermas delimitan la superficie por arriba de la cual los dos constituyentes son miscibles en todas proporciones: la forma y la posición de esta superficie muestra que:

a) A baja temperatura, la solubilidad de CO_2 en H_2O es baja. Un fluido originalmente rico en CO_2 en el transcurso de su enfriamiento va a separarse en 2 fases, una rica en agua, otra rica en CO_2 y esta propiedad se aprovecha en microtermometría. Una mezcla CO_2-H_2O contiene valores en CO_2 superiores a 2.3 vales % CO_2 separándose en el transcurso del enfriamiento.

b) A alta temperatura, se observa una curva crítico que parte del punto crítico del agua, desciende a $265^\circ C$, luego sube cuando la presión aumenta. Y no se sabe actualmente si a alta presión la laguna de miscibilidad se cierra. El diagrama muestra igualmente que la mezcla de CO_2 y H_2O depende de la temperatura, y que arriba de $265^\circ C$, esta miscibilidad es débil cualquiera que sea la presión.

c) La laguna de miscibilidad se sitúa en el dominio de T y P que puede existir en el plano geológico.

ETAPAS DEL RANGO		PR. DE LA VITRINITA	CARACTERISTICAS IMPORTANTES MICROSCOPICAS	% DE LA VITRINITA	% MU DE VITRINITA	% H ₂ O IN SITU	PODER CALORIFICO VITRINITA	
RANGO	TURBA		Poros largos, materia vegetal original con reconocible en detalle Celulosa libre	50				
	LIGNITO	LIGNITO BLANDO	Sin celulosa libre Estructuras vegetales aún reconocibles (cavidades vegetales a veces vacías)	60		75~		
		LIGNITO DURO	±0.3	Gelificación y compactación acentuada Estructuras reconocibles parcialmente	70	±53	35	4000 Kcal/Kg
	HULLA	HULLA	±0.5	El color de la exinita es cada vez más claro	80	±45	8-10~	7000 Kcal/Kg
		ANTRACITA	±2.5	La exinita no se puede distinguir de la vitrinita a la luz normal reflejada	90	30		8650 Kcal/Kg
GRAFITO		11.0	Anisotropico en luz reflejado	100	0			



1998-1999

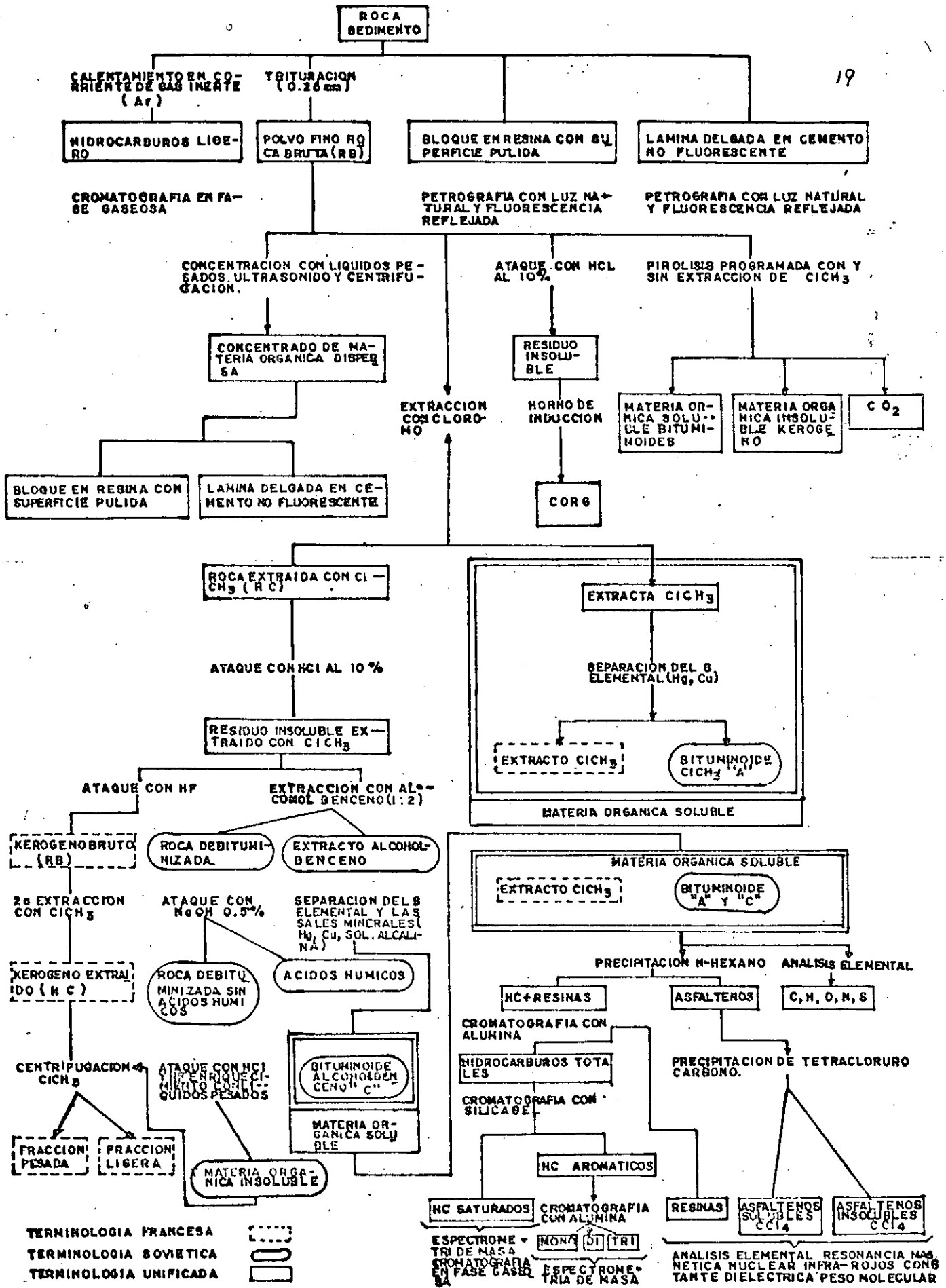


Tabla IX-2 PROTOCOLO ANALITICO PARA LA MATERIA ORGANICA EN R. SEDIMENTARIAS

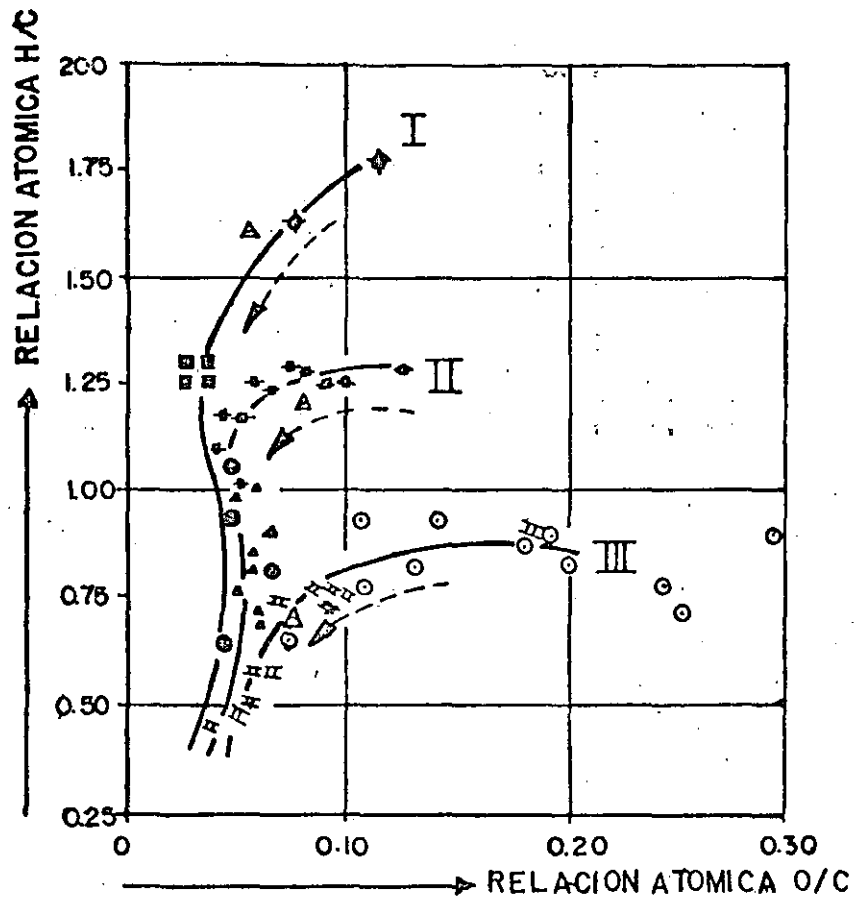
ESTADO		RANGO DEL CARBON		REFLEC	REFERENCIAS OPTICAS		POTENCIAL PETROLERO		T.Max °C		
				TANCIA %	TRANSPAREN- CIA	REFLECTANCIA	FLUORESCEN CIA				
CATAGENESIS	DIAGENE- SIS	TURBA		H ₂ O 75	0.20	INCOLORO	AZUL-VERDE	CH ₄	BIOGENICO		
	EPIGENESIS	LIGNITO	CAFE POROSO	75	0.20	AMARILLO CLARO	ATRINITA ↓ DENSINITA	VERDE-AMARILLO	ZONA INMADURA	435	
			CAFE COMPACTO	35		AMARILLO		AMARILLO			
			NEGRO BRILLANTE	25		AMARILLO ROJIZO		AMARILLO CAFE			
	MESOGENESIS	HULLA	PRINCIPIO FUSION FLUIDEZ ↗	12	0.50	AMARILLO-CAFA	VITRINIZACION PRINCIPIO METACRINITA	EXUDADOS Y V. FLUORESCENTE	0.50 GENERACION DE ACEITE K ₂ ,K ₃	460	
			MAXIMO HINCHAMIENTO		1.00	CAFE		ESPORAS CAFES	0.60 " " K ₁		
			FLUIDEZ FIN DEL HINCHAMIENTO ↘		1.50	OPACO LIMITE DE		FIN DE LA FLUORESCENCIA	0.70 MIGRACION K ₂ ,K ₃		
			ELASTICIDAD		2.00	BIRREFLECTANCIA (1 POLARIZADOR)			0.80 PRODUCCION MAXIMA < K ₁		
	METAGENESIS	ANTRACITA	POLARIZACION	U	3.00	MACERABILIDAD			GASES SECOS	METANO CATAGENICO	
			PRINCIPIO GRAFITIZACION	5	5.00						INVERSION DE LAS REFLECTANCIA E>V>I
				3	8 a 10						
	METAMORFISMO	GRAFITO			15.00	AL MICRODUROMETRO		K ₁ ,K ₂ ,K ₃ TIPOS DE KEROGENO			

Tabla IX-3 CATAGENESIS DE LOS CARBONES Y POTENCIAL PETROLERO SEGUN (ALPERN 1979) 50

27

CLASIFICACION DE LOS DIFERENTES TIPOS DE KEROGENO

EN UN DIAGRAMA DE RELACION ATOMICA H/C - O/C



- + KEROGENOS ALGALES (Borryococcus, etc.)
- ◊ TOARCIANO INF. DE LA CUENCA DE PARIS.
- ▲ SILURO-DEVONIANO DEL SAHARA Y DE LIBIA
- ⊙ PALEOZOICO SUP Y TRIASICO DEL SPITZBERG
- ⊞ CRETACICO SUP. DE LA CUENCA DOUVALA, CAMERUN
- ◻ CRETACICO DEL GOLFO PERSICO (CALCAREOS CON OLIGOSTEGINOS)
- CRETACICO INF. DE LAS LUTITAS LOWER MANNVILLE, CANADA
- △ DIVERSOS

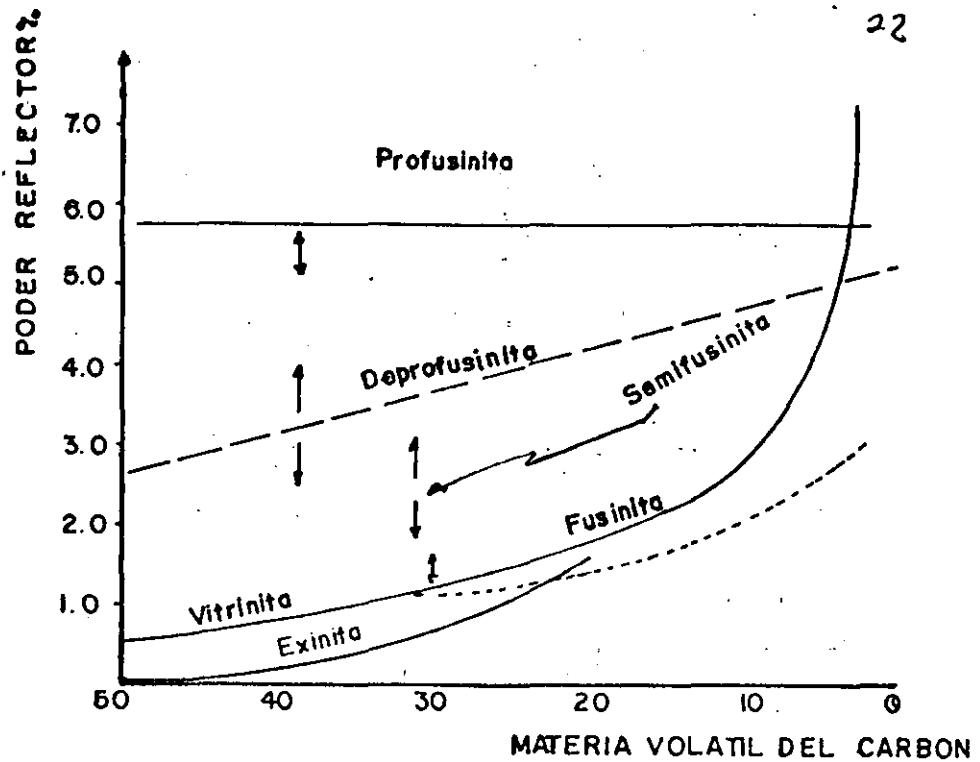


Fig.(IX-8) EVOLUCION DE LA REFLECTANCIA DE LOS MINERALES

EL PETROLEO EN MEXICO Y EN EL MUNDO

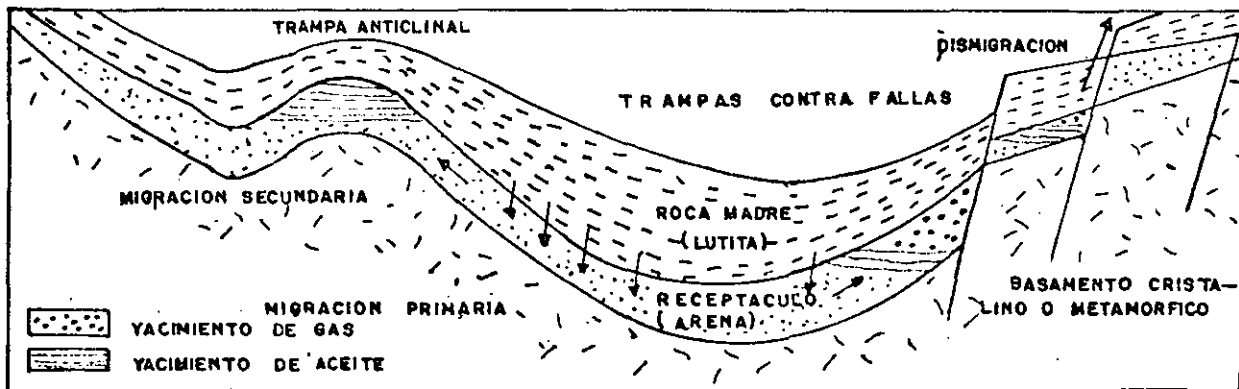


Fig.(IX-2) El petróleo formado a partir de la materia orgánica sepulta en los sedimentos, por ejemplo la roca madre arcillosa, se encuentra en estado disperso en el subsuelo. De ahí va a migrar en dirección de una roca porosa (migración primaria) y seguirá avanzando hasta encontrar una trampa conveniente (anticlinal o falla) — donde se acumulará, constituyendo un yacimiento.

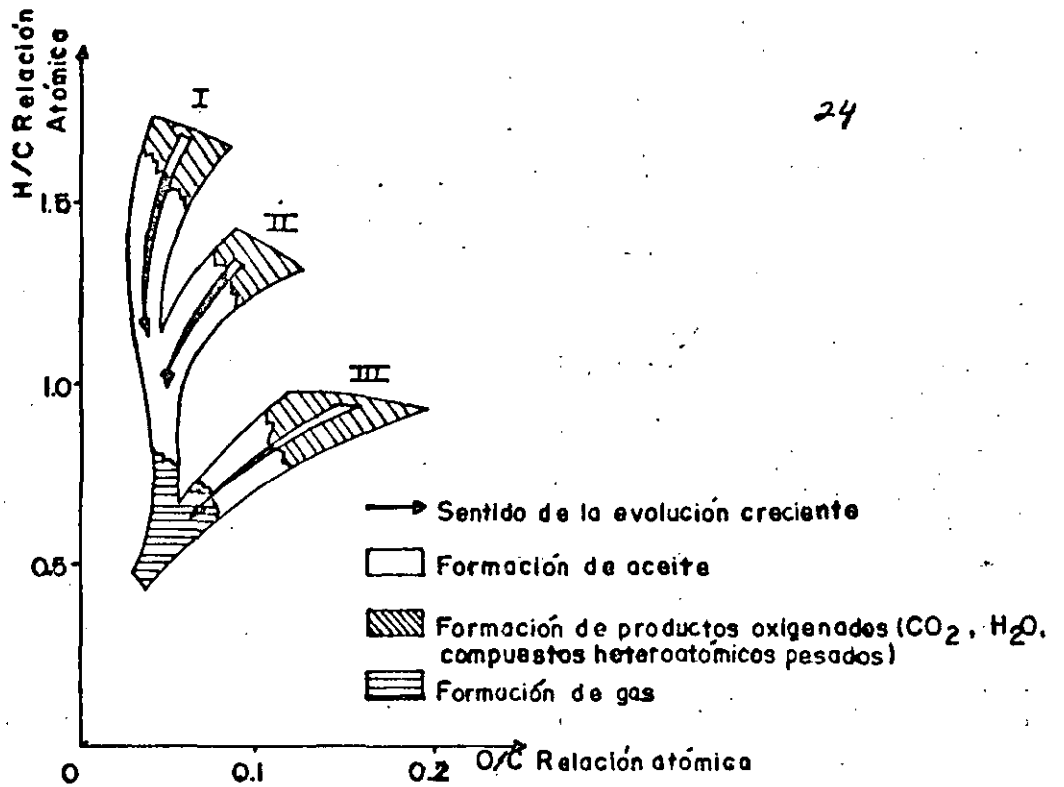
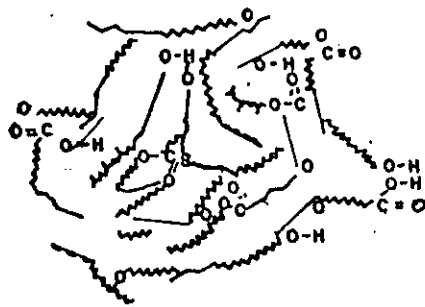
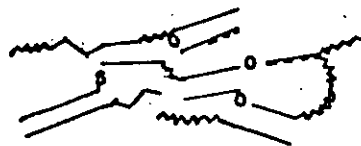


Fig.(IX- 4) Tipos de kerógeno según su composición y principales compuestos producidos durante la degradación térmica

ESTRUCTURA DEL KERÓGENO



Evolución débil



Evolución fuerte

- CICLO AROMÁTICO
- HETEROCICLO
- CICLO SATURADO
- CADENA ALIPÁTICA

Fig (IX-5) Ejemplo de estructura molecular, se en el kerogeno tipo II, etapa poco evolucionada



25

**EJEMPLO ESQUEMATICO
DEL REGISTRO OBTENIDO
EN EL CURSO DE LA PIROLISIS
DE UNA ROCA BRUTA**

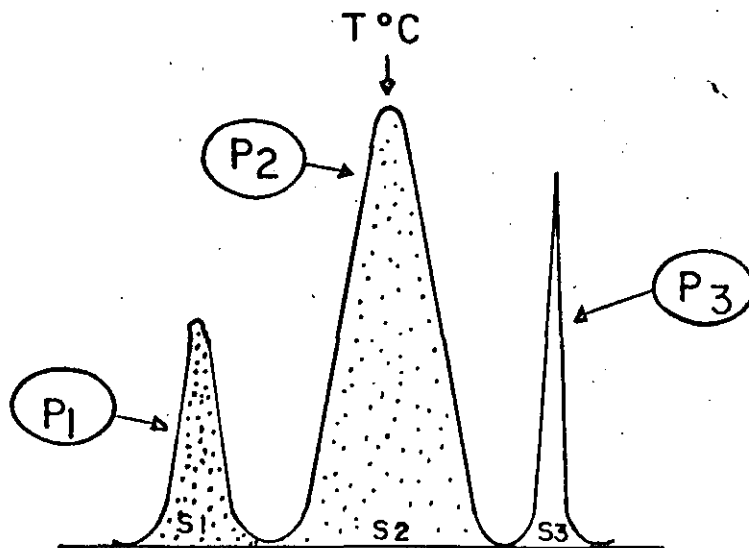


Fig IX-10

S2 ↯ INDICE DE HIDROGENO
 S3 ↯ INDICE DE OXIGENO
 $\frac{S1}{S1+S2}$ ↯ INDICE DE PRODUCCION

P1 HIDROCARBUROS LIBRES
 P2 HIDROCARBUROS RESIDUALES
 P3 CO₂

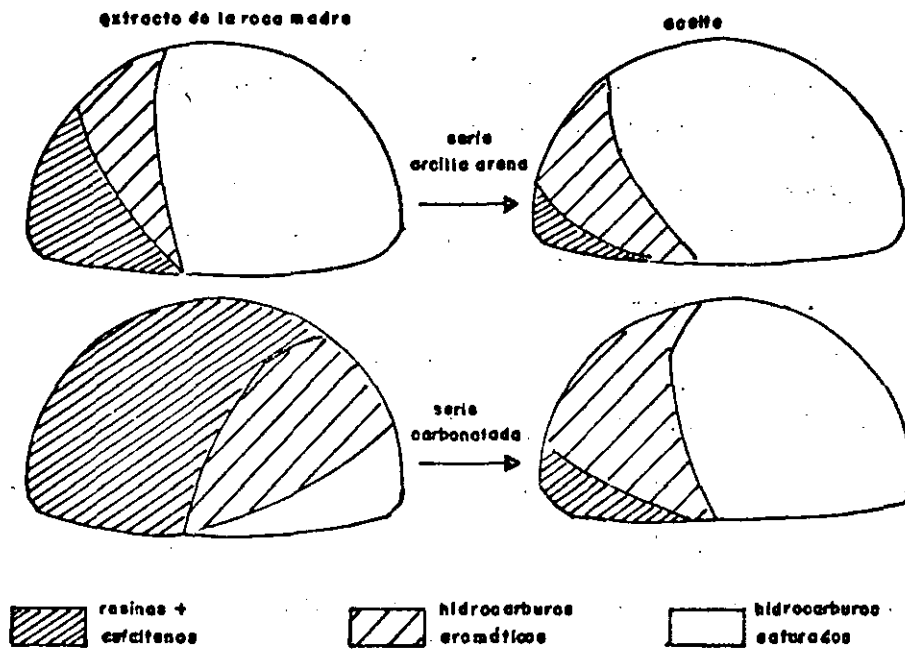


Figura IX-3-El paso del petróleo de la roca madre a la roca porosa va acompañado de un cambio en su composición química. En los dos casos, serie detrítica (roca madre = lutita; depósito = arena) y serie carbonatada (roca madre = margas, depósito = caliza), los compuestos pesados y polares (resinas y asfaltenos) permanecen preferencialmente absorbidos en la roca madre, mientras que los aceites del yacimiento se enriquecen en hidrocarburos, particularmente en hidrocarburos saturados.



**DIVISION DE EDUCACION CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.**

"INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA"

CURSO ORGANIZADO EN COLABORACION DE LA DIVISION DE INGENIERIA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, DENTRO DEL PROGRAMA DE SUPERACION ACADEMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA.

S O L U C I O N E S

MAYO 14, 1984

Soluciones

Indice

1. Mezcla y solución
2. Solute y Solvente
3. Solubilidad
4. Unidades de concentración
5. Solución ideal
6. Solución real
7. Propiedades coligativas



Soluciones

Gran parte de los procesos de la naturaleza ocurren en solución, resulta entonces importante conocer algunos conceptos básicos sobre su definición, comportamiento, características, etc.

En las siguientes páginas trataremos de manera muy concisa de dar un panorama general sobre este tema.

1. Mezcla y solución.

A menudo se utilizan las palabras mezcla y solución como sinónimos, aunque en realidad son conceptos diferentes.

Al ponerse en contacto dos o más sustancias que no reaccionan entre sí, pueden dar origen a un material homogéneo o heterogéneo; en el primer caso se tiene una solución y, en el segundo, una mezcla, en ambos casos la proporción de sus constituyentes es variable. Otra diferencia consiste en que los constituyentes de la mezcla pueden separarse por medios mecánicos, no así los de la solución.

2. Soluteo y solvente.

Una solución está formada básicamente por dos componentes: el soluto y el solvente.

Se denomina soluto a aquella sustancia que se disuelve en el solvente.

En general, el solvente es el componente que cuando está puro se halla en el mismo estado físico que el de la solución. Así en el caso de sólidos en líquidos, la sustancia que se disuelve (sólida) es el soluto, y el solvente es el líquido; cuando se trata de soluciones en que los constituyentes se encuentran en el mismo estado, aquella sustancia que esté en menor proporción será el soluto.

3. Solubilidad.

La máxima proporción en que una sustancia es disuelta por otra, constituye su solubilidad en la misma para ciertas condiciones de temperatura y presión. Más exactamente la solubilidad de un soluto es la concentración disuelta característica del estado de equilibrio entre el soluto y la solución.

Una solución saturada se denominará aquella que contenga la cantidad de soluto indicada por su solubilidad a una temperatura dada, si contiene más que esa cantidad se conoce como sobresaturada, y si contiene menos se llamará no saturada.

La solubilidad es afectada por varios factores: la naturaleza química del soluto y del solvente, la temperatura y la presión.

Una sustancia tenderá a disolverse en solventes que sean químicamente similares a ella, " lo semejante disuelve a lo semejante". Asimismo, si al efectuarse la solución se absorbe calor, la solubilidad del soluto se incrementará con la temperatura, si por el contrario se desprende calor, se observará un decremento en la solubilidad. El efecto de la presión es importante cuando se tienen soluciones de gases en líquidos, ya que al aumentar aquella se incrementa la solubilidad.

4. Unidades de concentración.

Para estudiar y manejar las soluciones, es importante tener una forma de compararlas respecto a la cantidad de soluto, para ello se acostumbra expresar la concentración en diferentes unidades según el estado físico de que se trate, o bien, el problema que se esté abordando, así tenemos:

- Molaridad (M). Es la cantidad de gramos mol de soluto disueltas en 1 litro de solución.

Gramo mol, es el peso molecular expresado en gramos.

Ejemplo: para preparar 1 litro de solución 1 M de glucosa $PM = 180$ se requerirán 180 g de glucosa que se deben diluir a dar ese volumen.

- Por ciento en volumen (% V). Es la relación del volumen de la sustancia disuelta entre el volumen total de solución multiplicada por cien. Esta forma se utiliza generalmente para expresar las concentraciones de mezclas de líquidos.

Ejemplo: si diluimos 15 ml de alcohol con agua hasta completar 100 ml decimos que la solución contiene 15% en volumen de alcohol.

- Por ciento en peso (%P). Es la cantidad en masa de soluto entre la masa total de solución multiplicada por cien.

Ejemplo: en el análisis de un bronce se obtuvieron los siguientes resultados: Cu 87%, Sn 5%, Zn 4%, Pb 4%. Esto indica que en 100 kg de este bronce 87 kg son de Cu, 5 kg de Sn, 4 kg de Zn y 4 kg de Pb.

- Molalidad (m). Es el número de moles de soluto por cada 1000 gramos de solvente.

Ejemplo: una solución 0.5 m de KCl en agua, contendrá 74.55 gm de soluto por cada kg de agua.

- Fracción Molar (x). Es la relación de las moles de soluto divididas entre las moles totales de la solución. La suma total de las fracciones molares de los constituyentes de una solución es igual a la unidad.

Ejemplo: una solución $x = 0.1$ de O_2 en N_2 contendrá 0.1 moles de oxígeno por cada mol de solución ($O_2 + N_2$).

- Normalidad (N). Expresa el número de equivalentes de soluto disueltos en 1 litro de solución. Esta forma es muy utilizada cuando se trata de reacciones químicas en solución.

Equivalente : es la cantidad en gramos de la sustancia que corresponde a 1 átomo gramo de hidrógeno.

(Ejemplo: preparar 1 litro de solución normal de HCl
 $PM = 36.5$ gr; $P.eq = \frac{36.5}{1} = 36.5$ g entonces disolver 36.5 gr de HCl y alforar a 1 litro.

- Peso por unidad de volumen. Cantidad de soluto en unidades de masa disueltas en cierto volumen de solución total.

Ejemplo: una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se prepara disolviendo 8 gr del hidróxido de calcio sólido y diluyendo a un litro, la concentración de esta solución es de 8 g/lt, o 8mg/ml de solución.

- Partes por millón (ppm). Es la cantidad de soluto en un millón de veces la misma de solución. Corresponde a los mg del componente por cada kg de muestra. Se utiliza mucho para soluciones muy diluidas.

Ejemplo: Una roca contiene 4 ppm de Eu, quiere decir que por cada kg de la misma, se tendrán 4 miligramos de Europio.

- Formalidad (F). Es el número de pesos fórmula de soluto por cada litro de solución. Se utiliza cuando el soluto no es un compuesto molecular.

Ejemplo: NaCl , $\text{Cu}(\text{SO}_4)$, Na_2CO_3 .

5. Solución ideal.

Para facilitar el estudio de las soluciones, se les clasifica como ideales y reales. Se considera en general una solución ideal como aquella que sigue ciertas leyes, en cambio una solución no ideal o real, sólo las cumple en un intervalo limitado de concentraciones.

Podemos definir una solución ideal como aquella en la cual la actividad de cada componente es igual a su fracción molar en cualquier condición de temperatura, presión y concentración.

El cambio de energía libre en el proceso de mezcla es: para dos componentes:

$$\Delta G_m = n_1 RT \ln a_1 + n_2 RT \ln a_2$$

donde n_1, n_2 = moles del componente 1 y 2

R = constante Universal de los gases

T = temperatura absoluta

a_1, a_2 = actividad de los componentes 1 y 2.

Para una solución ideal se tendrá:

$$\Delta G_m = n_1 RT \ln X_1 + n_2 RT \ln X_2$$

Otra condición para considerar una solución como ideal, es que se forme sin generación o absorción de calor.

$$\Delta H_m = 0$$

Para las soluciones ideales, la relación entre la concentración y su presión de vapor es muy sencilla.

Cuando se trate de dos líquidos que forman una solución ideal, serán miscibles en todas proporciones y se comportarán conforme a la ley de Raoult. Esta ley expresa que la presión de vapor sobre una solución, será proporcional a la fracción mol de cada uno de sus componentes multiplicada por su presión de vapor al estado puro.

La presión de vapor para el componente 1 será $X_1 P_1^0$, y para el componente 2 $X_2 P_2^0$. La presión de vapor total sobre la solución de dos componentes líquidos será:

$$P_v = X_1 P_1^0 + X_2 P_2^0 \quad \text{Ley de Raoult}$$

cuando se trate de soluciones de sólido en líquido su presión de vapor será proporcional a la fracción molar del solvente:

$$P_v = P_s^0 X_s$$

P_s^0 = Presión de vapor del solvente puro

Cuando un gas se disuelve en un líquido formando una solución ideal obedece la ley de Henry. En general para cierta temperatura:

$$\frac{f_2(g)}{a_2} = K$$

f_2 = Fugacidad del gas sobre la solución

a_2 = actividad del gas en la solución

K = constante

Para una solución ideal : $f_2 = P_2$

$$a_2 = X_2$$

sustituyendo:

$$P_2 = K$$

$$\frac{P_2}{X_2}$$

o bien $X_2 = KP_2$

que es la expresión de la ley de Henry, la cual indica que para una temperatura constante la presión parcial en la fase gaseosa del gas que se encuentra en solución, es en el equilibrio proporcional a su concentración. De manera que un gas será más soluble en un líquido mientras mayor sea la presión del gas sobre el líquido.

Cuando se tienen varios gases dentro del mismo solvente se cumple para una solución ideal: $X_j = K_j P_j$

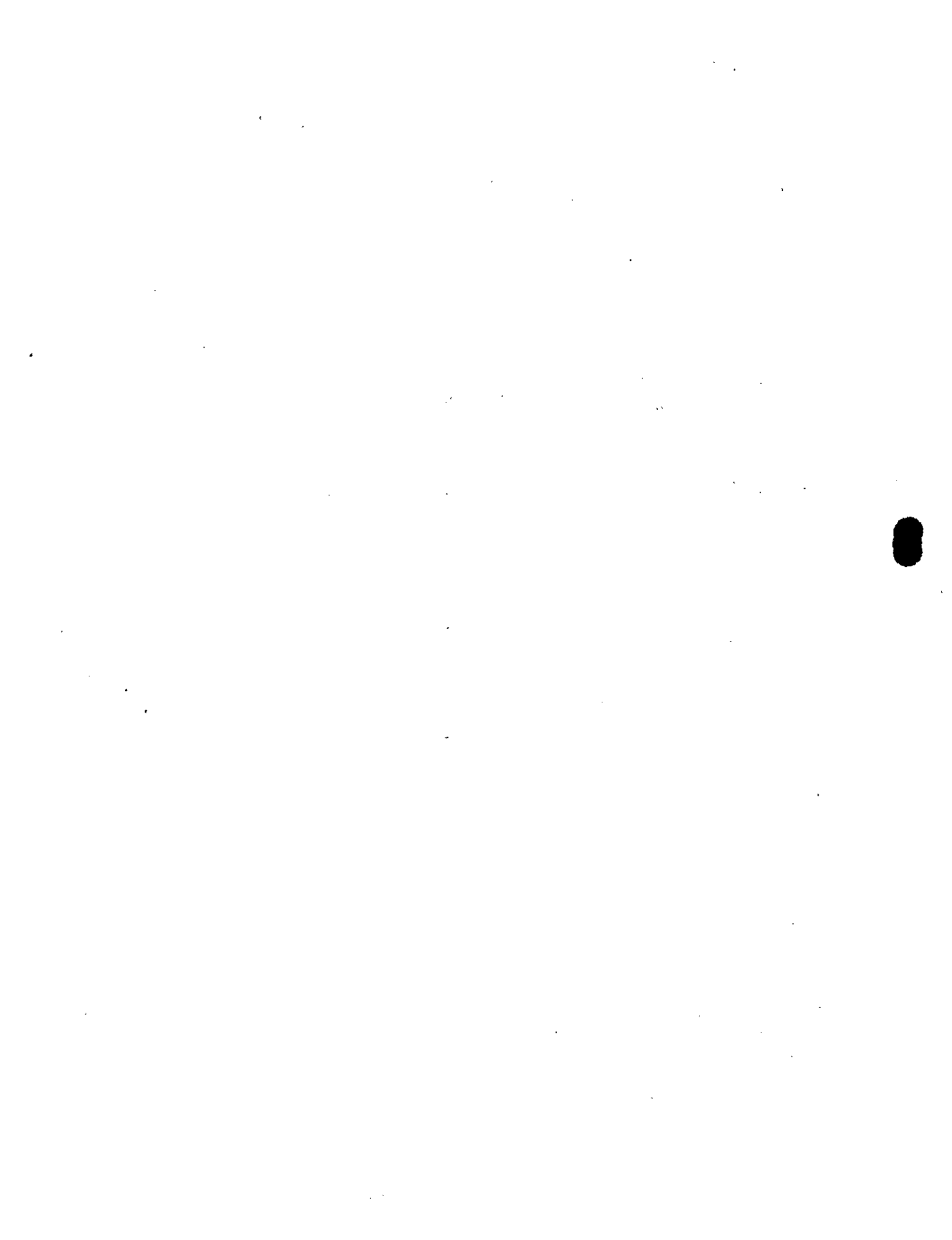
6. Solución Real.

Las leyes enunciadas para las soluciones ideales no se cumplen fielmente en la mayoría de los casos que se presentan en la naturaleza, por lo cual se habla de soluciones reales.

En una solución real, el proceso de mezcla de los componentes se acompaña por el desprendimiento o absorción de calor.

Particularmente cuando se disuelven dos líquidos que no se comportan idealmente, cumplen con la ley de Raoult sólo en concentraciones muy bajas o muy altas. Para la mayor parte del rango de concentraciones, se tienen desviaciones del carácter ideal que indican interacciones entre el solvente y el soluto, estas desviaciones pueden ser positivas o negativas.

El desprendimiento de calor al formarse la solución indica que los componentes han encontrado una situación de menor energía que en su estado puro. Esto ocurre cuando su estructura molecular es tal, que se presentan fuerzas de mayor atracción entre las moléculas diferentes del soluto y el solvente que entre las del mismo componente, por ejemplo, debido a la formación de puentes de hidrógeno. En este caso se tendrán



desviaciones negativas de la ley de Raoult.

La absorción de calor indica que las moléculas de los componentes en solución, tienen mayor energía que en estado puro, o sea, que las fuerzas de atracción entre las moléculas del soluto y el solvente, son más débiles que entre las de la misma sustancia. Debido a la situación más energética de la solución, las moléculas tenderán a escapar en mayor medida que en su estado puro y se observará que las presiones de vapor de cada componente son mayores que las predichas por la ley de Raoult, o sea, se tendrán desviaciones positivas de la ley.

7. Propiedades coligativas.

Es importante conocer que influencia tiene la disolución de un soluto sólido en el comportamiento de un solvente. Aquellas propiedades físicas de las soluciones sólido-líquido, que dependen únicamente del número de partículas en solución, y no de su naturaleza química, se denominan propiedades coligativas. Estas son: a) descenso de la presión de vapor, b) aumento en la temperatura de ebullición, c) descenso en el punto de congelación, d) presión osmótica.

a) Descenso de la presión de vapor.

La solución de un sólido en un solvente líquido hace descender la presión de vapor de este último respecto a la del solvente puro a la misma temperatura. Aplicando la ley de Raoult:

$$P_{\text{soln}} = X_1 P_1^0$$

X_1 = fracción molar del solvente

P_1^0 = presión de vapor del solvente puro

Como X_1 en una solución siempre es menor que uno, resulta obvio que la presión de vapor de la solución será menor que la del solvente puro.

b) Aumento de la temperatura de ebullición.

La temperatura de ebullición de una solución sólido en líquido es mayor que la del solvente puro a la misma presión.

Aplicando la ecuación de Clausius Clapeyron para los puntos correspondientes a la temperatura de ebullición del solvente puro y a la de la solución se tiene:

$$\ln \frac{p^0}{p} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T - T_0}{T T_0} \right)$$

p = Presión de vapor de la solución a la temperatura T_0

p^0 = Presión de vapor de la solución a la temperatura T

T_0 = Temperatura de ebullición del solvente puro

T = Temperatura de ebullición de la solución

ΔH_v = Entalpía de vaporización del solvente puro (para solución diluida),

En el caso de soluciones diluidas no hay mucha diferencia entre T y T_0 y se puede considerar $T T_0 = T_0^2$, además si se define el incremento en la temperatura de ebullición

$\Delta T_b = T - T_0$, sustituyendo:

$$\ln \frac{p^0}{p} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2}$$

Aplicando la ley de Raoult

$$p_v = p_1^0 x_1$$

$$x_1 = 1 - x_2$$

Sustituyendo:

$$\ln (1 - x_2) = \frac{-\Delta H_v}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2}$$

desarrollando $\ln(1 - x_2)$ y despreciando términos llegamos a:

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v} X_2$$

En este caso se acostumbra expresar la concentración en términos de molalidad, que para soluciones diluidas puede considerarse como:

$$X_2 = \frac{m}{n_1} \quad n_1 = \text{moles del solvente en 1000 gramos}$$

sustituyendo:
$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v} \frac{m}{n_1}$$

agrupando los valores constantes para cada solvente:

$$\Delta T_b = K_e m$$

$$K_e = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_v n_1} = \text{constante ebulloscópica}$$

Existen tabulados datos de esta constante para los solventes más comunes, de manera que esta ecuación puede aplicarse directamente.

c) Descenso en el punto de congelación.

La temperatura a la cual aparecen primero los cristales en una solución, se define como el punto de congelación de la misma para cierta concentración. Esta temperatura es siempre inferior al punto de congelación del solvente puro.

Se define $\Delta T_f = T_0 - T$ como el descenso en la temperatura de congelación, donde T_0 es el punto de congelación del solvente puro y T el de la solución.

En este caso puede obtenerse la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R \cdot T_0 \cdot T}$$

ΔH_f = calor de fusión del solvente. Para soluciones diluidas:

$$\Delta T_f = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_f} \cdot X_2$$

Si se expresa la concentración como molalidad:

$$\Delta T_f = K_c \cdot m$$

$$K_c = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_f \cdot n_1} = \text{constante crioscópica}$$

Tanto esta propiedad coligativa como la anterior, se aplican mucho para la determinación de pesos moleculares. Para ello, se pesa una cantidad del material de peso molecular desconocido y se disuelve en una cantidad determinada de solvente del cual se conoce su constante ebulloscópica o crioscópica.

El incremento que se observe en la temperatura de ebullición o el descenso en el punto de congelación, permite el cálculo de la molalidad de la solución y a partir de allí, el peso molecular del soluto.

d) Presión osmótica

El fenómeno de ósmosis se observa cuando se separan mediante una membrana semipermeable (que permite únicamente el paso del solvente) una solución y el solvente puro, dándose el paso del solvente hacia la solución.

Para impedir este fenómeno puede aplicarse una presión mecánica determinada, a ésta se le llama presión osmótica de la solución.

A una temperatura constante, la condición para el equilibrio osmótico es:

$$G_1 - G_1^0 = -\Delta G$$

G_1^0 = energía libre molar del solvente puro

G_1 = energía libre molar parcial del solvente en la solución

Para un comportamiento ideal del vapor del solvente se tendrá:

$$\Delta G = R T \ln \frac{P_1^0}{P_1}$$

P_1^0 = presión de vapor del solvente puro

P_1 = presión de vapor del solvente sobre la solución

Considerando el volumen molar parcial del solvente como constante y $\pi = (P - 1)$ presión osmótica.

Para una solución diluida:

$$\pi = \frac{R T}{V_1^0} \ln \frac{P_1^0}{P_1}$$

Donde V_1^0 = volumen molar del solvente

Si la solución obedece la ley de Raoult:

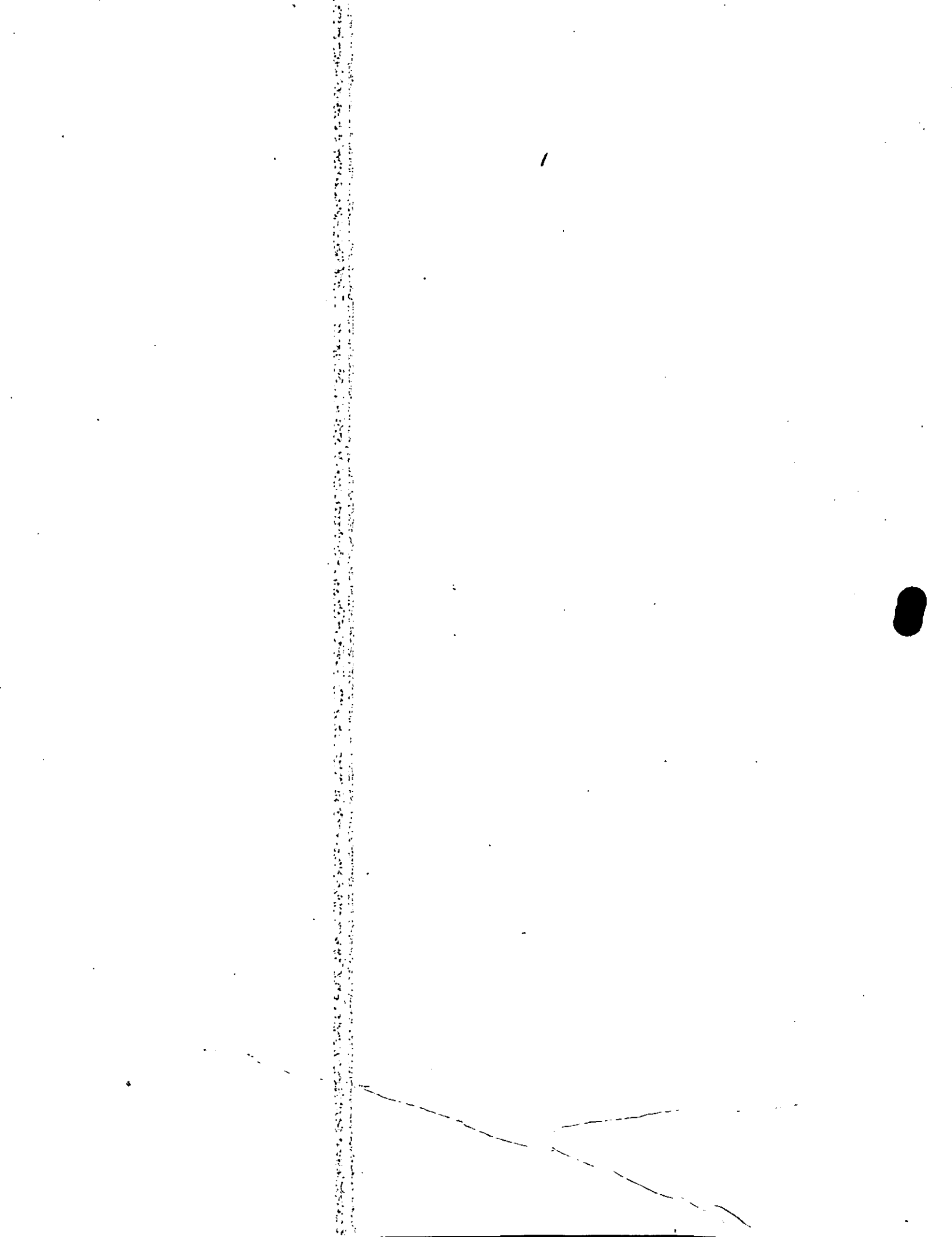
$$\frac{P_1}{P_1^0} = 1 - X_2$$

entonces:

$$\pi V_1^0 = R T \ln (1 - X_2) \text{ que es igual a:}$$

$$\pi = \frac{n_2 R T}{V} = M R T$$

M = Molaridad de la solución.





**DIVISION DE EDUCACION CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.**

"INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA"

CURSO ORGANIZADO EN COLABORACION DE LA DIVISION DE INGENIERIA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, DENTRO DEL PROGRAMA DE SUPERACION ACADEMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA.

TEMAS SELECTOS DE GEOQUIMICA

mayo 14, 1984

TEMAS SELECTOS DE GEOQUIMICA
(Elementos traza e Isotopos)

David J. Terrell

1. Introducción
2. Definición de elemento traza
3. Elementos incompatibles
4. Elementos lantanidos
5. Elementos radiactivos naturales
6. Isótopos estables, de Azufre, Oxígeno e Hidrógeno
7. Isótopos radiactivos y geocronología
8. Gases nobles y modelos de evolución de la Tierra
9. Métodos de análisis
10. Instrumentación.



1. Introducción

Muchos aspectos modernos de la Geología están relacionados con estudios de elementos traza. Los elementos traza aunque no constituyen, por peso, una fracción importante de las rocas son sin embargo agentes de información sobre génesis y evolución que sólo por ellos puede obtenerse. La identificación de procesos geológicos basada en estudio de elementos traza, resuelve problemas de interpretación que no pueden atacarse con otra información.

Dependiendo de la afinidad química-mineralógica los elementos de traza pueden ser compatibles o incompatibles. Si se enfoca el estudio de estos elementos en este sentido, se pueden aclarar situaciones de formación mineralógica, ya que los elementos compatibles serán concentrados en los minerales con elementos asociados y los magmas residuales serán enriquecidos con aquellos elementos incompatibles. Procesos como fusión parcial, cristalización fraccional o mezcla de magmas son estudiados por estos métodos.

Se pueden catalogar dos categorías de elementos traza en función de su estabilidad nuclear. Aquellos que están relacionados al decaimiento radiactivo (radiactivos-radiogénicos) y los estables. Las series radiactivas tienen asociadas constantes de tiempo de decaimiento. Estas constantes por ser independientes del estado químico o físico permite la parametrización del tiempo. Esta parametrización es la base del modelado dinámico en ciencias de la tierra.

El análisis de elementos que se encuentran en tan baja concentración requiere de métodos modernos y sofisticados. Métodos tales como espectrometría de masas, fluorescencia de rayos x, espectrometría γ , análisis por activación con neutrones, etc., requieren de instrumentación especializada que pocos laboratorios en el mundo poseen. Para valorar mejor los resultados obtenidos por estos métodos, es necesario considerar las posibilidades, virtudes y defectos que estos métodos tienen. Ningún método es mejor que los otros, pues

(3)

cada uno tiene algunas ventajas que lo hacen deseable sobre otros para cierto tipo de análisis.

2. Definición de elemento traza

Aproximadamente 13 elementos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, OeH) son los principales constituyentes de los minerales que forman las rocas. Estos elementos constituyen casi el 100% del peso en las rocas, en particular Si llega a sobrepasar 60% en algunas rocas. Todos los otros elementos de la tabla periódica que existen en la naturaleza, están contenidos como impureza en los minerales. La proporción en la que se encuentran estos elementos es muy baja, del orden de partes por millón o billón (ppm o ppb). Su existencia no modifica las características que definen al mineral y se encuentran como accesorios en las formaciones cristalinas, esto es que están en el lugar geométrico en sustitución de un átomo principal o se encuentran en imperfecciones de cristalización. A estos elementos se les conoce como elementos traza.

Los elementos traza pueden dar información sobre la formación de los minerales, su origen, las condiciones termodinámicas, etc., puesto que la aceptación ó rechazo de estos elementos de la estructura mineral depende de esas condiciones. Algunos en especial han tomado gran importancia pues su tamaño iónico y actividad química se relaciona de manera especial con algun (os) elemento(s) principal(es). También se han encontrado relaciones entre elementos traza y, de esta manera, se han formado "pares" cuyo comportamiento revela información genética.

3. Elementos incompatibles

En términos generales se le llama incompatible a un elemento traza cuando por su tamaño iónico y desafinidad química es expulsado preferentemente durante la formación de un mineral. Cuando en un magma se forman los minerales ya sea por bajar la temperatura y/o la presión, la concentración de estos elementos en el magma residual aumenta. Un ejemplo de esta situación es la extrusión de material por volcanismo. Aunque

④

la composición mineral de erupciones consecutivas no varíe, la concentración de los elementos traza cambia a medida que el material está escapando de la cámara magmática.

La intensidad con la que un mineral en formación rechaza a los elementos incompatibles depende de las condiciones termodinámicas. Por esta razón es posible modelar la evolución magmática y descubrir fenómenos de contaminación y mezcla por inyección de nuevo magma. Cristalización fraccional y fusión parcial son dos procesos cuya mineralización puede ser similar desde el punto de vista de composición mayor. Sólo las concentraciones de los elementos traza especialmente de los incompatibles nos permite discernir entre estos dos modelos para la generación de un tipo de roca.

4. Elementos lantánidos

Un grupo de elementos que por sus características químicas ha recibido especial atención, es el de los lantánidos. Los lantánidos o tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) pertenecen al grupo IIIb de la tabla periódica y tienen la característica de que al aumentar su número atómico lo hacen llenando capas electrónicas interiores. La similitud en el comportamiento químico de este conjunto hace que sólo procesos termodinámicos extremos y prolongados tenga efecto en la relativa composición de ellos. Esta composición relativa sirve como índice identificador (huella digital) de los procesos genéticos y evolutivos de las rocas.

5. Elementos radiactivos naturales

En la naturaleza existen ciertos elementos que tienen uno o varios isótopos radiactivos. La actividad de estos es de considerarse en ciencias de la tierra en dos áreas. La generación de calor por desintegración nuclear y el establecimiento de un sistema cronométrico. Desde el descubrimiento de la radiactividad por Beckerel, su impacto en la geología fue revolucionario. Las estimaciones teóricas acerca de la edad

5

de la tierra basadas en cálculos de su enfriamiento no correspondían a las observaciones geológicas. Por un lado, científicos como Lord Kelvin, a finales del siglo pasado sugerían que la edad de la tierra era menor de 100 millones de años. Por otro, geólogos como Hutton quien desde el siglo XVIII reconocieron que los procesos geológicos son muy lentos por lo que la edad de la tierra debería ser muy superior a los 100 millones de años.

Los elementos principalmente responsables de la generación de calor son por su concentración y actividad el U, Th y el K. La actividad de estos elementos hace que el enfriamiento de la tierra sea mucho más lento por varios órdenes de magnitud que aquel enfriamiento en donde sólo la disipación de calor es tomada en cuenta.

Además de la conexión con los modelos generales de evolución terrestre, la generación de calor por radioactividad es importante en zonas aisladas en donde se miden anomalías geotérmicas. Para estudiar la naturaleza de la fuente de calor en las zonas geotérmicas, es necesario conocer las concentraciones de U, Th y K para sustraer del flujo térmico total la contribución por radioactividad. La información dada por algunos isotopos hijos de las cadenas radiactivas, como del Radon, está ahora siendo estudiada también para modelar los mecanismos termodinámicos en la fuente.

6. Isótopos estables

El peso atómico de los elementos o sea su composición isotópica es uno de los parámetros más estables en la naturaleza. En algunos elementos como el plomo se encontró que existen variaciones que ahora se explican en función de las cadenas radiactivas. Así por ejemplo, se encuentra que plomos con $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mayor corresponden a razones de U/Pb mayores en la muestra. Otros elementos por otro lado, también muestran diferencias en su composición isotópica, pero ésta no puede explicarse en función de procesos radiactivos.

6

Teóricamente se podía imaginar como algunos procesos físicos (ej. difusión) podrían alterar la composición isotópica, sin embargo, en la naturaleza son pocos los procesos que por su intensidad son capaces de producir estas variaciones.

Algunos elementos (ej. H_2 , O_2 , S) son más susceptibles a variación debido a que la razón de la diferencia de masa a la masa atómica es significativa. Para procesos geológicos, el estudio de el hidrógeno, el oxígeno y el azufre han probado ser muy útiles.

La composición isotópica de los elementos de número atómico es por lo anterior más susceptible de variación. Sus isótopos son fácilmente fraccionados en el curso de procesos físico-químicos. En general la fraccionación ocurre cuando:

- 1) Reacciones de intercambio isotópico. Se produce la redistribución de isótopos de un elemento entre diferentes moléculas que contienen a dicho elemento.
- 2) Reacciones unidireccionales. Las razones de reacción dependen de las composiciones isotópicas de los reactivos y productos.
- 3) Procesos físicos. Tales como evaporación o condensación, fusión o cristalización, absorción o desabsorción, y difusión debido a gradientes de concentración o temperatura en donde las diferencias de masa toman importancia.

7. Isótopos radiactivos y geocronología

El estudio de la geología ha presentado al hombre un obstáculo inherente en su escala de tiempo. El lapso durante el cual el hombre hace una observación o toma una muestra es infinitesimal en relación al tiempo geológico. Pero, para que sus modelos geodinámicos tengan validez es necesario introducir el parámetro "tiempo". Los procesos de desintegración nuclear son independientes de las condiciones termodinámicas y físico-químicas en las que se encuentran los elementos, por lo que se puede tomar los tiempos relacionados a cadenas

de desintegración radiactiva en términos absolutos. Las constantes de tiempo de desintegración de algunos radioisotopos son del orden de magnitud de los procesos geológicos. Es por esto que los métodos radiométricos de determinación de edades geológicas han tomado tanta fuerza.

Varios son los métodos que por sus virtudes han sido más utilizados. Sin embargo falta por recorrer un largo camino en el entendimiento de los factores geoquímicos que afectan e interfieren en la determinación misma de la edad. En breve se discutirán los sistemas U-Th-Pb, U-Xe, Rb-Sr, K-Ar, K-Ca, Re-Os, Lu-Hf y las condiciones geoquímicas que afectan a la validez de estos métodos.

8. Gases nobles y modelos de evolución de la tierra

Por su inactividad química los gases nobles son un grupo de elementos que nos dan información sobre las condiciones físicas (termodinámicas) existentes durante un fenómeno geológico. Los gases nobles o inertes (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) forman el grupo VIIIA de la tabla periódica y actualmente, se estudia la posibilidad de usarlos similarmente al grupo lan-tánido como identificador de procesos. Los patrones de composición, elemental e isotópico son portadores de información acerca del origen y evolución de materiales geológicos.

En particular el degasamiento de la tierra y la formación relacionada de la atmósfera está siendo estudiada en base de datos obtenidos para gases nobles. La discusión sobre el carácter secundario de la formación de la atmósfera está en dos grandes corrientes. Aquellos que opinan que el degasamiento fue breve, completo y a principio de la formación de la tierra y aquellos que opinan que el degasamiento ha tenido un componente continuo durante toda la historia del planeta.

Aspectos de interés más inmediato, económicos y sociales también son estudiados en base de estos elementos. Predicción de temblores, estudio de zonas geotérmicas y relaciones agua-

roca en mineralización hidrotermal son algunos de los campos en donde se puede aplicar los resultados obtenidos del análisis de los gases nobles. ②

9. Métodos de análisis

La determinación cuantitativa de elementos cuyas concentraciones son del orden o por debajo de partes por millón (ppm) es sumamente complicada. Para lograr la cuantificación y el análisis isotópico de estos elementos se han desarrollado técnicas instrumentales muy sofisticadas. Por esto, pocos laboratorios en el mundo tienen las facilidades adecuadas para estos análisis y son menos aun aquellos laboratorios que tienen la facilidad de implementar 3 o más técnicas. Es en consecuencia necesario conocer los principios de los métodos para seleccionar los análisis deseados en base de sus virtudes y defectos. Ningún método es en general superior a otro, en particular sólo se tienen ventajas a costa de algún sacrificio. Como introducción se enunciarán los principios de Análisis por Activación con Neutrones y Espectrometría de Masas, que son comunmente usados para análisis de los elementos antes mencionados.

El Análisis por Activación con Neutrones está basado en la transmutación que sufren los núcleos cuando son bombardeados con neutrones. Cuando a un núcleo se "inyecta" un neutrón se produce otro núcleo de masa mayor que puede ser inestable. Cuando este producto es radiactivo se puede cuantificar por medio de medir su actividad usando métodos nucleares. Uno de estos métodos es la espectrometría γ . Los rayos γ emitidos en desintegraciones nucleares son de energía discreta y característica. Esto significa que la discriminación y detección de rayos γ de diferente energía permite la selección y cuantificación del radioisotopo emisor. La muestra puede ser tratada químicamente durante el experimento con el objeto de simplificar el espectro de emisión o puede efectuarse un experimento "no destructivo" en donde el espectro γ contiene toda la información de todos los

emisores y . . . A esta variante se le llama Análisis Instrumental por Activación con Neutrones y tiene la ventaja de que intervienen menos pasos experimentales que pueden ser fuente de contaminación. La desventaja del método es que se requiere instrumental más resolutivo y el manejo de la información requiere programas de computación más complejos. ⑨

La espectrometría de masas está basada en el análisis de iones en función de la razón masa/carga. Los elementos a analizar son ionizados y movidos por campos electromagnéticos, de tal forma que la trayectoria por ellos seguido, sea función de su razón masa/carga.

10. La diversidad de métodos de análisis está basada principalmente en variaciones de instrumentos con el mismo principio. Cambios en la geometría, electrónica o en el orden de los pasos durante el experimento pueden dar lugar a diversos métodos de análisis. Por esto, la descripción de un sistema instrumental típico permite comprender en general a todos los sistemas de la misma familia.

Se presentan dos casos en relación a la discusión anterior, uno de Análisis Instrumental por Activación con Neutrones y, otro, de Espectrometría de Masas con fuente de chispa y con fuente de ionización térmica.

BIBLIOGRAFIA ⑩

Ages of rocks, planets and stars
H. Faul
McGraw-Hill, 1966, 109 pp.

History of the Earth
D.L. Eicher
A.L. McAlester
1980, Prentice-Hall 413 pp.

Autobiografía de la Tierra
J.H. Bradley
1971, Centro Editor de America Latina 191 pp.

The evolving continents
B.F. Windley
1977 John Wiley 385 pp.

Origin of the Earth and Moon
A.E. Ringwood
1979 Springer-Verlag 295 pp.





**DIVISION DE EDUCACION CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.**

"INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA"

CURSO ORGANIZADO EN COLABORACION DE LA DIVISION DE INGENIERIA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, DENTRO DEL PROGRAMA DE SUPERACION ACADEMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA.

NOCIONES DE GEOQUIMICA
ORGANICA

MAYO 14, 1984

TEMA VIII

NOCIONES DE GEOQUIMICA ORGANICA por: Dr. Luis Obregón Andría

VIII-1.- Definición de materia orgánica.

Todos los cuerpos o conjuntos derivados del elemento carbono con excepción de los carbonatos, constituyen por definición la materia orgánica en sentido amplio.

La materia orgánica sintetizada por los vegetales, de la cual una pequeña parte es preservada e introducida en los sedimentos, es el origen común de todos los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, arenas asfálticas y lutitas bituminosas).

VIII-2.- Origen de la materia orgánica.

Actualmente la mayoría de los investigadores diferencian dos tipos de materia orgánica; el sapropélico (marino) y el húmico (continental). En la actualidad, el principal aporte orgánico es el de los vegetales superiores. Está regido por las condiciones geográficas y más particularmente por el clima (temperatura, lluvia, etc.) En el mar, el fitoplancton es el producto primario más importante de materia orgánica. La presencia de la luz, necesaria para la fotosíntesis y la abundancia de sales minerales controlan su productividad. El fitoplancton comprende principalmente dos importantes grupos de algas, las diatomeas y las dinoflageladas y además los cocolitofóridos, que forman el nivel trófico primario. El zooplancton, las bacterias y toda la fauna marina se alimentan a partir de ellos y constituyen una cadena alimenticia compleja. Sin embargo, las producciones más importantes de materia orgánica marina, desde el punto de vista cualitativo, son en primer lugar la del fitoplancton y después la del zooplancton y las bacterias.

En la tabla VIII-1, se muestran los datos de cálculo de la composición promedio de la materia viva en su producción anual para biocenosis de diferentes facies. Como se puede ver, la composición química de la materia orgánica en la producción anual de una biocenosis, sin importar las diferencias en las relaciones de los grupos de organismos correspondientes resulta sumamente monótono, por un lado para las facies de la pedósfera y los pantanos y por otra parte para las facies de los lagos y las condiciones marinas.

VIII-3.- La materia orgánica en las rocas. (2)

Las sustancias orgánicas están presentes prácticamente en todos los sedimentos, desde aquellos aún en proceso de formación, hasta las rocas sedimentarias que han sufrido un metamorfismo considerable.

Las sustancias orgánicas en los sedimentos se encuentran tanto en forma dispersa (MOD), como concentrada. La MOD está casi en todas las rocas sedimentarias. La materia orgánica concentrada está representada por los yacimientos de carbón, petróleo, gas natural, las lutitas bituminosas y las arenas asfálticas.

La MOD está presente en las rocas sedimentarias en forma de pequeñas capas, lenticillas, manchas, detritus de material finamente disperso, como vetas, etc. A menudo es posible seguir horizontal y verticalmente los diferentes tipos de MOD. Estas observaciones se pueden realizar con la ayuda del microscopio y a veces a simple vista.

Generalmente el estudio de la composición de la MOD se efectúa mediante su subdivisión en fracciones ocupando un importante lugar los métodos químicos y petrográficos de investigación de la materia orgánica (MO) en general.

La composición de la MOD se estudia principalmente mediante su división en las siguientes fracciones:

1.- Los Bituminoides.

Es aquella parte de la MO extraíble de los sedimentos y rocas sedimentarias con solventes orgánicos neutros. Este término fue propuesto por N.B. Vassoevich (1960) para reemplazar el antes-emporado "bitúmenes", debido a que el concepto químico analítico de bitúmen no corresponde con su determinación genética. Por "bitúmenes" se debe entender sólo aquellas sustancias genéticamente ligadas con el petróleo (naftidos según Vassoevich op cit.) o externamente parecidas a él (naftoides según Vassoevich op cit.)

Dentro de los solventes que extraen a los bituminoides se pueden citar: el éter de petróleo, el benceno, el cloroformo, la acetona, el éter etílico, el alcohol-benceno, el tetracloruro de carbono y otros. Para que una sustancia pueda ser referida al grupo de los bituminoides, es suficiente su solubilidad en cualquiera de estos líquidos (Kartzev, 1960). Pero siempre será indispensable citar el solvente empleado y las condiciones de extracción.

Dentro de las fracciones de los bituminoides, se pueden diferenciar las siguientes subfracciones correspondientes a un análisis de grupo:

- a) Aceites, que corresponden a la parte de los bituminoides soluble en éter de petróleo y que no es absorbida por un silicagel. Consisten principalmente de hidrocarburos conteniendo algunos otros compuestos orgánicos principalmente neutros y en los sedimentos jóvenes, ácidos crasos;
- b) Resinas, o sea la parte de los bituminoides soluble en éter de petróleo y que si se absorbe por un silicagel. Consisten principalmente de compuestos que además de contener H y C, contienen O, S, N. Generalmente se dividen en resinas "bencénicas" neutras, las cuales se pueden lavar del absorbente con benceno y las resinas "alcohol-bencénicas", más ácidas, lavables con alcohol benceno. La primera fracción tiene sustancias más neutras, así como parte de los compuestos hidrocarbureados pesados y la segunda, compuestos más ricos en heteroátomos con radicales ácidos;
- c) Asfaltenos, o la parte de los bituminoides insoluble en éter de petróleo, pero solubles en cloroformo. En su composición los asfaltenos son semejantes a las resinas, pero se diferencian de éstas por un peso molecular mayor;
- d) Carbenos, que corresponden a la parte de los bituminoides solubles sólo en sulfuro de carbono. Están constituidos por los componentes de mayor peso molecular.

2.- Los ácidos húmicos.

Es aquella parte de la materia orgánica, extraíble de los sedimentos y rocas sedimentarias (después del ataque con HCl) con una solución alcalina. En la composición de esta fracción de la MOD puede haber componentes que se forman inmediatamente de la descomposición de los productos biogénicos iniciales (en las aguas de la cuenca de sedimentación, en los sedimentos frescos), que paulatinamente van desapareciendo, perdiendo los carboxilos y otros grupos funcionales a medida que aumenta el grado de carbonización (o maduración) de la MO. A este grupo corresponden los compuestos que aparecen como resultado de una oxidación secundaria de la MO durante el intemperismo de las rocas.

Si las rocas no han sufrido procesos secundarios de oxidación, el contenido de la fracción de ácidos húmicos progresivamente disminuye al aumentar la edad geológica y la profundidad del hundimiento.

Químicamente los ácidos húmicos corresponden a aquellas sustancias solubles en soluciones acuosas alcalinas y que se precipitan de la solución al añadir ácidos minerales. En seco son de color café oscuro y negro y tienen fractura concooidal. Su composición media es: C = 55 a 65%; H = 3.5 a 5.5%; O + N S= 30 a 40%. Entre mayor sea la aereación del ambiente de formación, menor será el contenido de H y como regla, mayor será el contenido de N. El oxígeno está presente en forma de hidroxilos y carboxilos fenólicos; un papel subordinado tienen el oxígeno carbonílico y metaxílico. Durante el intemperismo de los carbonos y bitúmenes sólidos se forman productos análogos, pero no idénticos a los ácidos húmicos. Los ácidos húmicos inferiores no son solubles en agua, pero si en el alcohol.

3.- La materia orgánica insoluble.

La fracción insoluble de la materia orgánica que generalmente representa la mayor parte de la MOD en los sedimentos y en las rocas sedimentarias, es la menos estudiada. El estudio de esta fracción se dificulta por su propiedad, es decir por su insolubilidad. Esta materia orgánica insoluble es también llamada kerógeno, fundamentalmente en la literatura francesa.

El término kerógeno originalmente fue aplicado a las lutitas bituminosas, para referirse a la materia orgánica de ellas que en una destilación en seco genera un destilado líquido (alquitrán). Posteriormente se extendió a la materia orgánica de las lutitas combustibles (sapropélicas) en general. En la actualidad, el término kerógeno es también empleado para definir la MO de las lutitas combustibles así como a la MOD singenética a las rocas de cualquier tipo genético. Para los objetivos de este artículo, el término kerógeno se emplea en su sentido restringido a la MOD insoluble en solventes orgánicos neutros.

El kerógeno está constituido por una fracción generalmente poco importantes desde el punto de vista cualitativo, formada de elementos figurados, esporas, polen, algas, detritus vegetales y animales y por una fracción no figurada, cuantitativamente la más importante, que se deriva también de organismos vivos que atravezaron procesos fisico-químicos aún poco conocidos.

VIII-4.- Calidad y tipos de la materia orgánica.

El kerógeno no es un constituyente homogéneo, sino

que agrupa el conjunto de la materia orgánica insoluble incorporada en los sedimentos y cuyo origen puede variar grandemente: -- organismos acuáticos en donde domina el fitoplancton, restos de -- vegetales superiores terrestres arrastrados por los ríos, microor -- ganismos (en particular bacterias), productos húmicos provenien -- tes de suelos terrestres y también fragmentos carbonosos resultan -- tes de la erosión de las rocas sedimentarias. Bajo estas condicio -- nes se puede esperar que las diversas partículas orgánicas que -- forman el kerógeno tengan estructuras químicas diversas; más aún, las proporciones de esos constituyentes pueden variar dentro de -- grandes proporciones según el medio de depósito, así como las -- transformaciones bioquímicas que pueden sufrir por los microorga -- nismos que vivían en el oceano.

Se constata sin embargo, que en la mayoría de los sedimentos fósiles, el examen óptico de los fragmentos orgánicos permite clasificarlos en un pequeño número de tipos, cuya nomen -- clatura no está todavía fija (residuos vegetales, materia sapro -- pélica, exinas; etc.): Por su lado el análisis físico-químico -- utilizando la composición elemental, la espectrometría infrarroja, la microdifracción de los electrones, el análisis termogravimétrico y la resonancia paramagnética electrónica ha mostrado que la -- composición del kerógeno varía alrededor de tres tipos principa -- les:

Estos tres tipos de kerógeno son:

- Tipo I; correspondiente a la materia orgánica de tipo lacustre la -- cual es rica en lípidos y es formada a partir de algas de -- tipo Botriococcus.
- Tipo II; correspondiente a la materia orgánica compuesta esencial -- mente de aportes marinos derivados de fito y zooplancton, -- depositada en medio reductor.
- Tipo III; correspondiente a la materia orgánica compuesta esencial -- mente de aportes continentales derivador de vegetales su -- periores, en donde podemos incluir el carbón.

Estos diferentes tipos de kerógeno pueden ser expre -- sados en un diagrama del tipo establecido por Van Krevelen según -- la relación atómica de los tres principales elementos constituyen -- tes del kerógeno (H, O, C,) figura VIII-1.

La calidad de un kerógeno, es decir, su capacidad -- para producir petróleo o gas, depende en primer lugar de su compo -- sición original. Un kerógeno rico en hidrógeno (tipo I y II), puc -- de proporcionar una cantidad importante de aceite y después de gas, si está sepultado a profundidades suficientes, como sucede con la materia orgánica derivada del fitoplancton, como es el caso de las algas. Por el contrario, un kerógeno pobre en hidrógeno y rico en oxígeno (tip III) posee un bajo potencial en aceite, sin embargo --



(6)

podrá producir gas por cracking (desintegración térmica) a gran profundidad, como sucede con la materia orgánica precedente de vegetales superiores terrestres.

Estudios recientes han mostrado la cantidad de hidrocarburos (HC) capaces de producirse por pirólisis según sea el tipo de kerógeno:

- a) Kerógeno del tipo I (Green River Shales, lutitas Eocénicas de los estados de Colorado, Uta y Wyoming U.S.A.), donde los contenidos de carbono orgánico alcanzan un 18%, presenta un potencial genético de 160 kg. de HC por toneladas de roca.
- b) Kerógeno del tipo II (toarciense inferior de la cuenca de París), donde los contenidos de carbono orgánico se elevan a un máximo de 13%, dan 75 kg., de HC por tonelada de roca.
- c) Kerógeno del tipo III (cuenca de Douana, Camerún, del Cretácico Superior), con carbono orgánico del orden de 1.5% presenta valores muy débiles de tan sólo 1.2 Kg., de aceite y gas por tonelada de roca.

VIII-5.- Las rocas generadoras.

El resultado de la conservación de los hidrocarburos fósiles y sobretodo, de la formación de nuevos hidrocarburos a partir del kerógeno, son las grandes cantidades disponibles de petróleo en estado disperso que se encuentran en el subsuelo. En efecto, los sedimentos porosos y permeables (arenas, calcarenitas) donde en la actualidad se encuentran los yacimientos de petróleo, contienen originalmente muy poca materia orgánica. Esto se debe simplemente a la necesidad de preservar ésta de la degradación aeróbica en el momento de depósito. En las rocas porosas, el agua cargada de oxígeno disuelto circula libremente, mientras que los sedimentos de grano fino (arcilla, lodo calcáreo fino) constituyen un medio cerrado.

En este último tipo de rocas, comúnmente llamado "roca madre", se conserva la materia orgánica y posteriormente se forma el petróleo y el gas. Para formar los yacimientos, es necesario movilizar los hidrocarburos para introducirlos en los receptáculos porosos y una vez en su interior, acumularlos en las trampas (figura VIII-2).

Este desplazamiento constituye el fenómeno de mi--

gración del petróleo, cuyo rendimiento puede ser muy desigual. La efectividad de este mecanismo puede evaluarse calculando, en cuencas bien exploradas, el equilibrio del petróleo acumulado en yacimientos y el del restante que se encuentra en estado disperso en las rocas madres. Se llega así a relaciones que varían de 1:10 a 1:1000 según las cuencas. El primer caso corresponde a las series de tipo deltaico, en donde las rocas madres arcillosas están formadas por numerosos canales arenosos que aseguran las vías de migración. El segundo caso corresponde a las series arcillosas impermeables masivas, en donde los canales son raros o están ausentes.

En el fenómeno de migración se distinguen generalmente dos fases sucesivas: la migración primaria, que lleva el petróleo de la roca madre a un depósito poroso y la migración secundaria, que corresponde al desplazamiento del petróleo al interior del depósito, hacia una trampa. Por último, en ciertos casos puede haber dismigración, es decir, una fuga de petróleo fuera de la trampa, ya sea para caer en otro lugar, o bien para escapar a la superficie.

La migración primaria es el campo menos conocido de la geología petrolera. Se han desarrollado numerosas controversias alrededor del mecanismo y del modo de transferencia de los hidrocarburos, sin que se haya obtenido aún una respuesta satisfactoria. Un fenómeno que quizá sea importante es el de la absorción de compuestos pesados y polares que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre (resinas y asfaltenos) sobre las rocas madres. En efecto, el orden de abundancia decreciente de los diversos constituyentes del petróleo, que se puede observar en las rocas madres, es generalmente: resinas y asfaltenos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos saturados. En la mayoría de los petróleos crudos sucede lo contrario que en el fenómeno de la absorción, que se presenta mucho en las resinas y asfaltenos, poco en los aromáticos y es casi nulo en los saturados que se ven favorecidos en la migración (figura IX-3).

Los mecanismos de expulsión son en la actualidad objeto de numerosas controversias y todos ellos se enfrentan a objeciones difíciles de evitar. Pueden considerarse dos mecanismos principales: monofásico (movimiento del agua que arrastra los hidrocarburos disueltos o en estado de micelaso) y polifásico (movimiento de una fase aceite o gas, más o menos independiente de la fase acuosa).

Si se trata de resumir los mecanismo más factibles, pueden distinguirse dos etapas sucesivas que corresponden al hundimiento creciente de las rocas. A baja profundidad (por ejemplo hasta 1000 m) importantes cantidades de agua son expulsadas de la roca madre: a pesar de la leve solubilidad, el agua podría ser un vehículo relativamente eficaz. Sin embargo, cabe mencionar que esta escala de profundidad se sitúa antes de la zona principal de formación del petróleo y que las cantidades de que se dispone serán entonces limitadas. Cuando la profundidad aumenta, el volumen

lo cual da un clarke para el C. org. en el sector continental de la estratigráfica, de aproximadamente: 0.58%.

Estas cantidades tan pequeñas de MOD en las rocas sedimentarias exigen para su estudio el mayor de los cuidados y las técnicas más precisas para permitir el conocimiento profundo y detallado de la naturaleza de esta materia.

El estudio de la MOD de los sedimentos y rocas sedimentarias en los últimos 25 años ha recibido un impulso considerable gracias al espectacular desarrollo que han experimentado las técnicas de observación durante este período. Esta evolución ha ayudado a las Ciencias de la Tierra en general.

Disciplinas tales como la paleoecología, la sedimentología, la petrografía, etc., frecuentemente requieren del estudio de la MOD. La investigación intensificada de los recursos naturales de energía: petróleo, gas natural y carbón, actualmente no se pueden imaginar sin tomar en cuenta las propiedades de la MOD. Los trabajos recientes sugieren que incluso en prospección minera, la MOD puede proporcionar una información preciosa (Jonathan, et al, 1976).

El estudio de la MOD se ocupa sobre todo de dos aspectos fundamentales:

1.- Establecer la naturaleza de la materia viva a partir de la cual proviene la MOD de una muestra dada (organismos acuáticos tales como algas y plancton; organismos aéreos, tales como esporas, polen, vegetales superiores).

2.- Determinar la magnitud de evolución diagenética y catagenética de la MOD.

Los métodos de estudio de la MOD pueden ser definidos en dos grandes grupos:

a).- Los métodos ópticos, heredados de la petrografía de los carbonos y del análisis palinológico;

b).- Los métodos físico-químicos, cuya particularidad es su gran variedad.

Para poder aplicar los métodos mencionados es necesario llevar a cabo una fraccionación de la MOD empleando sus propiedades físico-químicas. En el protocolo analítico general, es costumbre dividirla primeramente en sus dos fracciones mayores: la materia orgánica soluble en solventes orgánicos neutros (bitu

minoides) y la materia orgánica insoluble (kerógeno). Al mismo tiempo la roca completa es estudiada por métodos petrográficos y calentada en corriente de gas inerte para la obtención de los compuestos volátiles, que más adelante son estudiados por cromatografía en fase gaseosa.

En la tabla VIII-2, se muestra el protocolo analítico para la MOD en las rocas sedimentarias, resultado de la unificación de las dos escuelas principales: la Francesa y la Soviética. El trabajo con las secuencias analíticas de cada una de estas escuelas, nos permite unificar los criterios, obteniendo de esta manera un protocolo que complementa ambas direcciones.

VIII-8.- Determinación del grado de evolución de la Materia Orgánica.

La materia orgánica presenta la propiedad de ser muy sensible a la acción de la temperatura y esto de una manera irreversible. Las modificaciones que sufre tanto químicas como físicas, se traducen sobre propiedades ópticas por una evolución de la reflectancia y la fluorescencia.

En la medida donde los fenómenos de diagénesis están ligados, entre otros, a la temperatura, las propiedades ópticas de la MOD en los sedimentos son un medio de medir el estado evolutivo de ésta.

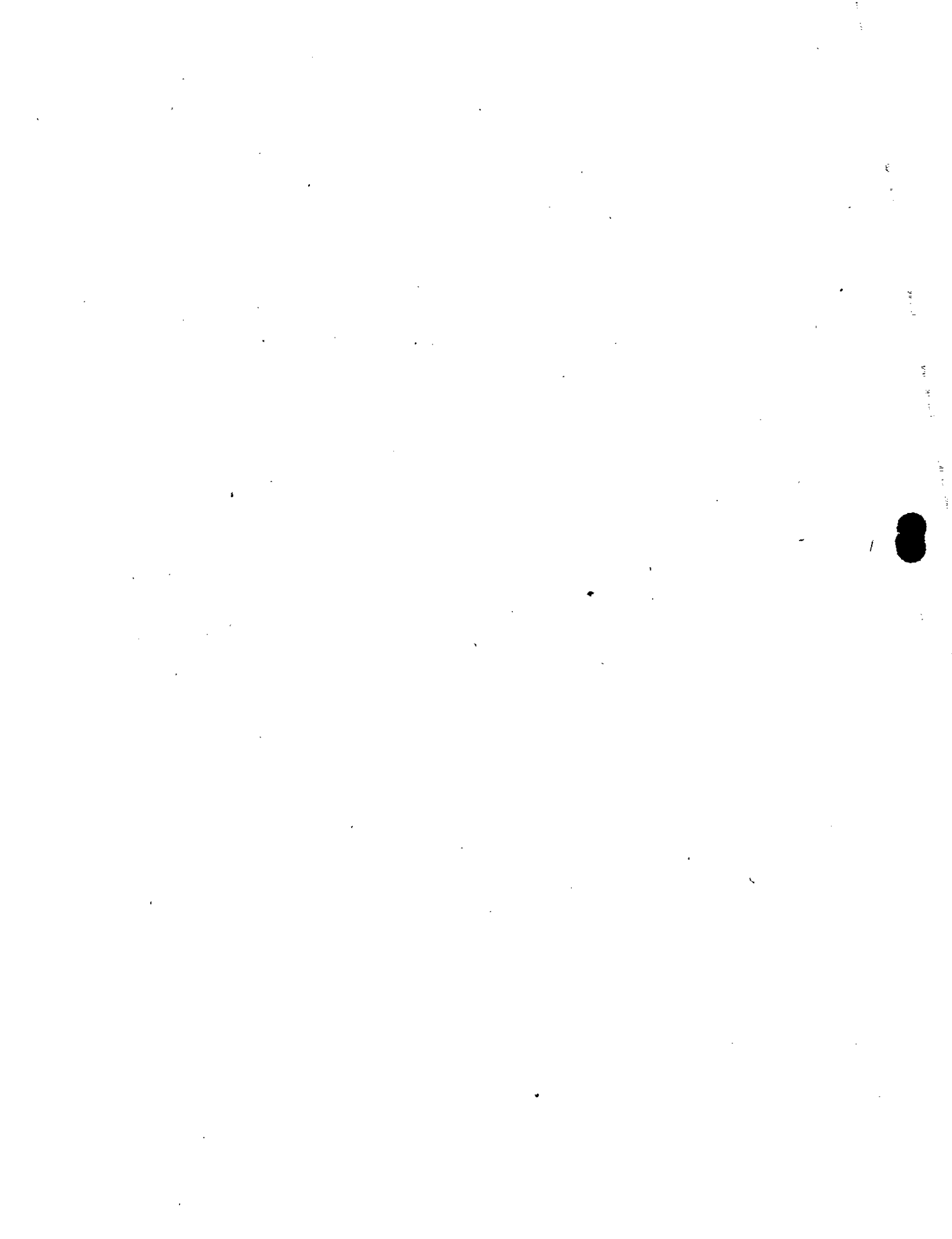
El aumento de reflectancia de los carbones con el estado de evolución o Rango es admitido actualmente como una de las mejores escalas de hullificación.

La curva promedio publicada en el Léxico Internacional de Petrografía del carbón (1963-1971) tiene un valor universal y se aplica a las cuencas de todos los países. (figura VIII 7).

Bien entendido, cada grupo de constituyentes no sigue la misma curva evolutiva (figura VIII-8). Es la serie gelificada Huminita (lignito) Vitrinita (hulla) que sirve de referencia, por ser la más común en las cuencas hulleras.

El grupo de la Exnita evoluciona de una manera muy diferente y desaparece desgraciadamente por convergencia a la mitad de la evolución.

Este grupo es sin embargo muy interesante en la medida donde transgrede los límites continentales para dispersarse



hasta el medio marino sin que las propiedades reflectométricas parezcan modificarse. (10)

El grupo de la Inertinita, netamente la fusinita, ha perdido por oxidación o combustión sus propiedades evolutivas, pero constituye un buen indicador de facies.

Si se considera no el conjunto de cuencas hulleras, sino la evolución sobre la vertical de una misma cuenca, por ejemplo la de Lorraine, se constata (figura VIII-9) que se encuentran exactamente todos los estados. Evolución lenta y paralela de los grupos de la Vitrinita y la Exinita, convergencia de las curvas, hacia la reflectancia 1.6%, pérdida de las propiedades de fluorescencia y las posibilidades de maceración, aparición de la bireflectancia y de la anisotropía óptica, etc.

Recientemente se ha empezado a utilizar un nuevo método (pirólisis) para determinar la evolución de la materia orgánica tanto dispersa como concentrada.

La analogía entre la evolución de la materia orgánica durante el sepultamiento y la pirólisis en atmósfera no-oxidante, ha sido ampliamente reconocida.

En ambos casos existe un proceso de carbonificación debido principalmente a la temperatura. Así, el efecto de una temperatura baja (20-200°C) para un período largo (millones de años) en la naturaleza, es logrado por una temperatura alta (300-600°C) producida en un período corto en el laboratorio.

El método consiste en la detección selectiva y en el análisis cuantitativo de los compuestos oxigenados e hidrocarburos liberados por la materia orgánica calentada bajo temperatura programada y en atmósfera inerte.

La temperatura T mx. corresponde al máximo desprendimiento de estos productos producidos por cracking del kerógeno durante la pirólisis. Esta temperatura dada en °C, es característica del nivel de evolución de la materia orgánica, la cual diferencia tres zonas:

Zona inmadura T max 435°C
Zona de aceite F max entre 435 - 460°C
Zona de gas T max 460°C

Estos mismos límites pueden ser establecidos por la reflectancia de la vitrinita quedando de la siguiente manera:

Zona inmadura 0.5% R.
Zona de aceite entre 0.5 - 1.35% R.
Zona de gas 1.35% R.

10

de agua disponible para la expulsión es cada vez menor y sólo podrá transportar cantidades insignificantes de petróleo. Por el contrario, a medida que la roca madre entra en la zona principal de formación de petróleo y después en la formación de gas, la presión aumenta considerablemente en su interior. Esto se debe por una parte al peso de las capas suprayacentes. La presión dentro de los depósitos es aproximadamente hidrostática, mientras puede igualar la presión geostática (igual a la de la columna de sedimentos) en las arcillas o en las margas. Por otra parte la génesis de los hidrocarburos tiene como consecuencia una elevación considerable de presión, puesto que a partir de una macromolécula de kerógeno y en un volumen dado, se forma un gran número de moléculas de hidrocarburos y particularmente de gas. La presión puede aumentar y vencer la capilaridad y más aún, sobrepasar el límite de resistencia mecánica de la roca, en donde se desarrollan las microfisuras, que permiten escapar el petróleo y el gas.

Una vez que se llega al depósito poroso, el movimiento del petróleo y del gas se explica fácilmente por las diferencias de densidad que tienen con el agua que llena normalmente dicho depósito. Los hidrocarburos tienden de esa manera a ocupar los puntos altos de la capa y quedan así atrapados en los domos anticlinales, contra las fallas, etc.

VIII.6.- Evolución de la materia orgánica en el subsuelo.

Los estudios efectuados tanto sobre el kerógeno como sobre los hidrocarburos y otros constituyentes del petróleo, mostraron cuales son los mecanismos por los que la materia orgánica se transforma durante su sepultamiento: A medida que la profundidad y la temperatura aumenta, el kerógeno que estaba en equilibrio metaestable se encuentra progresivamente colocado fuera de ese equilibrio. Las ligaduras heteroatómicas que unían entre ellas los núcleos del kerógeno, se van sucesivamente a romper, comenzando por las más débiles. Los edificios así liberados tienen generalmente una estructura global comparable a la del kerógeno, pero su masa molecular es más débil: son los compuestos heteroatómicos pesados, comparables a las resinas y a los asfaltenos que son solubles en los aceites brutos, o aún los constituyentes más pesados que no son solubles sino en mezclas del tipo metanol-acetona-benceno.. Paralelamente, una parte del oxígeno es eliminado bajo la forma de CO_2 y H_2O (figura VIII-4). El metano puede igualmente ser producido por ruptura de grupos metoxil- OCH_3 . Si la temperatura continúa aumentando, la ruptura de ligaduras sigue (primero heteroatómicas, después carbono-carbono), tanto en el seno del kerógeno restante como dentro de los fragmentos previamente liberados y esto hasta la formación de moléculas relativamente pequeñas y desprovistas de heteroátomos (los hidrocarburos). Tomando en cuenta la diversidad de composición, la degradación empieza más precozmente en el kerógeno de tipo II, donde las ligaduras heteroatómicas son abundantes y variadas y más tardíamente en el tipo I donde son raras y donde es necesario esperar la ruptura de ligaduras más enérgicas C-C.

A gran profundidad, la evolución termina en un cracking (desintegración térmica) general tanto del aceite ya formado como de las cadenas que permanecen aún fijas sobre los núcleos poliaromáticos del kerógeno. La pérdida de hidrógeno en los hidrocarburos así liberados es compensada por una aromatización creciente del residuo.

El conjunto de estas reacciones puede ser considerada, a partir de los resultados de los análisis físico-químicos y especialmente de la espectrometría infrarroja, de la microdi-fracción electrónica y de la resonancia paramagnética electrónica, como una reorganización progresiva del esqueleto carbono del kerógeno (figura VIII-5), por aromatización creciente y organización mutua de hojas poliaromáticas. Estas se vuelven progresivamente paralelas reduciendo su distancia interfolial a un espacio vecino al del grafito. Para alcanzar esta situación, es necesario hacer desaparecer todos los obstáculos, es decir, los ciclos saturados y los heterociclos que deforman las hojas aromáticas, así como las ligaduras heteroatómicas y las cadenas alifáticas que impiden su paralelismo o lo mantienen a una distancia muy grande. Este resultado es obtenido por ruptura de ligaduras que liberan las cadenas o ciclos hidrocarbonados, así como de gas carbónico y agua y por aromatización creciente del kerógeno residual. Esta aromatización producida por los ciclos saturados, puede también resultar de la recombinación de radicales libres.

Bajo estas condiciones, se puede considerar que la formación de petróleo y de sub-productos oxigenados como CO₂ y H₂O es una consecuencia del rearrreglo progresivo de la estructura de carbono del kerógeno en su evolución hacia la forma grafitica que es el último término de una evolución térmica. La aparición de grafito requiere sin embargo de condiciones que no son normalmente realizadas en las cuencas sedimentarias, ya que aparece a partir de zonas de biotita y de andalusita-estauroлита de metamorfismo.

El mecanismo de evolución del kerógeno queda representado en la figura VIII-6, en la que la formación de petróleo y de gas es el resultado de un conjunto de reacciones paralelas y/o sucesivas que se desarrollan dentro del orden de las energías de ruptura creciente.

VIII-7 Métodos analíticos para estudiar la materia orgánica.

La MOD es un constituyente esencial de todas las rocas sedimentarias. De acuerdo de Vasseovich et al (1967), el porcentaje en peso (clarke) de carbono orgánico (C. org) es como sigue:

rocas arcillosas:	0.90%
rocas limolíticas:	0.45%
rocas arenosas:	0.20%
Rocas carbonatadas:	0.20%

(3)

Una síntesis del rango del carbón y el potencial pretrótero medido a partir de la reflectancia de la vitrinita y la T max., es mostrado en la tabla VIII-3, incluyendo algunas referencias ópticas.

VIII-9.- Parámetros empleados en la determinación del potencial generador.

El potencial generador de hidrocarburos, está en función primeramente, del tipo de materia orgánica (composición original), contenida en la roca y después en el porcentaje de carbono orgánico (capítulo VIII-4).

Dentro de los métodos de estudio para determinar el potencial generador, se encuentra el de pirólisis efectuado a partir de 100 mg., de roca. La figura VIII-10 muestra un ejemplo esquemático de los parámetros obtenidos, de donde se puede deducir la siguiente información:

1.- El pico P1 corresponde a los hidrocarburos presentes en la roca, los cuales han sido volatizados a una temperatura inferior a 300°C. El área S1, de la cantidad de hidrocarburos libres (aceite + gas) contenidos en la roca, los cuales son expresados en mg HC por gramos de roca;

2.- El pico P2 corresponde a los hidrocarburos producidos debido al cracking del kerógeno hasta 550°C. El área S2 proporciona el petróleo residual de la roca, expresado en mg HC por gramos de roca;

3.- El pico P3 corresponde al CO₂ producido por pirólisis de la materia orgánica de la roca, el área S3 indica la cantidad de CO₂ expresada en mg por gramos de roca.

4.- La relación entre la cantidad de hidrocarburos correspondientes a S1 y la cantidad total de compuestos hidrocarbonados que pueden ser producidos por el kerógeno lo cual puede ser expresado por la suma S1 + S2, es llamada índice de producción, es decir, índice de producción
$$= \frac{S1}{S1 + S2}$$

B I B L I O G R A F I A

- 1.- ALPERN, Boris (1976) Fluorescence et réflectance de la matière organique dispersée et évolution des sédiments.
Bull. Centre Rech. Pau-SNPA
- 2.- Lexique International de Pétrographie des charbons (1963,1971)
C.N.R.S.
- 3.- OBREGON ANDRIA, L.J. (1977) Introducción al estudio de la materia orgánica dispersa en las rocas sedimentarias arcillo-carbonatadas.
UNAM Fac. Ingeniería, tesis profesional.
- 4.- OBREGON, L., ARREDONDO, C. (1981) El análisis de la materia dispersa en las rocas sedimentarias.
GEOMIMET No 112 p.p. 44-48
- 5.- OBREGON, L., ARREDONDO, C. (1981) Procedencia de la materia orgánica dispersa en los sedimentos y rocas sedimentarias.
GEOMIMET No 113 p.p. 79-86
- 6.- OBREGON, L. (1982) Nuevo método para determinar el rango del carbón comparado con el poder reflector de la vitrinita.
GEOMIMET No 120 p.p. 19-29
- 7.- TISSOT, B., ESPITALIE (1975) L'évolution thermique de la matière organique desediments: Applications d'une simulation mathématique.
Revue de l' Institut Francaise du Pétrole Vol. XXX, No 5
- 8.- TISSOT, B. (1977) La genese du pétrole
La recherche, num. 77



**DIVISION DE EDUCACION CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.**

" INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA "

CURSO ORGANIZADO EN COLABORACION DE LA DIVISION DE INGENIERIA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, DENTRO DEL PROGRAMA DE SUPERACION ACADEMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA.

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

MAYO 14, 1984

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

①

En el campo de Geoquímica las constantes de equilibrio son datos importantísimos para aplicarlos en casos de reacciones químicas que suceden en la Naturaleza como sería en medios como las aguas naturales, los suelos, las rocas, la atmósfera, la biosfera o sea a la tierra como un sistema químico.

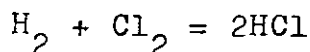
Otro aspecto importante es el uso de tales constantes de equilibrio para estimar las velocidades de intemperismo, erosión e impactos ecológicos tanto regionales como zonales, para el estudio de los recursos existentes, prospecciones geológicas, la construcción de obras y cambios de medios ambientes a nivel mundial.

Para esto se manejan las constantes de ionización, productos de solubilidad, de estabilidad de complejos, termodinámicas y electroquímicas.

Todas estas constantes de equilibrio son afectadas en cierta medida por las variables de propiedad como son la temperatura y la presión o ya sea que se manejen constantes. Para valorar los equilibrios entre las fases; como es el caso de las constantes de equilibrio entre gases, líquidos, sólidos, gases-líquidos, gases-sólidos, líquidos-sólidos.

Para el caso de equilibrio entre gases, las constantes de equilibrio que se utilizan requieren de las unidades de presiones parciales en las que se involucran otras constantes para casos de gases reales, que son los coeficientes de fugacidad.

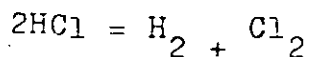
Un ejemplo que requiere una constante de equilibrio para su estudio es la formación del cloruro de hidrógeno en equilibrio con los gases cloro e hidrógeno que se producen en las fumarolas de los volcanes. Siendo este un equilibrio entre gases que reaccionan químicamente de acuerdo con



se puede establecer la relación de equilibrio a través de la constante:

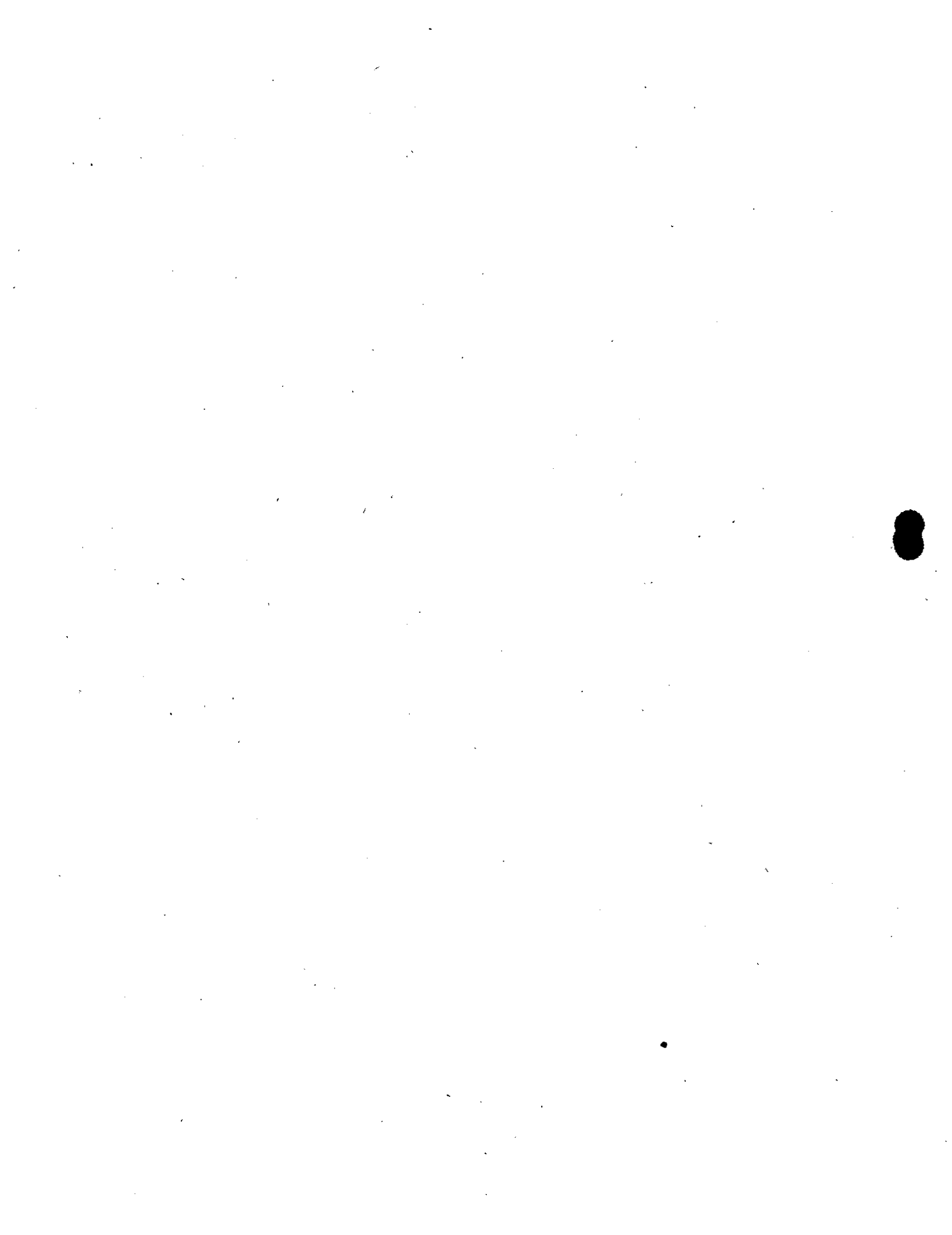
$$K = \frac{(\text{HCl})^2}{(\text{H}_2) (\text{Cl}_2)}$$

donde los paréntesis indican concentración de las especies moleculares gaseosas, ahora en que concentraciones (unidades) se pueden expresar, obviamente existe un rango de modos, como gramos por litro, moles por litro, moles por kilogramo. Por convención, la unidad proporcional a éstas es la presión parcial en atmósferas. Esto quiere decir que en una mezcla de gases la presión de cada gas ejerce su efecto como si estuviera solo en el espacio. Ahora bien, la ecuación química anterior se puede escribir en el sentido inverso y escribirse como:



y la constante como:

$$K = \frac{(\text{H}_2) (\text{Cl}_2)}{(\text{HCl})^2}$$



y auxiliado de la ley de Dalton de la suma de las presiones parciales se puede establecer relaciones de la presión parcial a la total de la mezcla. Así por ejemplo, si la mezcla anterior está a 1000°C, el valor medido de K es 2.6×10^8 ó $10^{8.4}$. En el equilibrio a esta temperatura supongáse que la presión de cada una de las especies es de 1 atmósfera, entonces cuál sería la presión parcial del HCl. Sustituyendo da

$$K = \frac{(HCl)^2}{(1)(1)} = 10^{8.4} \quad \text{ó} \quad (HCl) = 10^{4.2} \text{ atm.}$$

ahora supongáse que la concentración de HCl es de 0.1 atm. y la de Cl_2 $10^{-5.0}$ atm. Cuál es la presión de equilibrio del H_2 ?

$$\frac{(0.1)^2}{(H_2)(10^{-5})} = 2.6 \times 10^8 \quad \text{ó} \quad (H_2) = 3.8 \times 10^{-6} \text{ atm.}$$

esto quiere decir que cualquier valor de las especies el valor de la constante permanecerá.

Una vez localizado el funcionamiento de la constante de equilibrio para gases, nos interesa su constante de equilibrio termodinámico, para reacciones más generales tales como



el cambio de energía libre, ΔF , a cualquier temperatura T, esta dada por la isoterma de reacción, para condiciones tipo (1 atm, - actividad unitaria, referida a sustancias puras), es decir,

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \left(\frac{a_c^c a_d^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

Las actividades señaladas son las de los productos al final

de la reacción y las de los reactivos al comienzo de la misma. Sin embargo, hemos visto que el criterio de equilibrio es que $\Delta F=0$ a presión y temperatura constante. De aquí, que en el equilibrio la ecuación anterior se transforma en

$$0 = \Delta F^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

y

$$\Delta F^0 = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

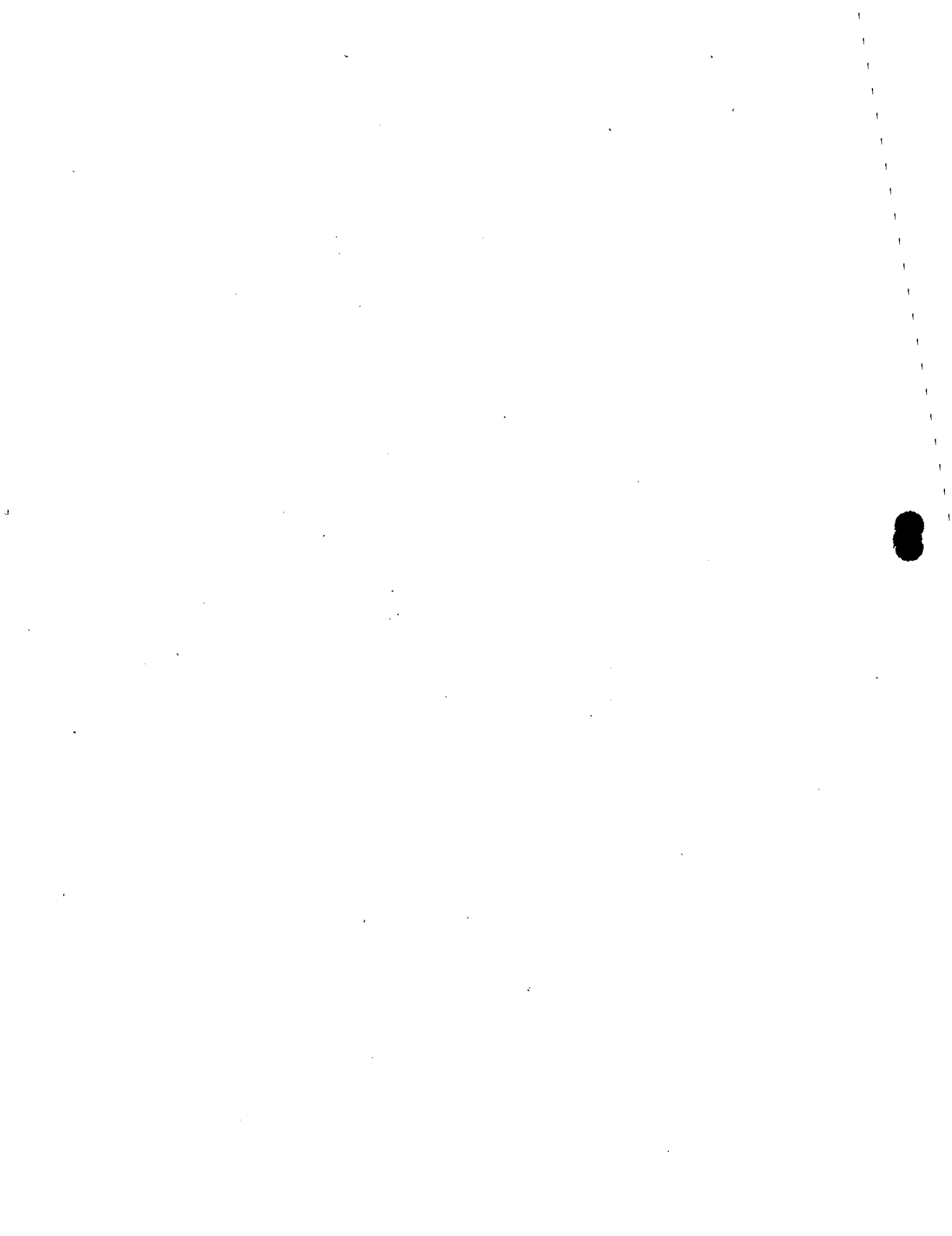
Las actividades son ahora las de los reactivos y productos en el equilibrio. Como a cierta temperatura ΔF^0 , el cambio de la energía libre en el estado tipo es una constante para una reacción dada, se sigue que la relación de actividades en la ecuación anterior debe ser también constante, es decir,

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

y la ecuación $\Delta F^0 = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$ puede escribirse así:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a$$

La ecuación anterior define a K_a , "la constante de equilibrio termodinámico" de la reacción. También nos enseña que la relación de actividades indicada de productos y reactivos en equilibrio debe ser "constante e independiente de todos los factores excepto de



la temperatura". De nuevo, la ecuación anterior relaciona directamente la constante de equilibrio termodinámico de la reacción a una temperatura dada T con el cambio de energía libre en el estado tipo para la reacción, y por esa razón permite el cálculo de K_a a partir de ΔF^0 y viceversa. Esta ecuación de gran importancia, simplifica el cálculo de la variación de energía libre, y permite la predicción de conducta de las reacciones químicas bajo diferentes condiciones sin recurrir a la experimentación directa.

Al escribir la expresión de la constante de equilibrio "las actividades o concentraciones de los productos deben colocarse siempre en el numerador y las de los reactivos en el denominador".

El intemperismo y las reacciones cerca de la superficie son parte de la interfase entre la atmósfera y la superficie de los continentes que es químicamente muy reactiva. El carbono, nitrógeno y el agua son fijados, y el oxígeno es liberado fotosintéticamente. La respiración y el desdoblamiento de la materia orgánica son el inverso de estos procesos. El agua de lluvia disuelve ciertos minerales y cataliza la oxidación y carbonatación de otros. Estas reacciones de disolución simple son procesos que simplemente involucran la solución de minerales en agua sin la desproporción o participación de otros compuestos que son relativamente raros. El cuarzo es probablemente el mineral más importante que se disuelve en este aspecto. Su solubilidad a 25°C está en la vecindad de 6 partes por millón.

Otra de las constantes de equilibrio útiles es el producto de solubilidad. Para ello llevaremos a cabo la comprobación experimental del producto de solubilidad. Ya que no es logico esperar que se acepte la expresión del producto de solubilidad como verdadera, sin que medien mayores pruebas, permítasenos examinar los resultados de un experimento planeado para medir el producto de solubilidad del bromato de plata, $AgBrO_3$. En este experimento, varias soluciones que contenian bromato y nitrato de potasio fueron saturadas con bromato de plata. La concentración total del potasio en el bromato de potasio y en el nitrato de potasio fue igual en todas las muestras pero se utilizaron diferentes cantidades relativas de bromato de plata a fin de cambiar la concentración del ion bromato sin cambiar la concentración ionica total.

Las muestras se colocaron en un termóstato a $25^{\circ}C$: y se agitáron periódicamente, de modo que, eventualmente, se alcanzó un equilibrio entre el solido y la solución. Después, por filtración se separó el sólido de la solución y se analizó en esta última el contenido de plata, por titulación con tiocianato de potasio. Los resultados de este experimentose dan en la tabla, y se muestran

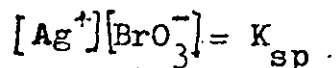
gráficamente en la fig.

DATOS DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

BrO_3^- mole/lit	Ag^+ moles/lit	$Ag^+ BrO_3^- = K_{sp}$ (moles/lit) ²
$5,00X 10^{-2}$	$1,28X 10^{-3}$	$6,40X 10^{-5}$
$3,33X 10^{-2}$	$2,02X 10^{-3}$	$6,72X 10^{-5}$
$2,27X 10^{-2}$	$2,84X 10^{-3}$	$6,45X 10^{-5}$
$1,67X 10^{-2}$	$3,85X 10^{-3}$	$6,44X 10^{-5}$
	K_{sp} prom.	$6,50X 10^{-5}$
	desv. prom.	$\pm 0,1 X 10^{-5}$

[Faint handwritten notes and a small graph or diagram are visible in the bottom left corner of the page.]

Este método de indicar gráficamente los resultados puede parecer algo peculiar pero es bastante lógico. De acuerdo con la forma general $[M^{+y}]^z [X^{-zy}] = K_{sp}$ = constante del producto de solubilidad, la expresión en una solución saturada de bromato de plata es



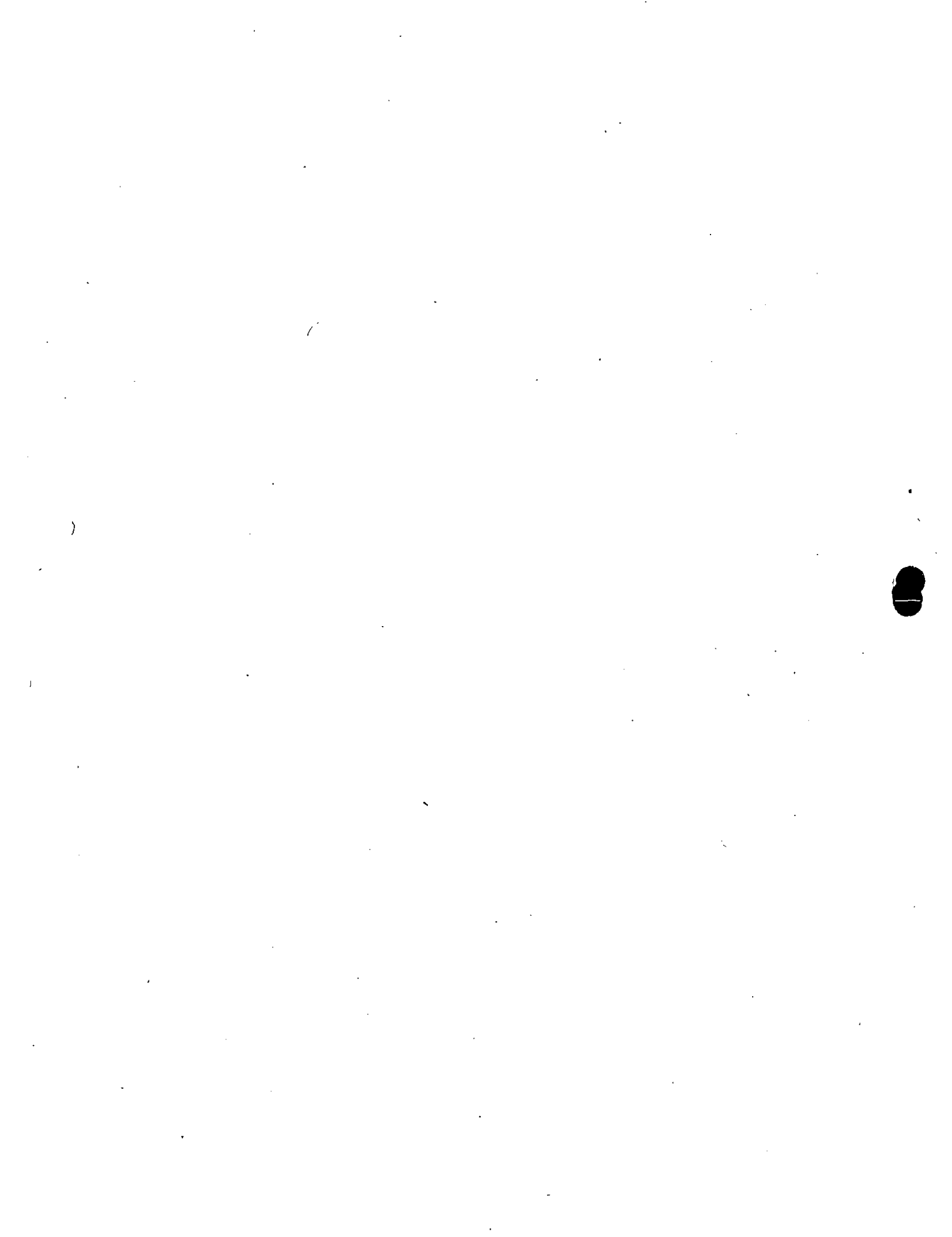
por lo cual se debe esperar que la concentración del ión plata en la solución saturada varíe en relación inversa con la concentración del ión bromato, según

$$[Ag^+] = K_{sp} \frac{1}{[BrO_3^-]}$$

Si construimos una gráfica de las concentraciones medidas del ión plata, como funciones de la inversa de las concentraciones del ión bromato, obtendremos una serie de puntos que forman una línea recta desde el origen.

Una observación respecto a la forma como se ha construido la gráfica: se verá que la dimensión de las escalas empleadas en ambos ejes difieren bastante. En la escala vertical, $[Ag^+]$ está en milimoles/litro. Esto significa que una grande de esta escala (medida), - corresponde a 1×10^{-3} moles/litro en $[Ag^+]$. En la escala horizontal, $1/[BrO_3^-]$ está en litros/mol. Esto significa que para construir la escala se ha empleado la inversa de $[BrO_3^-]$ en moles/litro. En la tabla se muestran los datos numéricos.

Se debe observar que los puntos no caen precisamente en una línea recta sino que parecen agruparse, próximos a ésta. No hicimos.



esto nosotros, porque tuvimos sólidas razones teóricas para creer que los puntos deben formar una línea recta. También se sabe que se producen muchos errores durante la pesada de las muestras, la medida de los volúmenes, el mantenimiento de una temperatura constante, la obtención de un equilibrio verdadero, la separación de los precipitados y la titulación a un punto final correcto. De modo que podemos atribuir las desviaciones de la recta a errores de orden experimental.

Finalmente de la gráfica podemos obtener el valor del producto de solubilidad. Trazamos una línea recta que une todos los puntos, y la prolongamos hasta el origen.

Según esta ecuación, la pendiente de esta línea recta es igual al producto de solubilidad K_{sp} .

Dentro de las constantes de ionización para equilibrios ácido-base tenemos la carbonatación en el intemperismo de las rocas carbonato, que actualmente ya es bien comprendido. La química de las constantes de equilibrio de carbonato es discutido por Garrels and Christ (1965), Berner (1971) y Stumm and Morgan (1970), en las aplicaciones a procesos geológicos a temperaturas de la superficie de la tierra.

La concentración, m_{CO_2} , del CO_2 disuelto en el agua de lluvia es proporcional a P_{CO_2} , la presión parcial del CO_2 en la atmósfera para todos los valores geológicamente razonables;

$$m_{CO_2} = BP_{CO_2}$$

El valor de B decrece con el aumento de la temperatura hasta 175 °C. Aunque el CO₂ disuelto en el agua es ampliamente no-hidratado, el símbolo m_{H₂CO₃} se conserva para expresar la suma de la concentración del CO₂ hidratado y el no-hidratado en solución.

La primera constante de ionización del ácido carbónico, K₁,

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}}$$

y la segunda constante de ionización, K₂,

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}}$$

ambas aumentan ligeramente con la temperatura de 0-50 °C.

En soluciones saturadas con respecto a la calcita, el producto de la actividad del calcio y el carbonato es igual a K_C, el producto de solubilidad de la calcita.

$$K_C = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$$

En solución saturada con respecto a la dolomita estequiometria

ca

$$K_D = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Mg^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}^2$$

donde K_D es el producto de solubilidad de la dolomita.

Si el agua de lluvia cae en una depresión en pura piedra caliza y llega a saturarse con respecto a la calcita, las relaciones algebraicas anteriores serán satisfechas. Por lo tanto, la condición de neutralidad eléctrica de la solución demanda que

$$2m_{Ca^{2+}} + m_{H^+} = m_{HCO_3^-} + m_{OH^-}$$

Aún a las presiones de CO₂ establecidas, bajará la presión parcial del CO₂ en la atmósfera, la ecuación de neutralidad eléctrica puede ser simplificada sin serios errores a la exactitud, se puede despreciar m_{H⁺}, m_{CO₃²⁻} y m_{OH⁻}, así que:

$$2m_{Ca^{2+}} = m_{HCO_3^-}$$

Si la ecuación de la constante de ionización K₁ es dividida por la constante de ionización K₂, y las actividades son cambiadas por las concentraciones (Esto es permitido para las especies ya que su coeficiente de actividad en estas soluciones es cercano a la unidad

BP_{CO₂} es sustituido por m_{H₂CO₃}, 2m_{Ca²⁺} por m_{HCO₃⁻} y K_C/m_{Ca²⁺} por m_{CO₃²⁻}

entonces se tiene que:

$$m_{Ca^{2+}}^3 = \frac{K_1 K_B}{4K_2} P_{CO_2}$$

A 25 °C y para el valor de presión atmosférica P_{CO₂} (10^{-3.5} atm) m_{Ca²⁺}³ es por lo tanto:

$$m_{Ca^{2+}}^3 = \frac{10^{-6.35} \cdot 10^{-8.40} \cdot 10^{-1.46}}{10^{0.60} \cdot 10^{-10.33}} = 10^{-3.50}$$

$$= 10^{-9.98} (\text{mol/Kg})^3$$

$$m_{Ca^{2+}} = 10^{-3.33} \text{ mol/kg} = 19 \text{ mg/kg}$$

$$m_{HCO_3^-} = 2 \times 10^{-3.33} \text{ mol/kg} = 57 \text{ mg/kg}$$

y

LEY DE ACCION DE MASAS

Las aguas naturales y las aguas residuales adquieren sus características químicas, ya sea dentro del ciclo hidrológico, o bien durante el uso doméstico e Industrial.

La precipitación es esencialmente lo opuesto de la disolución por lo tanto, se comprende la precipitación, como que la solución se puede basar frecuentemente en la ley de acción de masas y en las constantes de equilibrio disponibles.

En 1864, Cato Guldberg y Peter Waage determinaron que, a temperatura constante, la velocidad de una reacción homogénea es, generalmente, proporcional a una potencia de las concentraciones de los reactivos. Las concentraciones se expresan en moles de reactivo por litro de la fase homogénea. Esta generalización denominada "ley de acción de masas" enuncia simplemente que para la reacción general

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

la velocidad de formación de C ó D, o la velocidad de desaparición de A ó B, es proporcional a las potencias de las concentraciones de A y B,

$$\text{velocidad} \propto [A]^x [B]^y$$

en donde \propto denota proporcionalidad, por lo que

$$\text{velocidad} = k [A]^x [B]^y$$

el valor numérico debe determinarse experimentalmente. No pueden deducirse ni de la reacción total, ni de principios o hipótesis y no son necesariamente iguales a a y b. A la constante de propo

rcionalidad k se le llama "constante de velocidad específica" de la reacción. Las unidades de k dependen de las unidades usadas para los términos de concentración y de las unidades de tiempo. La ecuación de velocidad puede expresarse también en término de los símbolos

$$-\frac{dA}{dt}, -\frac{dB}{dt}, +\frac{dC}{dt}, +\frac{dD}{dt}$$

en donde $-dA/dt$ y $-dB/dt$, denotan respectivamente la disminución de concentración de A y B por unidad de tiempo; dC/dt y dD/dt denotan el aumento de la concentración de C y D por unidad de tiempo. El signo de adición está siempre asociado con un producto de la reacción, pues su concentración aumenta, y el signo de sustracción está siempre asociado con un reactivo, pues su concentración disminuye. sin embargo, al usar estos símbolos, debe indicarse los números relativos de moles de reactivo y producto. Siendo la ley de acción de masas un medio para estimar la concentración activa participativa de las masas de reactivos y productos que se encuentren disueltos ó precipitados en los cuerpos de aguas naturales, como en las aguas superficiales: ríos, lagunas, lagos, mares, océanos y aguas subterráneas que estén en equilibrio dinámico (metaestable).

Las fuerzas que causan la vaporización de un líquido son derivadas de la energía cinética de traslación de sus moléculas. Un aumento en la energía cinética de su traslación molecular debería aumentar la velocidad de vaporización y por lo tanto la presión de vapor. Se ha mencionado que la energía cinética de traslación es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Sobre la base de esta teoría, un aumento en la temperatura debería causar un aumento en la velocidad de vaporización y un mayor equilibrio en la presión de vapor. Esto se ha hallado que sea universalmente el caso descrito. Debe ser recordado que ésta es la temperatura de la superficie del líquido que es efectiva en la determinación de la velocidad de vaporización y la presión de vapor.

Una relación termodinámica exacta entre la presión de vapor y la temperatura es desarrollada como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_g - V_l)}$$

donde p = presión de vapor

T = temperatura absoluta

ΔH = calor de vaporización a la temperatura T

V_g = volumen del gas

V_l = volumen del líquido

La relación algebraica anterior es la ecuación de Clapeyron. Es rigurosa, y es aplicada a cualquier equilibrio de vaporización. Otro aspecto es cuando tenemos una fase pura ó sustancia pura en una sola fase, la variación de la energía libre viene dada por la ecuación : $dF = -SdT + VdP$. Considerando una situación más interesante como la transición de una sustancia pura de una fase a otra. Por ejemplo el paso de una forma cristalina a otra, el cambio de solido a líquido, la sublimación de un sólido y la vaporización de un líquido. Todos estos cambios se representan por

$$\Delta F = F_2 - F_1$$

donde F_2 y F_1 son las energías libres molares de la sustancia pura en los estados final e inicial.

Todas estas transformaciones estarán en equilibrio a presión y temperatura constantes. Cuando la energía libre molar de la sustancia sea igual en ambas fases. Entonces:

$$F_2 = F_1 \quad \text{y} \quad -S_2 dT + V_2 dP = -S_1 dT + V_1 dP$$

$$(V_2 - V_1) dP = (S_2 - S_1) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Si el volumen del líquido es despreciable y la aplicabilidad de la ley de los gases ideales se aplica, la relación anterior se convierte en la ecuación de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R T^2} dT$$

Como una medida de ejemplo para el uso de la ecuación de Clapeyron para el caso de fenómenos de polimorfismo entre los minerales cuarzo-coesita en el campo de estabilidad del SiO₂.

El estado más estable dentro del campo de estabilidad del SiO₂ se da por la función de Gibbs cuyo valor más bajo se da por la ecuación $dG = VdP - SdT$; y el estado de cambio de la energía libre con respecto a la presión a temperatura constante es $(\frac{dG}{dP})_T = V$ Y de la misma manera cuando existe un cambio en la función de Gibbs con respecto a la temperatura a presión constante es $(\frac{dG}{dT})_P = -S$

La pendiente de los límites de fase en la figura puede ser expresado en términos del volumen y la entropía como

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S}{V}$$

para los datos:

volumen molar del cuarzo= 22.69 cc

volumen molar de la coesita= 20.64 cc

entropía del cuarzo= 9.88 cal/mol^oK

entropía de la coesita= 9.30 cal/mol^oK

Por ejemplo, La pendiente del límite cuarzo-coesita y puede ser calculado como sigue:

$$S_c - S_{co} = \frac{0.58 \text{ cal/mol.grd}}{2.05 \text{ cm}^3/\text{mol}} = \frac{0.58 \text{ cal}}{2.05 \text{ grd-cm}^3} \times 0.04184 \text{ kbar/grd} = 0.0117 \text{ kbar/grd.}$$

DIAGRAMA DE PREDOMINANCIA DE ESPECIES QUIMICAS EN SOLUCION

Los diagramas de Eh - pH de los medios ambientes naturales son indicativos de los rangos de valores de Eh con respecto al pH de las especies iónicas en solución, para medios oxidantes y reductores.

También se utilizan los diagramas logarítmicos de concentración con respecto al pH para indicar las concentraciones específicas de los iones en cuestión para un sistema dado.

Otro sistema de diagrama es el de distribución de especies químicas en solución que estén en equilibrio.

Referente a los diagramas de Eh-pH, nosotros podemos calcular teóricamente los límites superior e inferior del Eh en la naturaleza el límite superior oxidante del Eh está definido por la reacción $2 H_2O = O_2(g) + 4 H^+ + 4e^-$, $E^0 = + 1.23 V$.

Ya que no existe un material oxidante fuerte que exista en la naturaleza que pueda oxidar a el agua para producir oxígeno. De esta manera nosotros podemos llamar al potencial natural para esta reacción

$Eh = 1.23 + \frac{0.059}{4} \log H^+ 4 P_{O_2}$

la presión parcial del oxígeno en la atmósfera es de 0.2 atm. por lo tanto

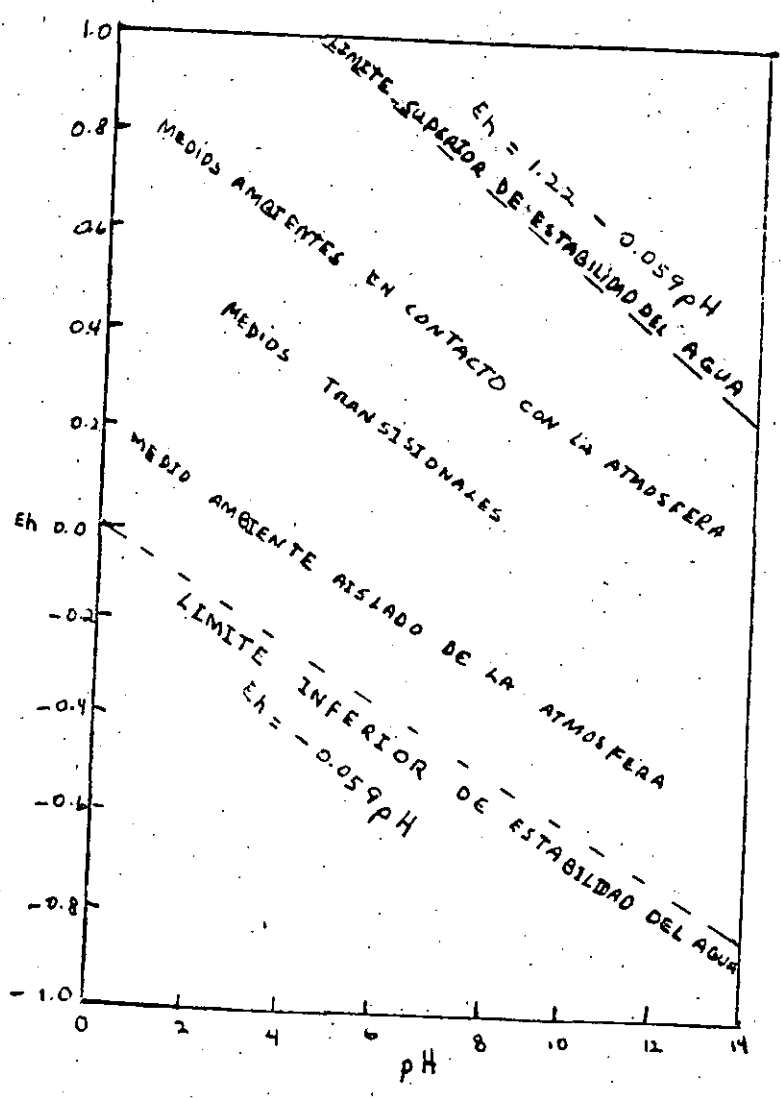
$Eh = 1.23 - 0.059 pH + 0.015 \log (0.2)$

de lo anterior obtendremos la siguiente ecuación que relaciona a el Eh con el pH: $Eh = 1.22 - 0.059 pH$

que es la ecuación del límite superior del diagrama

El límite inferior de Eh esta definido por la reacción de hemicelda $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ $E^0 = 0.00 V$

figura que representa la caracterización de los medios ambientes naturales mediante el potencial redox (Eh) y el pH.



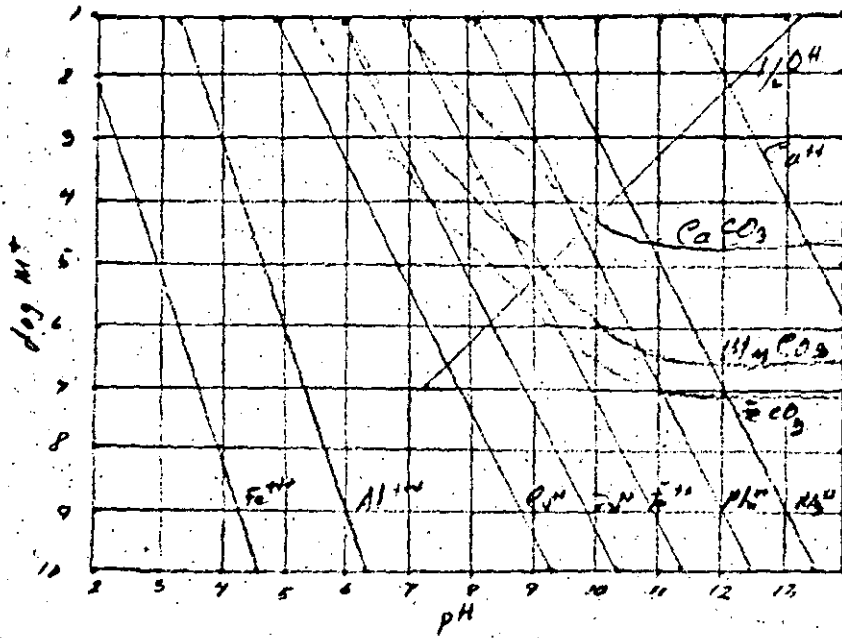


figura que representa el diagrama logarítmico de concentración para las solubilidades de los hidróxidos y carbonatos.

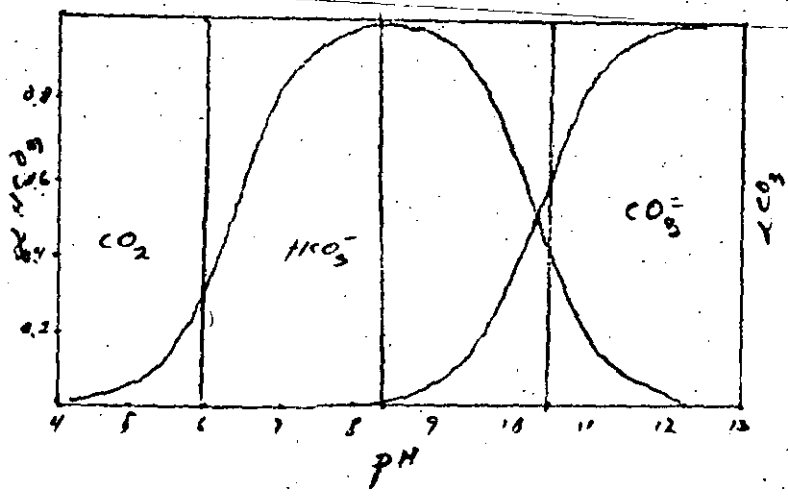


figura que representa el diagrama de distribución para el equilibrio ácido-base para el sistema H_2CO_3 .

INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA

REACCIONES QUIMICAS
CALOR DE REACCION
DIRECCION DE LAS REACCIONES
EJEMPLOS GEOQUIMICOS
CREDITOS BIBLIOGRAFICOS:

JAIME DURAZO
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM.

CURSO DE SUPERACIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN DE
INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA
TIERRA
FACULTAD DE INGENIERÍA
U.N.A.M.

MÉXICO, D.F.: 14 AL 18 DE MAYO DE
1984.

Ved como son las entrañas de la tierra; he aquí las capas y las vetas de distintas materias originadas en las profundidades por la naturaleza. Que adviertan su variada disposición, color y peso y empleen en el razonamiento el consejo de las Matemáticas, de la Química y, en general, de la Física.

M. Lomonósov 1763

citado por A.E. Fersman. Geoquímica Recreativa. Mir, Moscú 1973 p 312

El tema por desarrollar está relacionado con lo siguiente:

1. ¿Cuál es el efecto térmico de una determinada reacción química?;
2. ¿En qué dirección ocurrirá la reacción?

La segunda pregunta es uno de los objetivos más importantes de la Geoquímica: Predecir lo que sucederá cuando una sustancia se mezcla con otra. Esto se contesta con ayuda de los dos primeros principios de la termodinámica.

OBSERVACIONES SOBRE ALGUNOS PARAMETROS TERMODINAMICOS

Quisiera de inicio, hacer algunas observaciones generales sobre los parámetros termodinámicos de que vamos a hacer uso en esta sección. Los que dividiré en tres categorías:

1. *Parámetros medibles directamente* cuando el sistema está en equilibrio

P: presión, medible con un barómetro

V: Volumen, medible con una regla

T: Temperatura, medible con un termómetro

2. *Parámetros medibles cuando el sistema ha efectuado algún proceso* (que supondremos muy pequeño)

δW : trabajo mecánico, medible por los desplazamientos que se producen en los alrededores del sistema.

δQ : Calor, medible con un calorímetro.

C_p : $[(\delta Q / T)_p = \text{const}]$: capacidad calorífica a presión constante (o cantidad de calor necesaria para elevar el sistema 1°C).

Medible con calorímetros y termómetros.

3. *Parámetros abstractos*. Estos tienen una naturaleza singular. Nos interesan los siguientes:

E: energía interna

S: entropía

H (= E + PV): entalpía

G (= H - TS): energía libre

En los parámetros abstractos no es posible hablar de un aparato que los mida directamente en el sistema (como en el caso 1), no hay nada como un entropiómetro, por ejemplo. Sin embargo cuantifican propiedades del sistema y no de transformaciones (como en el caso 2). Su significado físico lo adquieren de los principios de la termodinámica. Veamos:

Supongamos que un sistema pasa de un estado inicial de equilibrio P_i, V_i, T_i, \dots a otro estado final de equilibrio P_f, V_f, T_f, \dots . La multitud de procesos que puedan concebirse que llevan al sistema de un estado a otro, pueden ser inducidos exteriormente o pueden ser espontáneos. Como resultado de ellos, el sistema produce al final un efecto mecánico δW y un efecto térmico δQ en sus alrededores.

En general, para todos los procesos concebibles, absolutamente todos, sean espontáneos o inducidos entre esos dos estados, los efectos producidos tendrán una restricción:

$$\delta Q^{(1)} + \delta W^{(1)} = \delta Q^{(2)} + \delta W^{(2)} = \dots = \text{invariante (1) de todos los procesos.}$$

Esto es el primer principio de la termodinámica. En general, $\delta W = P_{\text{ext}} + dvV$. Si de todos los procesos concebibles escogemos aquellos que suceden *reversiblemente* esto es, la presión y la temperatura del sistema son iguales a la presión y la temperatura externa, (los numeramos con romanos), encontramos una segunda invariante

$$\frac{\delta Q^{(I)}}{T^{(I)}} = \frac{\delta Q^{(II)}}{T^{(II)}} = \dots = \text{invariable (2) de procesos reversibles.}$$

Esto es un corolario del segundo principio de la termodinámica.

Así pues, llamando a estas invariantes como

$$E_f = E_i + \text{invariante (1)} \quad \text{todo proceso}$$

$$S_f = S_i + \text{invariante (2)} \quad \text{todo proceso reversible}$$

Concluimos que si conocemos E_i y S_i , que llamamos respectivamente *energía interna* y *entropía* del sistema en el estado inicial, podemos conocer unívocamente E_f y S_f que llamaremos respectivamente *energía interna* y *entropía* del sistema en el estado final sin referencia al proceso solo a los estados inicial y final del sistema, y por lo tanto, propiedades de los propios estados y no del proceso particular. En esto se parecen los parámetros abstractos a los parámetros directos del caso 1.

Con estos razonamientos podemos ahora justificar que a cualquier estado podemos asociarle una E y una S (y por lo tanto también H y G) si conocemos un estado, que llamaremos estado estándar, ya que su valor será determinado operacionalmente con cualquier proceso reversible.

Problema 1. Suponga un proceso reversible. Utilizando $E_f = E_i + dE$ y $S_f = S_i + dS$, mostrar que

$$dE = \delta Q - PdV$$

$$TdS = \delta Q$$

Problema 2. Mostrar que los procesos reversibles estaría gobernados por la siguiente relación

$$TdS = dE + PdV$$

A esta relación, que relaciona dos principios de la termodinámica, se le suele llamar la *identidad termodinámica*.

Problema 3. ¿Por qué en cualquier proceso cíclico reversible se tiene que $\oint dE = 0$, $\oint dS = 0$?

Problema 4. Mostrar que en procesos reversibles

$$dH = TdS + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Problema 5. Mostrar que en cualquier proceso reversible *isocórico* (ésto es, a presión constante) el cambio de entalpía es igual al calor involucrado en el proceso.

Problema 6. Mostrar que

$$C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P$$

Los resultados de los dos problemas anteriores, deberían servir como una guía operacional al significado de la entalpía y la entropía en términos de parámetros medibles en el laboratorio.

Problema 7. Un sistema que no cambia su energía interna y que no produce efectos mecánicos en sus alrededores es un *sistema aislado* (totalmente de sus alrededores). Mostrar que los procesos reversibles que son posibles en un sistema aislado son aquellos que no cambian la entropía del sistema.

Problema 8. Es fácil imaginarse procesos que sucedan a temperatura y presión constantes: en un laboratorio, la presión atmosférica y la temperatura ambiente. Mostrar que en estas condiciones, todo proceso reversible no cambia la energía libre del sistema.

EQUILIBRIO

Recordamos nuevamente que a cada estado corresponde una serie de variables que a su vez la definen (P,V,T,E,S,H,G). Esto no sucede con el calor y el trabajo que tienen sentido solamente referidas a un determinado proceso. Por tanto, cuando pasamos de un estado inicial a otro final, con tal de que estos estados sean de equilibrio, podemos evaluar unívocamente sus cambios (dP , dV , dT , dE , dS , dA , dG) y olvidarnos de los procesos que tomarán parte ya sea que hayan o no sido reversibles.

Los procesos en general, por supuesto, no son sólo los reversibles: Decíamos, hay algunos provocados por la acción de el exterior sobre el sistema y otros que se suceden espontáneamente o por ejemplo, es espontáneo que un cuerpo se caliente si la temperatura exterior es superior a su propia temperatura. En cambio un cuerpo en las mismas condiciones con el exterior puede enfriarse, pero este proceso sólo se llevará a cabo si el exterior proporciona el modo de hacerlo (por ejemplo, con un refrigerador). Si no, no es posible, es decir, el proceso no es espontáneo.

Todos los procesos espontáneos, sin embargo tienen algo en común, evaluado por el segundo principio de la termodinámica que nos dice que

$$dS > \delta Q / T_{ext}$$

o, equivalentemente

$$T_{ext} dS = \delta Q + A \quad A \geq 0$$

Un ejemplo típico es la expansión libre de un gas con paredes térmicas aislantes. Este proceso, que sucede espontáneamente $\delta Q = 0$ pero $dS > 0$. Aquí, A es siempre un parámetro no negativo. La igualdad $A = 0$ vale sólo en el caso límite, en que el proceso es reversible. Allí tendremos $T_{ext} = T_{sistema}$ y $P_{ext} = P_{sistema}$ y $\delta Q = T_{sis} dS$.

Pero, en general, $\delta Q = T_{ext} dS - A$, con lo que

$$T_{ext} dS = dE + P_{ext} dV + A$$

o equivalentemente.

$$T_{ext} dS > dE + P_{ext} dV$$

A esta relación se le llama la *desigualdad de Clausius* y vale, por supuesto, para todos los procesos espontáneos.

Problema 9. ¿Cuándo la desigualdad de *Clausius* se convierte en la identidad termodinámica? ¿Por qué?

Problema 10. Mostrar que en procesos espontáneos

$$dH < T_{ext} dS + V dP_{ext}$$

Problema 11. Mostrar que en procesos espontáneos

$$dG < - S dT_{ext} + V dP_{ext}$$

Estamos ahora en condiciones de discutir dos corolarios equivalentes del segundo principio:

Corolario 1: En un sistema aislado, la entropía del sistema en un proceso espontáneo no puede decrecer. (Allí $dE + P_{ext} dV = 0$ y $T_{ext} dS > 0$).

Corolario 2: Un sistema donde la temperatura y la presión externa no varían, la energía libre del sistema decrece en todos los procesos espontáneos. (Allí $dT_{ext} = 0$ y $dP_{ext} = 0$ " $dG < 0$)

¿Hasta qué punto puede crecer la entropía o decrecer la energía libre de un proceso espontáneo?. Un proceso sucede espontáneamente hasta que su temperatura y su presión se igualen con los de sus alrededores. Cuando esto sucede se llega al *equilibrio* y los únicos procesos que se pueden dar son los reversibles. Así tendremos dos criterios necesarios para evaluar el equilibrio:

1. Para un sistema aislado $S_A > S_B$ significa que espontáneamente evolucionarán en la dirección $A \rightarrow B$. Por otra parte, si $S_A < S_B$ significará, de igual modo, que la dirección espontánea del proceso será de $B \rightarrow A$. La condición $S_A = S_B$ significa equilibrio.

2. Para un sistema con condiciones externas de Temperatura y Presión constantes, $G_A > G_B$ significa que el proceso espontáneamente evolucionará en la dirección $A \rightarrow B$. Por el contrario $G_B > G_A$ significa que en estas condiciones el proceso inverso $B \rightarrow A$ será el espontáneo. La condición $G_A = G_B$ significa equilibrio.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS REACTIVOS

En los sistemas reactivos necesitamos incluir la composición del sistema para determinar su estado ya que las reacciones cambian estas composiciones. Consecuentemente, por ejemplo, la entropía de un sistema reactivo debería expresarse como $S(E, V, N_1, N_2, \dots)$ y su variación se generaliza a la expresión.

$$dS = dE + P dV - \sum_i \mu_i dN_i$$

donde las μ_i son los potenciales químicos de las especies.

Podemos ahora comparar con lo que ya se había encontrado.

$$dS = dE + P dV + A \quad ; \quad A \geq 0$$

Esto nos dice que:

$$\sum_i \mu_i dN_i \leq 0$$

y nos da un criterio para conocer la dirección espontánea de las reacciones y también, la igualdad a cero, del equilibrio, si conocemos los potenciales químicos.

REACCIONES QUIMICAS

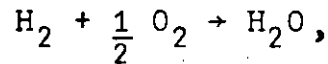
El propósito ahora es tratar los sistemas químicamente reactivos dentro del contexto termodinámico en una forma menos abstracta. Para esto, vamos a hacer uso de un ejemplo conocido: la producción de agua a partir de sus elementos.

Sistema: Una mezcla de, digamos, 1 mol de gas hidrógeno molecular (H_2), $\frac{1}{2}$ mol de gas oxígeno molecular, 0 mole de vapor de agua. El sistema está encerrado en un pistón, su presión es 1 atm y su temperatura es $110^\circ C$.

Exterior: Un baño térmico a temperatura de $110^\circ C$ y presión 1 atmósfera.

Problema 1. Supóngase que los gases se comportan como gases ideales. Muestre que, en las condiciones descritas, ocuparan un volumen de aproximadamente 47.16 litros.

Como se sabe, con una pequeña chispa se provocará una reacción química cuyo resultado será la producción de agua



y el desprendimiento de calor. Fijamos el énvolo para que no varíe su volumen; provocamos entonces la explosión. A continuación dejemos que el sistema se enfríe a la temperatura del baño ($110^\circ C$)

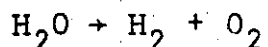
y liberamos el émbolo para que se equilibre también a la presión externa (1atm). Se ^habr^há producido entonces vapor de agua. Esta reacción se sabe (casi) total, es decir (casi) todos los reactivos habrán sido utilizados para producir agua. Esta situación final la podemos esquematizar así.

Estado	P	T	V	E	H	G	N _{H₂}	N _{O₂}	N _{H₂O}
inicial	1	110	47.16	E°	H°	G°	1	1/2	0
final	1	110	31.44	E ^f	H ^f	G ^f	0	0	1
cambio	0	0	15.72	AE	AH	AG	-1	-1/2	+1

Problema 2. Corroborar que 15.72 l es aproximadamente el volumen final del pistón.

En este ejemplo debe notarse que para describir al sistema es necesario incluir la composición, ya que su variación se relaciona directamente con el proceso. Se hace notar también el hecho de que el sistema estaba inicialmente (y también al final) a la misma temperatura y presión que sus alrededores y de todas maneras se produce un proceso (la explosión).

En general todo sistema reactivo, al proceder al equilibrio por medio de reacciones químicas, provoca un efecto térmico en sus alrededores. Si la reacción desprende calor se denomina *exotérmica*. Por el contrario, si absorbe calor se denomina *endotérmica*. Para el ejemplo anterior, su reacción inversa



deberá ser, de acuerdo a la conservación de la energía, endotérmica y habría que proporcionarle calor, igual al que liberó en el proceso contrario, mas un cierto trabajo de expansión

CALOR DE REACCION

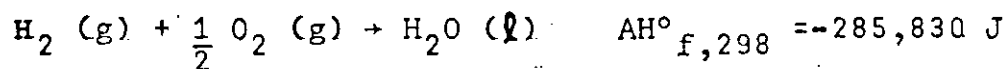
Los efectos térmicos de las reacciones químicas dependen, en general, de las condiciones en que estas ocurren. El experimento de la formación de agua a presión atmosférica y temperatura 110°C. Tiene un efecto térmico distinto a aquel que tendría, si esta misma reacción hubiera ocurrido a la misma presión pero a temperatura ambiente. En este caso, el resultado final hubiera sido agua líquida (y un volumen de sólo 18 cc).

Como es natural, es mas fácil hacer experimento a temperatura cercana a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. Por este motivo es mas frecuente encontrar en la literatura los resultados de experimentos hechos a *condiciones ambientales estandard*, lo que quiere decir a:

1 atmósfera estandard (= 101 325 paseals)

temperatura estandard = 25°C = 298.15K

Volviendo a la reacción de formación del agua, ahora a condiciones estandard, tendríamos que el calor generado en esas condiciones será 68,315 calorías ó (lo que es lo mismo) 285, 830 joules. Todos estos hechos se reportan en la siguiente forma.



("o" significa presión estandard, f significa formación, 298 significa 298.15K)

Podemos ahora generalizar. Cualquier compuesto químico, por supuesto, está formado por sus elementos. Por ejemplo



Este tipo de reacciones (efectuadas en condiciones más o menos equivalente al ejemplo tratado) se les llama *reacciones de formación*. El consecuente *calor de formación* se expresa como $-\Delta H^\circ_{f,298}$. Así, las reacciones exotérmicas se reportan con ΔH negativo y viceversa, las endotérmicas con ΔH positivo.

En los ejemplos señalados se hace explícito el estado de agregación de las sustancias en la reacción: (s), (l), (g), sólido, líquido y gaseoso respectivamente. Esto es importante, ya que el calor de reacción depende de eso. A esto debe agregarse que, por convención, cuando se trata de reacciones de formación los estados de las sustancias son aquellos más estables a condiciones estandard. Hay otros detalles que no mencionaremos.

Todas estas reacciones se producen a presión constante 1 atmósfera. Como se sabe del primer principio de la termodinámica, el calor producido en estas condiciones es igual al cambio de entalpía del sistema. Así, el cambio de entalpía en, digamos, la formación de $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$, es decir en la reacción $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{S} (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{g})$, es

$$\Delta H^{\circ}_{f,298} = H^{\circ}_{298} (\text{H}_2\text{S (g)}) - H^{\circ}_{298} (\text{H}_2(\text{g})) - H^{\circ}_{298} (\text{S (s)})$$

En esta reacción como, dicho sea de paso, en todo proceso termodinámico, lo que se tiene significado es el cambio de las propiedades. Esto nos justifica el hecho de que podemos escoger valores arbitrarios para algunos estados. Así pues, es convención escoger la entalpías de los elementos como igual a cero en su estado mas estable y la entalpía de los compuestos como el negativo de su calor de formación:

$$\Delta H^{\circ}_{f,298} = H^{\circ}_{298} (\text{H}_2\text{S (g)}) - 0 - 0$$

=-calor de formación = -20,627 J

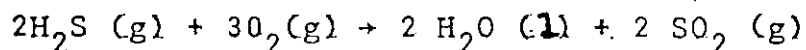
Los calores de formación han sido medidos en muchas sustancias y se encuentran ampliamente reportados en la literatura. Para compuestos de interés en ciencias de la tierra, hemos utilizado la siguiente referencia:

Thermodynamic Properties of Minerals and
Related substances at 298.15K and 1 Bar
(10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures
R.A. Robie, B.S. Hemingway, J.R. Fisher
U.S. geological Survey Bulletin 1452 (1979), 456pp.

El cambio de una función termodinámica no depende del proceso a que haya sido sujeto el sistema. Específicamente, el cambio de entalpía en las reacciones de formación no depende de como esta se haya efectuado, a condición de que los estados inicial y

final hayan sido las condiciones estandard. Esto es fundamental y muy útil para calcular calores de reacción.

Ejemplo 3. La siguiente reacción procede a condiciones estandard:



¿Cual es el calor que se genera?

El cambio de entalpía de la reacción será

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} \text{ (reacción)} &= 2 \Delta H^\circ_{298} \text{ (H}_2\text{O (e))} + 2 \Delta H^\circ_{298} \text{ (SO}_2\text{(g))} - \\ &- 2 \Delta H^\circ_{298} \text{ (H}_2\text{S (g))} - 3 \Delta H^\circ_{298} \text{ (O}_2\text{(g))} \end{aligned}$$

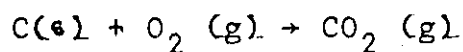
Como ya sabemos:

$$\begin{aligned} &= 2 \Delta H^\circ_{f,298} \text{ (H}_2\text{O (e))} + 2 \Delta H^\circ_{f,298} \text{ (SO}_2\text{(g))} \\ &- 2 \Delta H^\circ_{f,298} \text{ (H}_2\text{S(g))} - 3 \Delta H^\circ_{f,298} \text{ (O}_2\text{(g))} \\ &= 2 \times (-20,627) - 3 \times 0 = -1,124,026 \text{ J} \end{aligned}$$

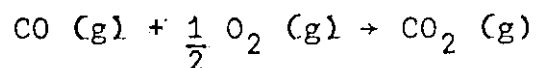
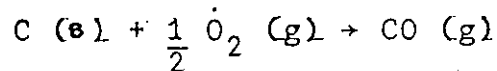
Por lo visto, esta reacción es exotermica. Su calor de reacción es 1,124,026 J.

Ejemplo 4. El CO_2 se puede obtener a partir de carbono sólido y oxígeno molecular gaseoso. Hay dos formas por combustión (¡Hay muchos más):

1. Reacción directa:



2. (Reacción en etapas):



Si se calculan las entalpías, se obtendrá que

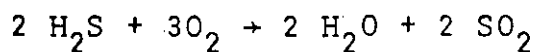
$$AH(C, O_2 \rightarrow CO_2) = AH(C; O \rightarrow CO) + AH(CO, O \rightarrow CO_2)$$

Problema 5. Demostrar la *Ley de Hess*: Si de las sustancias iniciales dados se pueden obtener por diferentes métodos los productos finales prefijados, entonces, independientemente del tipo de reacciones intermedias, el efecto térmico total será el mismo.

DIRECCION DE LAS REACCIONES

Vamos a considerar como sistema termodinámico a una mezcla de sustancias reactivas encerradas en un pistón. Este pistón a su vez se encuentra en un baño térmico de temperatura T_{ext} y P_{ext} (el laboratorio a condiciones ambientales). Este es un sistema reactivo cerrado en la terminología precedente.

Para tener algo concreto en mente supongamos al sistema como nuestra conocida mezcla reactiva de H_2S , O_2 , H_2O y SO_2 :



Sean N_{H_2S} , N_{O_2} Las cantidades respectivas de *ingredientes* y N_{H_2O} , N_{SO_2} las cantidades respectivas de *productos*. Concentremonos en el proceso de reacción dentro del pistón:

1. A medida que la reacción avanza, la cantidad de productos aumenta a costa de la disminución de los ingredientes; cada reacción unitaria requiere 2 moles de H_2S y 3 moles de O_2 para producir 2 moles de H_2O y 2 moles de SO_2 . Por esto el *avance de la reacción* se cuantifica así:

Disminución de Ingredientes

$$N_{H_2S} = N^{\circ}_{H_2S} - 2\xi$$

$$N_{O_2} = N^{\circ}_{O_2} - 3\xi$$

Aumento de Productos

$$N_{H_2O} = N^{\circ}_{H_2O} + 2\xi$$

$$N_{SO_2} = N^{\circ}_{SO_2} + 2\xi$$

2. Finalmente, se alcanza un estado tal que las cantidades de ingredientes y productos ya no varían, El sistema alcanza el *equilibrio químico*. La reacción ha sido el proceso por el cual el sistema paso de su estado inicial-de desequilibrio, al estado final-de equilibrio.

Debe tenerse en cuenta que en el estado de equilibrio no se consumen todos los ingredientes. Siempre queda una cierta cantidad de ellos (a veces muy pequeña). Este es un hecho.

La condición de equilibrio para este tipo de sistemas ya fué cuantificado por la eq $\sum_i \mu_i dN_i = 0$ Especificamente, para nuestro sistema, esta será

$$2 \mu_{\text{H}_2\text{S}} dN_{\text{H}_2\text{S}} + 3 \mu_{\text{O}_2} dN_{\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}} dN_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \mu_{\text{SO}_2} dN_{\text{SO}_2} = 0 \quad (1)$$

Las dN son deducidas de las relaciones de avance (20)

$$dN_{\text{H}_2\text{S}} = -2 d\xi$$

$$dN_{\text{H}_2\text{O}} = +2 d\xi$$

$$dN_{\text{O}_2} = -3 d\xi$$

$$dN_{\text{SO}_2} = +2 d\xi$$

Con esto, la eq (21) se transforma en

$$(-2 \mu_{\text{H}_2\text{S}} - 3 \mu_{\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \mu_{\text{SO}_2}) d\xi = 0 \quad (2)$$

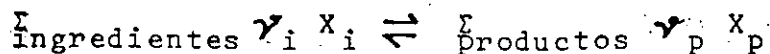
Esta expresión se anula así:

$$(1) \quad d\xi = 0$$

$$(2) \quad 2 \mu_{\text{H}_2\text{S}} + 3 \mu_{\text{O}_2} = 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \mu_{\text{SO}_2}$$

Lo primero corresponde a una "reacción congelada", es decir a un sistema no reactivo. La segunda posibilidad corresponde entonces a la condición de equilibrio de nuestra reacción.

La generalización es directa. Todo sistema reactivo cerrado, cuya reacción se expresa como



alcanza en equilibrio, a condiciones P , T constantes, cuando sus potenciales químicos se relacionan de acuerdo a

$$\sum \text{Ingredientes } \nu_i \mu_i = \sum \text{Productos } \nu_p \mu_p$$

Si estas condiciones no se cumplen, obviamente el sistema no está en equilibrio y procederá a reaccionar. La dirección de la reacción la dará la ecuación (18) que en términos de ingredientes y productos resultará

$$-\sum \text{Ingredientes } \nu_i \mu_i + \sum \text{Productos } \nu_p \mu_p < 0$$

Lo interesante aquí es que los potenciales químicos a condiciones standard están tabulados para muchas sustancias. Por ejemplo, en la referencia citada. Su medición se hace en experimentos similares a las reacciones de formación. Allí los potenciales químicos los llaman *energías libres de formación* y las simbolizan por $\Delta G^\circ_{f,298}$. De esta forma, si tenemos una reacción química, podemos, a priori, saber si estará o no en equilibrio (a condiciones standard).

Ejemplo 6. Cerciorese cual es la dirección de la reacción 19, a condiciones standard.

De la referencia citada tomamos los siguientes datos:

	$AG^{\circ}_{f,298}$ (KJ/mol)
H_2O (l)	- 237;
SO_2 (g)	-300
H_2S (g)	-33
O_2 (g)	0

$$\sum_{\text{Ingredientes}} \mu = 2 \times (-33) + 3 \times (0) = -66 \text{ KJ}$$

$$\sum_{\text{Productos}} \mu = 2 \times (-237) + 2 \times (-300) = -1074 \text{ KJ}$$

Entonces, checamos $\sum_i \nu_i \mu_i < \sum_j \nu_j \mu_j$; $66 - 1074 < 0$, lo que indica que la reacción efectivamente procede. El H_2S en presencia de oxígeno reaccionará (produciendo agua y SO_2).

Cabe hacer notar que suele suceder que en una reacción tengamos la condición revertiva. Es decir Σ ("ingredientes") $>$ Σ ("producto"). Esto ahora nos dice que ese proceso es imposible. sin embargo, si lo que consideramos inicialmente como "ingredientes" y "productos" los consideramos ahora al revés, ... la reacción si es posible. Resumiendo.

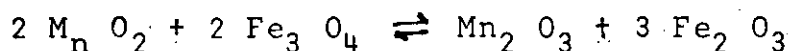
1. $\sum_{\text{Ingredientes}} \mu_i > \sum_{\text{Productos}} \mu_p$, la reacción es posible.
2. $\sum_{\text{Ingredientes}} \mu_i < \sum_{\text{Productos}} \mu_p$, la reacción es imposible. (la inversa es posible)
3. $\sum_{\text{Ingredientes}} \mu_i = \sum_{\text{Productos}} \mu_p$, no hay reacción por estar en equilibrio

EJEMPLOS GEOQUIMICOS

Intentamos examinar algunas reacciones entre minerales. Para esto haremos uso de los datos reportados en la siguiente tabla, los cuales han sido extraidos de Robie et al.-(referencia citada).

Fórmula	Nombre	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (KJ/mol)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$ (KJ/mol)
CaCO_3	Aragonita	-1,207	-1,127
CaCO_3	Calcita	-1,207	-1,128
CaSO_4	Anhidrita	-1,434	-1,321
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeso	-2,022	-1,797
Fe_2O_3	Hematita	-824	-742
Fe_3O_4	Magnetita	-1,115	-1,012
Fe_2SiO_4	Fayalita	-1,479	-1,379
MnO_2	Perolusita	-520	-465
Mn_2O_3	Bixbita	-958	-881
H_4SiO_4	No electrolito	-1,460	-1,308
$\text{H}_2\text{O (l)}$	Agua	-285	-237
O_2	Oxigeno Molecular	0	0

Ejemplo 6. Examinar la siguiente reacción.



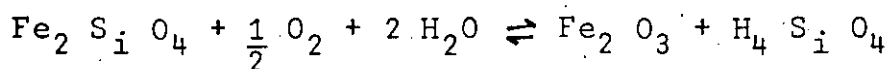
De la tabla, encontramos:

$$AG = -881 + 3x (-742) - 2x (-466) - 2x (-1,012) = -153 \text{ KJ}$$

$$AH = -958 + 3 (-824) - 2x (-520) - 2x (-1,115) = -160 \text{ KJ}$$

Como $AG < 0$, la reacción avanza hacia la derecha. Consecuentemente, la perolusita y la magnetita en contacto son inestables; es de esperar con ellas la presencia de bixbitita y hematita.

Ejemplo 7. Examinar la siguiente reacción

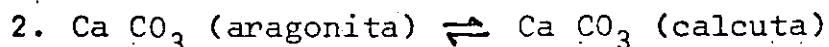
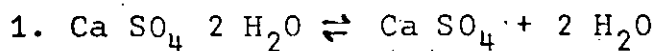


De la tabla encontramos:

$$AG = -197 \text{ kJ} \quad , \quad AH = -255 \text{ kJ}$$

Como $AG < 0$, la reacción avanza hacia la derecha, consecuentemente, el compuesto ferroso (fayalita) expuesto a la interperie se oxida (facilmente) produciendo un compuesto férrico (hematita) que es poco soluble y de gran estabilidad.

Ejemplo 8. Examinar las siguientes reacciones:



Con ayuda de las tablas encontramos:

	A H	A G
Reacción 1:	+ 18	+2
Reacción 2:	0	-1

Consecuentemente, la anhidrita es inestable en presencia de agua (se convierte en yeso). También, la calcita es, por si, inestable (se convierte en Oragonita).

Estos dos ejemplos los hemos unificado por que presentan efectos calóricos muy débiles, lo mismo que A G. En la naturaleza todos estos compuestos se encuentran mas o menos estables y esparcidos, lo que puede significar dos cosas (o ambas).

- Que sus velocidades de reacción son muy lentas
- Que la presión y la temperatura en que se encuentran en sus ambientes geológicos son capaces de revertir las tendencias que muestran en ambientes de laboratorio. De esto no hablaremos.

CREDITOS BIBLIOGRAFICOS.

- KRAUSKOPF K.B. (1979). Introduction to geochemistry. (2nd. Edition). Mc Graw-Hill Kogakusha, Ltd. 617 pp.
- KRAUSKOPF K.B. (1969). Thermodynamics used in geochemistry. En Handbook of Geochemistry. Vol I. (H. Vedepol Editor) Spring-Verlag.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1981). A quatic Chemistry. John Wiley Sous; 780 pp.
- TER HAAR D., WERGELAND H. (1966). Elements of thermodynamics. Addison-Wesley Pub. Co, 160 pp.

CURSO DE SUPERACIÓN ACADÉMICA
DENOMINADO
"INTRODUCCIÓN A LA GEOQUÍMICA"

TEMA.

ENERGIA. CALOR, TRABAJO
ENERGÍA INTERNA, TEMPERATURA
ENTROPÍA

ING. ROBERTO F. VILLEGAS B.

14 - MAY - 84

9:00 Hrs. + 12:00

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

AL finalizar el Tema (I) de "Introducción a la Geoquímica" el alumno será capaz de:

- Diferenciar las propiedades Termodinámicas (Int. y Ext.)
- Definir los conceptos básicos en los cambios de energía de los procesos químicos
- Indicar cuales son las escalas más comunes para medir temperatura y cual es la escala internacional de Temperatura.
- Diferenciar claramente los conceptos de Calor y Temperatura
- Definir las diferentes clases de energía que contiene un SISTEMA, con sus unidades respectivas.
- Indicar cuales son las formas más frecuentes de medir energía en los procesos químicos.
- Explicar por qué la energía solo se puede transferir como CALOR o TRABAJO
- Enunciar correctamente las LEYES (0, I) de la TERMODINÁMICA y sus expresiones matemáticas.
- Definir el concepto de Capacidad calorífica
- Explicar el concepto de ENERGÍA INTERNA y en que tipo de procesos su cambio es igual a CERO.
- Definir el concepto de: ENTALPIA, ENTROPIA.
- OTROS.

CONOCIMIENTOS PREVIOS

- Conceptos básicos de física elemental.
- Manejo de cálculos numéricos sencillos
- Utilización de las unidades de los diferentes sistemas
- Conocimientos básicos de química inorgánica y orgánica
- Diferenciación de las propiedades físicas y químicas de la MATERIA.
- Conocimientos sobre los estados de la materia y descripción de las transformaciones entre los diferentes - estados.
- Conocimientos sobre las diferentes leyes de los Gases Ideales, expresión matemática y aplicación.
- Diferenciación entre un gas ideal y un gas - real.
- Conocimiento de las propiedades más importantes del estado condensado (líquidos y sólidos).
- Aplicación de la ecuación del estado gaseoso para determinar el PESO MOLECULAR de gases y líquidos gasificables a baja temperatura.

— . —

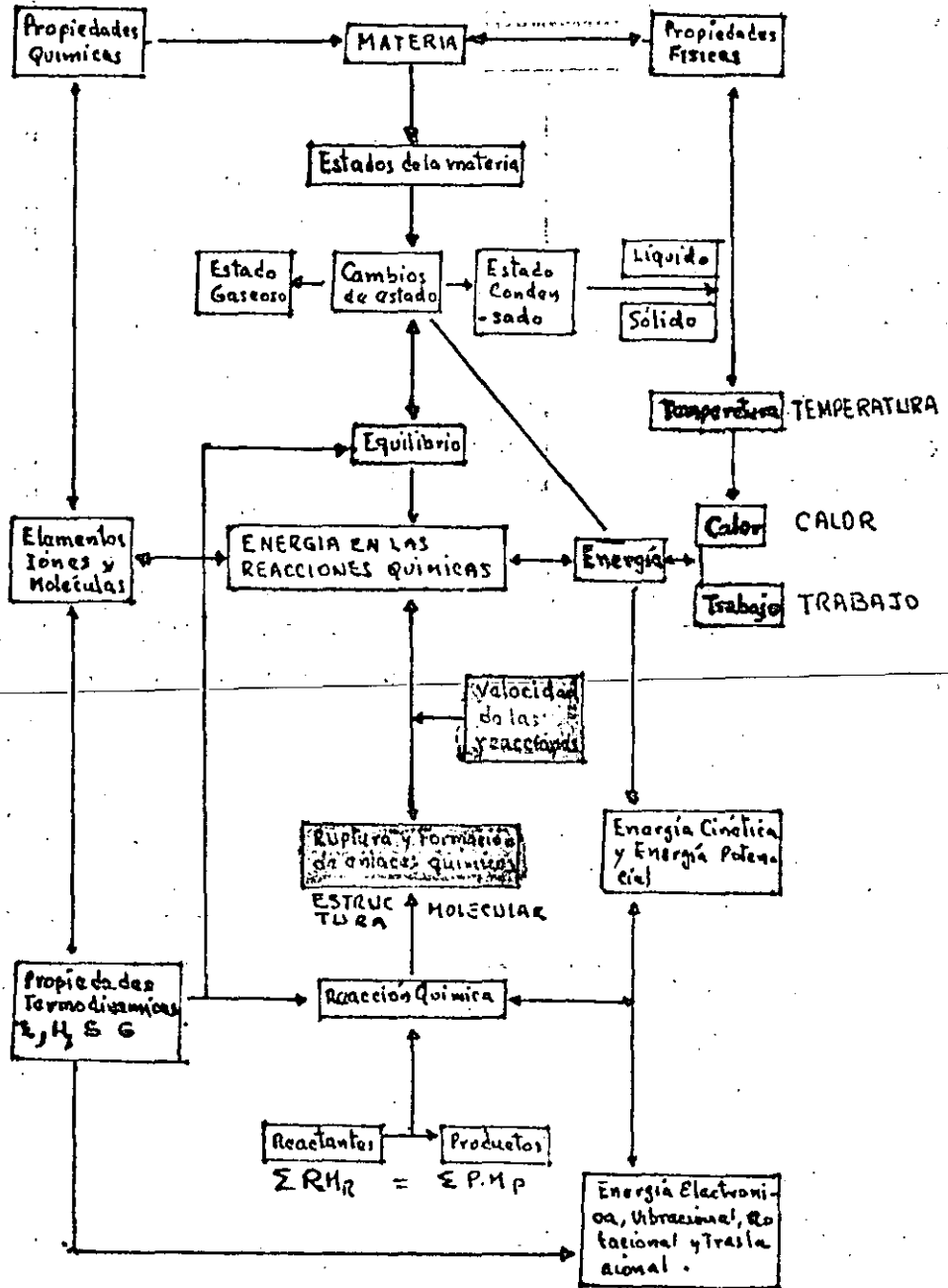
INTRODUCCION

- La Geología y la Química son dos ciencias naturales, estrechamente ligadas y a su vez ^{lo están} con la Física. Por lo tanto están relacionadas con la composición y comportamiento de la naturaleza, y por consiguiente es importante poder relacionar los cambios Físicos y Químicos para predecir el comportamiento de estos en condiciones diferentes.
- Para que un cambio físico-químico suceda, es necesario que esté asociado un cambio de energía.
- El estudio de tales cambios de energía en los fenómenos físico químicos esta a cargo de la ciencia conocida como TERMODINÁMICA.
- El método Termodinámico que se utiliza en el estudio de las relaciones MATERIA - ENERGIA, se basa en las cuatro leyes de la TERMODINÁMICA (0, I, II y III).

ESTE METODO TERMODINAMICO CONSISTE EN:

- Establecer relaciones cuantitativas de entre la SUSTANCIA y su ENERGIA.
 - No toma en cuenta la estructura molecular de la sustancia.
 - Tampoco el mecanismo, ni la velocidad de las reacciones (CINETICA).
 - Solo se aplica a los SISTEMAS en equilibrio, donde lo que interesa es el ESTADO FINAL (PRODUCTOS DE LA REACCION) y el ESTADO INICIAL (REACTANTES UTILIZADOS EN LA REACCION).
- • —

DIAGRAMA CONCEPTUAL



EL CONCEPTO
DE

ENERGIA

CONCEPTOS UTILIZADOS EN LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

DEFINICIÓN: La TERMODINÁMICA "es la rama de las ciencias físicas que trata de los diversos fenómenos de energía y las propiedades relacionadas de la materia, especialmente en lo que se refiere a las leyes de Transformación de calor a otras formas de energía y viceversa".

Ejemplos de tales transformaciones son:

Los procesos donde se convierte;

- CALOR EN TRABAJO
- ELECTRICIDAD EN CALOR
- TRABAJO EN (E_c)

Las Maquinas productoras de Energía o Potencia



una Sust. de Trabajo (Fluido)

- Vapor (Turbina de Vapor)
- Aire (compresor)
- Agua (Turb. Hidráulica)

Una sustancia de Trabajo o cierta masa de sust. de Trabajo. (cuya cantidad puede variar o permanecer constante)

= SISTEMA

Al resto del Universo que puede interactuar con el sistema; se llama :

= MEDIO AMBIENTE
MEDIO CIRCUNDANTE

En base a esa interacción del SISTEMA con el Medio Circundante:

SISTEMA ABIERTO (intercambio de materia y energía)
SISTEMA AISLADO (CASO CONTRARIO)
SISTEMA CERRADO (SOLO ENERGÍA)

POR SU CUALIDAD EL SISTEMA:

HOMOGENEO. Una sola fase
HETEROGÉNEO. Mas de una fase.

DEFINICIÓN DE FASE: - Es la porción homogénea de un SISTEMA físicamente diferenciable y mecánicamente separable.

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL SISTEMA

- Props. Termo. INTENSIVAS. - (P, P, T, conc.)
- Props. Termo. EXTENSIVAS (Vol., masa, Energía son $f(P, T)$. (bases).

Cuando se trata de soluciones:

- Las P. EXTENSIVAS son $f(P, T, n_1, n_2)$
- Las P. INTENSIVAS son $f(P, T, \text{conc})$

ESTADO TERMODINÁMICO. - De un SISTEMA, se caracteriza por conocer las props. fisico-químicas, al cual queda descrito por (T, P y V). para su estudio TERMODINÁMICO

- PROCESO . - Es una sucesión de cambios o cuando un SISTEMA cambia de estado:

- P. ISOTÉRMICO ($T = \text{cte}$)
- P. ISOBÁRICO ($P = \text{cte}$) ISOBIA
- P. ISOCÓRICO ($V = \text{cte}$)
- P. ADIABÁTICO ($q = \text{cte}$)
- P. CÍCLICO ($\text{Edo. II} = \text{Edo. I}$)
- P. REVERSIBLE (Los que ocurren en cualquier dirección)
- P. IREVERSIBLE (Cuando sucedan en una sola dirección)
tales como son los procesos naturales que son espontáneos.

- Equilibrio . - Cuando las props. del sistema aislado no cambian con el tiempo.

Las reacciones químicas se realizan en condiciones de Desequilibrio, o sea que sus cambios son dinámicos. Su estudio comprende de:

- Eq. Térmico
- Eq. Mecánico
- Eq. Químico

Los cuales se rigen por los principios termodinámicos



LA ENERGIA

ES UNA PROPIEDAD INTANGIBLE DE LA MATERIA, QUE CAUSA CAMBIOS O TRANSFORMACIONES, DENOMINADOS FENÓMENOS.

FENÓMENOS

- FÍSICOS.- interrelación de fuerzas que producen los cambios.
- QUÍMICOS.- Estudian a la materia y sus transformaciones.

MATERIA.- POSEE MASA Y ENERGIA

PROPIEDADES
QUE CARAC-
TERIZAN A LA
ENERGIA

- Se conserva en todas las transformaciones
- En un cambio específico solo depende del E_{of} y E_{oi} .
- Es una propiedad extensiva. A menos que sus cambios se determinan por e/mol de sust. sera INTENSIVA y P y T. son const.
- En si es una sola pero hay diversos tipos de Energia
- Solo se puede transferir como CALOR o TRABAJO

ENERGIA: ES UNA MEDIDA DE LA CAPACIDAD PARA EFECTUAR UN TRABAJO

LA ENERGIA EN
LAS TRANSFORMA-
CIONES QUIMICAS

{ - Cuando se efectua un proceso quimico
 - es hay intercambio de Energia, originando }

- P. EXOTERMICO

- P. ENDOTERMICO

ENERGIA DE LA REACCION

{ - Es la que se intercambia en ambos casos, y es función de: }

- La Estructura Atómica y Molecular de las Susts.

- De la Formación y Rotura de Enlaces

- El Reordenamiento de electrones, Dist. Angulos de enlace... etc.

UNIDADES DE LA ENERGIA

significado físico { $f \times d$ } $E = f \times d$ { Energía = masa \times (dist)² \times (tiempo)⁻² }
 donde: $f = m \times a$ { Ecu. Dimensional será: }
 $a = v/t$ { **ENERGIA = $M L^2 T^{-2}$** }
 $v = d/t$

UNIDADES DE USO FRECUENTE:

- **ELECTRON-VOLTIO (eV)**. - Es la energía requerida por un electrón, acelerado por un potencial, que tiene un gradiente de un voltio.

1 eV por partícula = $23.06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

- **ERGIO (erg)**. - Es la fuerza de una dina actuando a una distancia de 1 cm.

1 dina = $g \times \text{cm} \times \text{seg}^{-2}$; 10^7 ergios = 1 Julio

LITRO (J) . - { Es el trabajo que produce una fuerza de un Newton, cuyo punto de aplicación se desplaza un metro en dirección de dicha fuerza.
 $1 \text{ NEW} = \text{kg} \times \text{m} \times \text{seg}^{-2}$
 $1 \text{ Julio} = 0.239 \text{ calorias.}$

CALORIA (Cal) . - { Cantidad de calor necesario para elevar la temp. de 14.5 a 15.5 °C a un gramo de agua destilada.
 $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ Julios}$

LITRO-ATMOSFERA (l-atm) . - Es el trabajo efectuado por la presión de una atmósfera para producir un cambio de Vol. de un gas, igual a 1 litro.
 $1 \text{ l-atm} = 24.026 \text{ cal.}$
 $= 101.33 \text{ Jul.}$

CLASIFICACIÓN DE LA ENERGÍA

CLASES DE ENERGÍA

- Sabemos que la energía que poseen los sistemas es una sola. Sin embargo hay varias manifestaciones de energía:

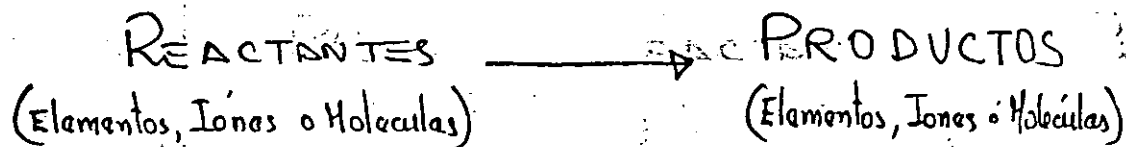
- Energía Cinética (E_c) :
 - a). - E. Traduccional
 - b). - E. Rotacional
 - c). - E. Vibracional
- Energía Potencial (E_p)
- ENERGÍA TOTAL DE LAS MOLECULAS O E. INTERNA

$E_t = E_c + E_p$

 - E. MECÁNICA
 - E. ELECTRICA
 - E. RADIANTE.
 - E. NUCLEAR
 - E. QUIMICA.
 - ETC.

FORMAS DE ENERGIA EN LAS REACCIONES QUIMICAS

Sabemos que una reacción química se produce cuando:



• "Donde es necesario que se efectúe una Transferencia de Energía".

• Cuando ya no se observa ningún cambio se considera que ha llegado al Equilibrio

• El cual puede ser descrito por una constante (K) la cual expresa la relación entre los productos y los reactantes

— Donde el cambio de Energía total o Energía Interna causada por la reacción está formada por dos partes. (E_c y E_p de Reactantes y Productos).

$$\Delta E = \sum E_{\text{PRODUCTOS}} - \sum E_{\text{REACTANTES}}$$

— Cuando en el proceso químico se efectúan a $P = \text{const}$ los cambios observables serán en el Vol. (V) más el Cambio Total de Energía la cual recibe el nombre de CONTENIDO TOTAL DE CALOR O ENTALPIA

$$\Delta H = \Delta E + \left(\text{ENERGÍA DIVIDIDA A LOS CAMBIOS DE } P \text{ Y } V. \right)$$

- En los IONES, ATOMOS y MOLECULAS se presentan varios tipos de Energía que permiten explicar individualmente los fenómenos químicos; las formas más comunes son:

— LA ENERGÍA DE IONIZACIÓN. — Energía absorbida por un átomo para liberar un \bar{e} .

$$M^{\circ} \longrightarrow M^{+} + \bar{e}$$

— AFINIDAD ELECTRÓNICA. — Energía liberada o absorbida por un átomo cuando se adiciona 1 \bar{e} .

$$X^{\circ} + \bar{e} \longrightarrow X^{-}$$

— ENERGÍA DE TRANSICIÓN. — Energía absorbida ó liberada por los átomos y moléculas para cambiar de estado de una sustancia.

$$\text{SÓLIDO} \rightleftharpoons \text{LIQUIDO} \rightleftharpoons \text{GAS}$$

- SÓLIDO \rightarrow LIQ : Calor de fusión (ΔH)
- LIQ \rightarrow VAP. : Calor de Evap. ($\Delta H_{\text{evap.}}$)
- SÓLIDO \rightarrow GAS : Calor de Sublimación ($\Delta H_{\text{sub.}}$)
- LIQ \rightarrow SÓLIDO : Calor de Congelación ($-\Delta H$)
- GAS \rightarrow LIQ : Calor de Licuación ($-\Delta H_{\text{evap.}}$)

= Si las susts. son puras la (T) a la que se producen tales cambios es const. y característica de c/sustancia

— ENERGÍA DE RED CRISTALINA. — Es la E. desprendida cuando se condensan iones gaseosos de cargas opuestas para formar 1 mol de sólido.

$$M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)} \longrightarrow MX_{(s)}$$

— ENERGÍA DE REACCIÓN. — Es la energía absorbida o desprendida cuando se efectúa una reacción ENDOTÉRMICA o EXOTÉRMICA respectivamente

— ENERGÍA MOLECULAR. — (E. térmica: electrónica, vibr., rot. y transl.)

EQUIVALENCIA DE LA ENERGIA CON EL CALOR Y EL TRABAJO

La transferencia de la Energía entre los sistemas solo es posible como:

}	CALOR	}	Ambos son formas de Energía que solo se manifiestan en:
	y		
	TRABAJO		

- Las Reacciones Químicas (procesos químicos)
- Los Cambios de Estado (procesos físicos)

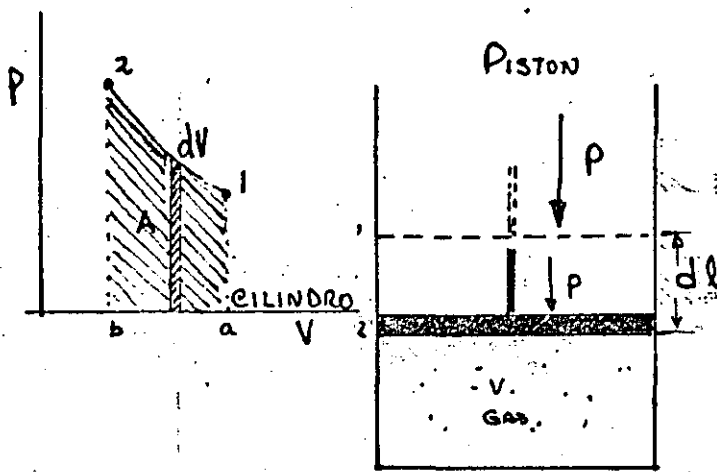
DEFINICION DE TRABAJO

- Se define generalmente como una fuerza (F) actuando a lo largo de un desplazamiento (x) en la misma dirección de la fuerza.

Esto es:

$$\text{TRABAJO} = W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x} \dots (1)$$

o sea que es igual al producto escalar del vector fuerza por el vector desplazamiento.



Ejemplo. Del trabajo efectuado en el límite que se mueve de un sistema en un proceso cuasi-equilibrio.

Fig. 1 Trabajo de Presión · Volumen

La fuerza total que actúa sobre el pistón es:

$$f = PA \quad \dots (2)$$

desplazándose una distancia dl
el trabajo realizado será:

$$dW = f dl = PA dl \quad \dots (3)$$

pero si sabemos que:

$Adl = dV$ a un elemento de volumen dV
obtenido por el movimiento del
ambolo o pistón.

$$dW = P dV \quad \dots (4)$$

integrando a (3)
entre los límites V_1, V_2
queda

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \dots (5)$$

- Tanto la Eec. (1) como la Eec. (5) demuestran que el Trabajo (W) Es otra forma de energía de un sistema a otro, de manera que la Temperatura no participa directamente en el proceso.
- Para los Gases los cambios de volúmenes (V_2, V_1) pueden ser muy grandes
- El trabajo es una función de trayectoria, seguida cuando se va de un Estado a otro. Matemáticamente es una diferencial INEXACTA
- La expansión en Sólidos o Líquidos es pequeña por lo que el trabajo involucrado es frecuentemente despreciable.
- Existen varias formas de trabajo: Mecánico, Expansión de Volumen de un gas, Aumento de Superficie, Eléctrico, Gravitacional etc.
- El Trabajo (W) tiene valor positivo (+) cuando es liberado por el sistema. (EXPANSIÓN)
(REALIZADO)
- Es Negativo (-) (COMPRESIÓN) cuando el Trabajo es consumido por el sistema.
(es realizado sobre...)

SIMILITUD ENTRE DIFERENTES EXPRESIONES DE TRABAJO.

En cada uno de estos procesos cuasiequilibrio, el Trabajo se expresa por la integral del producto de una propiedad INTENSIVA por el cambio de una

propiedad EXTENSIVA: (cuasiequilibrio - donde la derivación del equilibrio termodinámico es infinitesimal) y donde todos los estados por los que pasa el sistema se consideran como estados de equilibrio)

SISTEMA SIMPLE COMPRESIBLE ... $W_2 = \int_1^2 P dV$

ALAMBRE ESTIRADO ... $W_2 = - \int_1^2 \mathcal{F} dL$ (\mathcal{F} tensión)

PELICULA SUPERFICIAL ... $W_2 = - \int_1^2 \mathcal{P} dA$ (Tensión super)

SISTEMA CON TRABAJO MAGNETICO UNICAMENTE ... $W_2 = - \int_1^2 \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H}$ (\mathcal{H} magnetización, μ_0 intensidad del campo mag.)

SISTEMA DE TRABAJO ELECTRICO UNICAMENTE ... $W_2 = - \int_1^2 \mathcal{E} dz$ (\mathcal{E} energía eléctrica, z diferencia potencial)

También es posible que un proceso posea más de una forma de trabajo.

$$\delta W = P dV - \mathcal{F} dL - \mathcal{P} dA - \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H} - \mathcal{E} dz + \dots$$

* POSEE LAS MISMAS UNIDADES DE LA ENERGIA

DEFINICION DE CALOR

Desde un punto de vista Termodinámico:

EL CALOR -- { Se define como la forma de energía que se transmite a través de el limite de un SISTEMA que está a cierta temperatura con otro que está a una temp. más baja. por virtud de la diferencia de temp. entre los dos SISTEMAS.

(Q) (q)

UNIDADES

- Kcal

- BTU

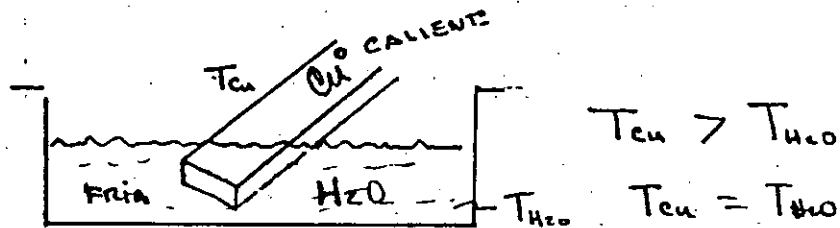


FIG. 2

El agua se calentava por transmisión de Energía del Bloque de Cu al Agua.

- Q es (+) cuando se transmite al sistema (LO CONSUME)
- Q es (-) cuando lo transmite el sistema (LO LIBERA)
- Si no hay transmisión de calor en un SISTEMA $Q = 0$ (PROCESO ADIABATICO)
- Q como W también es una función de Trayectoria (Es una diferencial inexacta $\int \delta Q$)
 $\int_1^2 \delta Q = \phi_2$

COMPARACION ENTRE CALOR Y TRABAJO

a). - Q y W son fenómenos transitorios. Los sistemas nunca los poseen, pero ambos cruzan el límite del sistema cuando este sufre un cambio de estado.

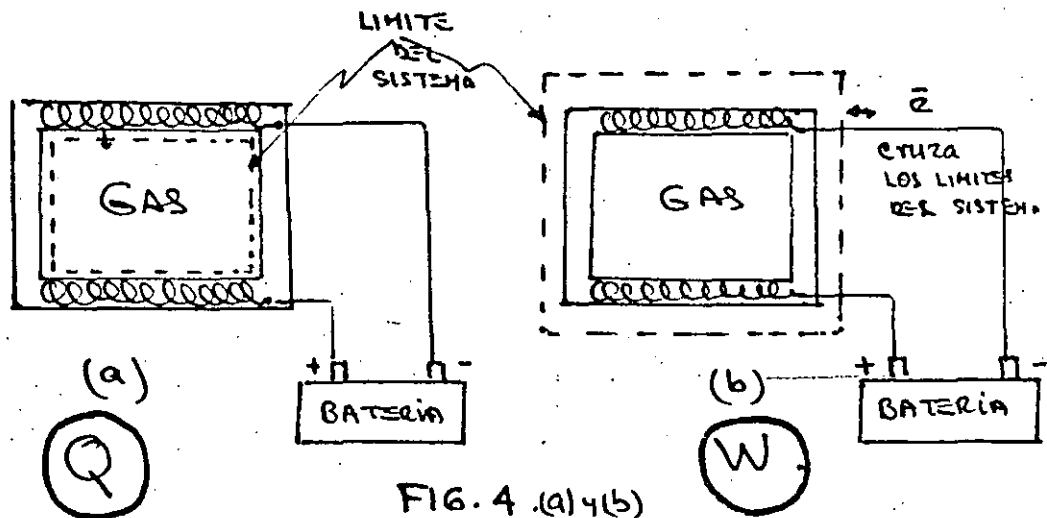
b). - Q y W son fenómenos de límite.

c). - Q y W son funciones de Trayectoria y diferenciales Inexactas. (δQ , δW)

- $Q(+)$ representa calor transferido al sistema o energía añadida.

- $W(+)$ representa Trabajo efectuado por el sistema o Energía que sale de él.

DIFERENCIA ENTRE Q y W . FIG. 4 (a) y (b)



LA ENERGIA INTERNA Y EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

- En un sistema termodinámico no se conoce la posición y cantidad de movimiento de la molécula.
- Pero si la clase de Moléculas, N° de Estas la Temperatura (T) y el vol. (V). - Por lo q' sería necesario encontrar el valor de:
 - E_{tras} , E_{rot} , E_{vib} , E_e en $f(T, V)$
 - o por lo menos su suma, a la cual se lo llama ENERGIA INTERNA (E).
 - Cuando cambia de Edo. el sistema el incremento de E. interna ΔE es $f(E_2 - E_1)$.
 - Así el Destino de cierta cantidad "Q" agregada al sistema \Rightarrow Un Incremento de Energía Interna y también efectuara su trabajo externo.
- O sea: $Q = \Delta E + W$ --- (1)
- O bien $\Delta E = Q - W$ --- (2)
- Donde (Q-W) no depende de como cambia el sistema sino de como finaliza

De la Ecu. (2) se puede enunciar el 1er principio termodinámico.

- "LA ENERGÍA SUMINISTRADA A UN SISTEMA PARA LLEVARLO DE UN ESTADO A OTRO ES INDEPENDIENTE DE COMO EVOLUCIONA EL SISTEMA ENTRE LOS DOS ESTADOS."

O BIEN

- "PARA UNA CANTIDAD DADA DE UNA FORMA DE ENERGÍA QUE DESAPARECE, OTRA FORMA DE LA MISMA APARECERÁ EN UNA CANTIDAD IGUAL A LA CANTIDAD DESAPARECIDA."

- "LEY DE LA CONSERVACION DE LA ENERGÍA."

Para un proceso infinitesimal, la Ecu. (2) se convierte en:

$$dE = dq - dw \quad \dots (3)$$

Si recordamos la definición de Trabajo y sust. en la Ecu. (2)

$$\Delta E = Q - \int_1^2 p dV \quad \dots (4)$$

aplicable en cualquier contracción o expansión de un sistema.

- Bajo condiciones especiales esta eec (1), (2) pueden tomar formas particulares:

• Si el vol. permanece const. $dV = 0 \therefore dW = 0$
y la Eec. (2) se convierte en: $\Delta E = Q$

• Si presión (P) de oposición = 0; proceso de expansión libre; $dW = 0$ y
 $\Delta E = Q$

• En sistemas gaseosos que cumplen con la Ley de Boyle

Donde $PV = \text{const}$ a $T = \text{const}$.

$Q = W$ ya que a $T = \text{const}$. $\Delta E = 0$

• Si el sistema es Cerrado y Aislado que no hay intercambio de calor con el medio circundante. $\therefore Q = 0$
(PROCESOS ADIABATICOS)

$$-\Delta E = W$$

o sea -- que el trabajo extraído del sistema se logra a costa de una disminución de Energía interna

EL CALOR Y LA TEMPERATURA

- Son dos conceptos distintos :

- Entendemos por Calor como la cantidad de energía térmica contenida en un cuerpo y es una PROPIEDAD EXTENSIVA

- Por TEMPERATURA debe entenderse como el nivel o promedio de esa energía contenida por moléculas en cierto cuerpo y es una PROPIEDAD INTENSIVA.

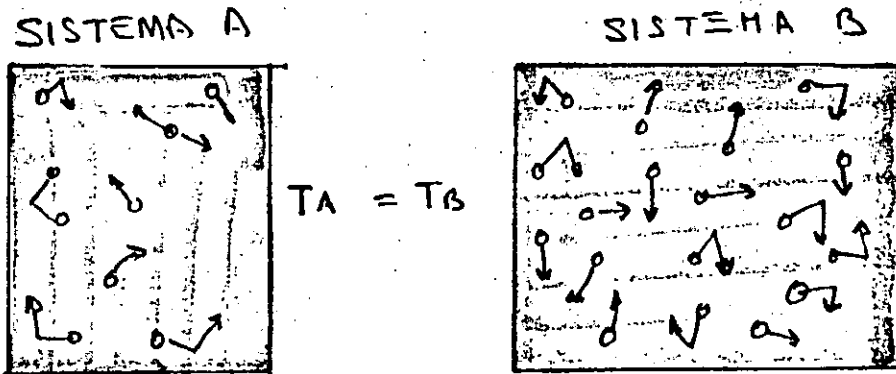


FIG. 5. (A) y (B) DOS DIFERENTES CANTIDADES CONTENIENDO A UN MISMO GAS MONOATÓMICO

ANALIZANDO LAS PROPORCIONES OBTENEMOS QUE :

$$N_A < N_B$$

$$T_A = T_B$$

$$(E_c)_A = (E_c)_B$$

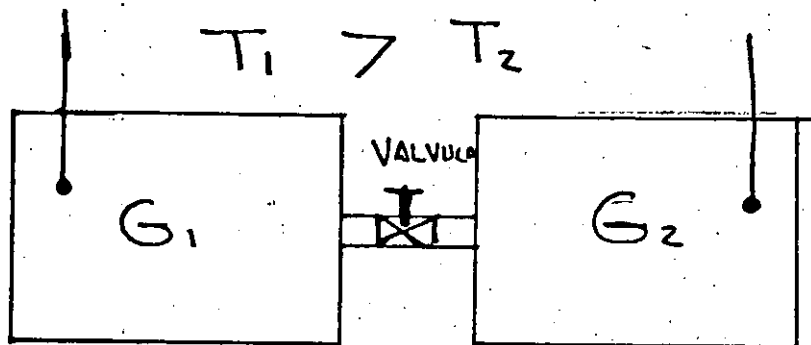
$$\therefore (E_c)_A N_A < (E_c)_B N_B$$

$$Q_A < Q_B$$

$$Q \neq T$$

IGUALDAD DE TEMPERATURAS . -

Es la mejor manera para definir a la TEMPERATURA .



T_1 DISMINUYE
 T_2 AUMENTA } HASTA QUE $T_1 = T_2$

LA IGUALDAD DE TEMP. Indica que el calor fluye del Gas más caliente al más frío. Y que esta igualdad se alcanza cuando no hay cambios en ninguna propiedad observable.

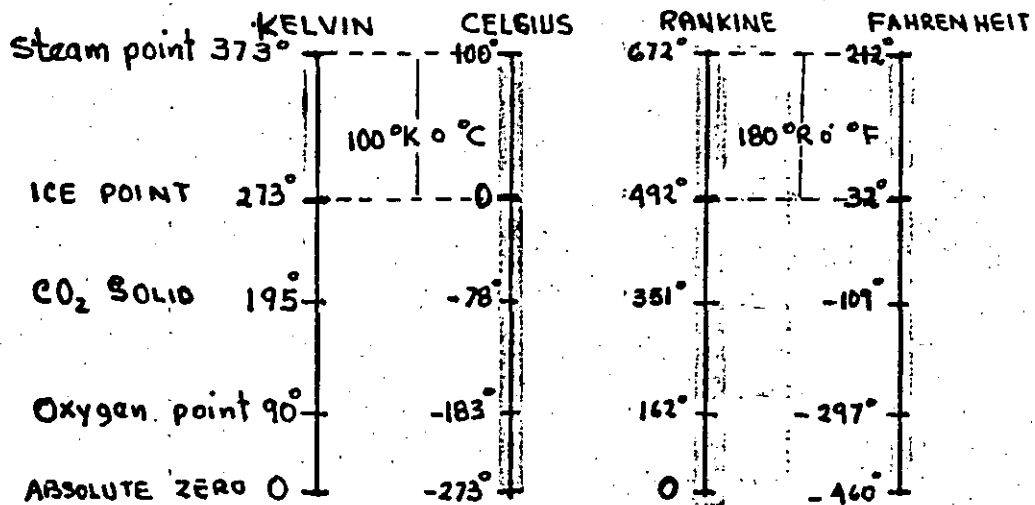
Ambos Gases (G_1 y G_2) alcanzaron el EQUILIBRIO TÉRMICO.

ESTO ORIGINA LA LEY CERO DE LA TERMO.

DINÁMICA . - Cuando dos cuerpos tienen igualdad de Temperatura con un tercero, los tres tienen igualdad de Temperatura entre sí.

ESCALAS DE TEMPERATURA

(Puntos de referencia son la congelación y ebullición del Agua)



RELACION ENTRE LAS ESCALAS:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (t^{\circ}\text{F} - 32) = \frac{t^{\circ}\text{F} - 32}{1.8} \dots \dots (1)$$

$$t^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} t^{\circ}\text{C} + 32 = 1.8 t^{\circ}\text{C} + 32 \dots \dots (2)$$

La Temperatura Absoluta en la escala Fahrenheit se llaman grados RANKINE (°R):

$$T^{\circ}\text{R} = t^{\circ}\text{F} + 460 \dots \dots (3)$$

Las Temperaturas absolutas en la escala Centigrada se llaman Grados KELVIN (°K):

$$T^{\circ}\text{K} = t^{\circ}\text{C} + 273.16 \dots \dots (4)$$

- LA TEMPERATURA. De todos los sistemas en equilibrio térmico puede ser representada por un número.

- El establecimiento de una escala de TEMPERATURA es sencillamente la adopción de una regla establecida para asignar números a las temperaturas

- La Termodinámica Estadística establece que la TEMPERATURA es una propiedad estadística definida en función del comportamiento medio de las Moléculas.

$$\frac{E_{tr}}{N} = \frac{3}{2} kT \dots (1)$$

Introduciendo $\left\{ \begin{array}{l} n = \text{moles de un gas} \\ R = \text{const. de los gases} = N_0 k \end{array} \right.$

Establece que

$$\frac{E_{tr}}{n} = \frac{3}{2} RT \dots (2)$$

Combina la Ecu. (2) con la Ecu. $PV = \frac{2}{3} E_{tr} \dots (3)$ y obtiene la Ecu. de los Gases perfectos $PV = nRT \dots (4)$

$$V = k(t + T_0) \dots \text{LEY DE CHARLES} \dots (5) \therefore V = \frac{nR}{P} T \text{ porque } T = t + T_0$$

De la Ecu.

$$\boxed{T = t + T_0} \dots (5)$$

T = Temp. Absoluta en unidades iguales al $^{\circ}\text{C}$

t = " medida en $^{\circ}\text{C}$

T_0 = se determina a partir del Estudio de Gases

- Calculando también el valor de R podrá definirse la Esc. Fundamental de Temperatura.

- La const R y la posición del punto de fusión del Hielo (T_0) pueden determinarse a partir de medidas de los gases

Si la Ecu. de los Gases Ideales.

se expresa

$$\left(\frac{PV}{n}\right)_{\text{ideal}} = RT \dots (6)$$

Los Gases Reales no siguen esta Ecu. puesto que sus moléculas se interaccionan:

Cuando la distancia entre las moléculas tiende al infinito - desaparecen las interacciones y

la relación

$\frac{PV}{n}$ tiende al Valor Ideal.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{n} = \left(\frac{PV}{n}\right)_{\text{Ideal}} \dots (7)$$

BIBLIOGRAFIA

- MARON Y PRUTTON . FUNDAMENTOS DE FISICO QUIMICA
EDIT. LIMUSA (1978)
- VAN WYLEN Y SONNTAG . FUNDAMENTOS DE TERMODINAMICA
EDIT. LIMUSA (1977)
- G.H. DUFFEY - QUIMICA FISICA
EDIT. MCGRAW-HILL (1979)
- FAIRES, BREWER Y SIMMONS . PROBLEMS ON THERMODYNAMICS
EDIT. MACHILLAN MARUZEN (1977)
- FAIRES . THERMODYNAMICA
EDIT. UTEA 1972
- RIVAS RAMOS - SOLIS COROLO . LA TERMODINAMICA
APLICADA A LOS FENOMENOS QUIMICOS I Y II
EDIT. ANULIES (1980)
- MARK W. ZEMANSKY . TEMPERATURES VERY
LOW AND VERY HIGH
D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC

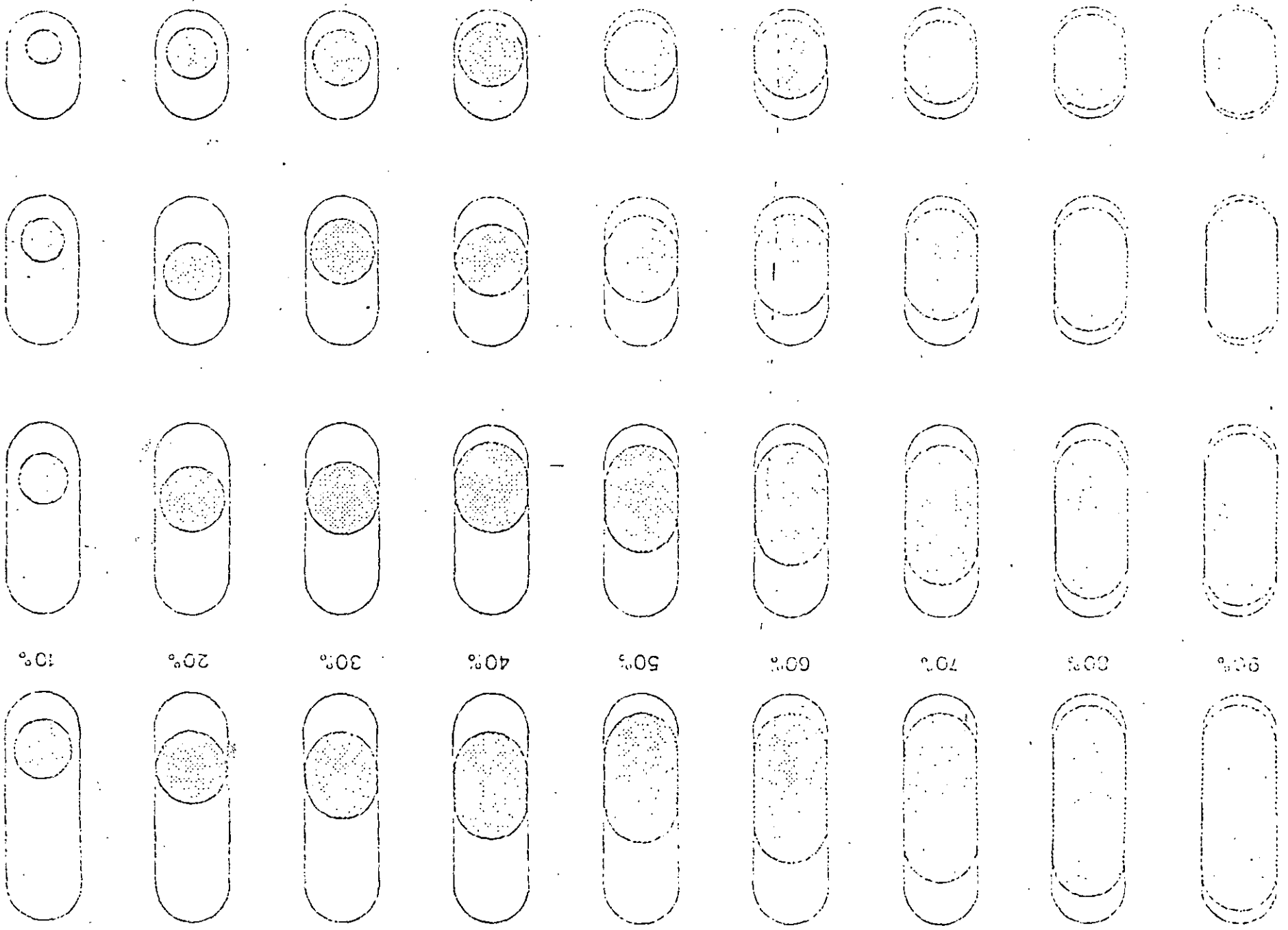


FIGURE 1. EFFECT OF SPHERULE SIZE ON THE RATE OF GRAFTING OF STYRENE TO POLYMERIZATION OF STYRENE IN A RIGHT CIRCULAR

7

Les volatiles et NaCl et les concentrations en 4 points (Bell)
 ... Potter 1998 Econ. Geol. pp 261, 265

0.00	0.00	0.00	-0.00	1.51	9.59	-13.28	3.85	17.19	-19.10	5.32	27.52
-1.10	.03	.16	-0.70	1.54	10.11	-13.30	3.88	17.22	-19.50	5.34	28.59
-1.20	.06	.29	-0.80	1.96	10.24	-13.40	3.70	17.37	-20.00	5.37	27.68
-1.30	.09	.53	-0.90	1.99	10.37	-13.50	3.73	17.46	-20.10	5.19	22.73
-1.40	.12	.77	-1.00	2.02	10.49	-13.60	3.76	17.55	-20.20	5.47	22.80
-1.50	.15	.97	-1.10	2.05	10.62	-13.70	3.78	17.65	-20.30	5.44	22.87
-1.60	.16	1.05	-1.20	2.07	10.74	-13.80	3.81	17.74	-20.40	5.47	22.94
-1.70	.21	1.22	-1.30	2.10	10.86	-13.90	3.83	17.83	-20.50	5.49	23.01
-1.80	.24	1.39	-1.40	2.13	10.99	-14.00	3.86	17.92	-20.60	5.52	23.08
-1.90	.27	1.56	-1.50	2.15	11.11	-14.10	3.88	18.00	-20.70	5.54	23.15
-1.00	.30	1.73	-1.60	2.18	11.23	-14.20	3.91	18.09	-20.80	5.57	23.22
-1.10	.33	1.90	-1.70	2.21	11.35	-14.30	3.93	18.18			
-1.20	.36	2.06	-1.80	2.24	11.47	-14.40	3.96	18.27			
-1.30	.39	2.23	-1.90	2.26	11.59	-14.50	3.98	18.36			
-1.40	.42	2.40	-2.00	2.29	11.71	-14.60	4.01	18.44			
-1.50	.45	2.56	-2.10	2.32	11.83	-14.70	4.04	18.53			
-1.60	.46	2.73	-2.20	2.34	11.95	-14.80	4.06	18.62			
-1.70	.51	2.89	-2.30	2.37	12.07	-14.90	4.09	18.70			
-1.80	.54	3.05	-2.40	2.40	12.19	-15.00	4.11	18.79			
-1.90	.57	3.21	-2.50	2.42	12.30	-15.10	4.14	18.87			
-2.00	.60	3.37	-2.60	2.45	12.42	-15.20	4.16	18.95			
-2.10	.63	3.53	-2.70	2.48	12.53	-15.30	4.19	19.04			
-2.20	.66	3.69	-2.80	2.50	12.65	-15.40	4.21	19.13			
-2.30	.69	3.85	-2.90	2.53	12.76	-15.50	4.24	19.21			
-2.40	.72	4.01	-3.00	2.56	12.88	-15.60	4.26	19.29			
-2.50	.75	4.17	-3.10	2.58	12.99	-15.70	4.29	19.38			
-2.60	.78	4.32	-3.20	2.61	13.10	-15.80	4.31	19.46			
-2.70	.81	4.48	-3.30	2.64	13.22	-15.90	4.34	19.54			
-2.80	.84	4.63	-3.40	2.66	13.33	-16.00	4.36	19.62			
-2.90	.87	4.79	-3.50	2.69	13.44	-16.10	4.39	19.71			
-3.00	.89	4.94	-3.60	2.72	13.55	-16.20	4.41	19.79			
-3.10	.92	5.09	-3.70	2.74	13.66	-16.30	4.44	19.87			
-3.20	.95	5.25	-3.80	2.77	13.77	-16.40	4.46	19.95			
-3.30	.96	5.40	-3.90	2.80	13.88	-16.50	4.49	20.03			
-3.40	1.01	5.56	-4.00	2.82	13.99	-16.60	4.51	20.11			
-3.50	1.04	5.70	-4.10	2.85	14.09	-16.70	4.54	20.19			
-3.60	1.07	5.85	-4.20	2.88	14.20	-16.80	4.57	20.27			
-3.70	1.10	5.99	-4.30	2.90	14.31	-16.90	4.59	20.35			
-3.80	1.12	6.14	-4.40	2.93	14.41	-17.00	4.62	20.43			
-3.90	1.15	6.29	-4.50	2.95	14.51	-17.10	4.64	20.51			
-4.00	1.18	6.43	-4.60	2.98	14.62	-17.20	4.67	20.58			
-4.10	1.21	6.58	-4.70	3.01	14.73	-17.30	4.69	20.66			
-4.20	1.24	6.72	-4.80	3.03	14.83	-17.40	4.72	20.74			
-4.30	1.27	6.87	-4.90	3.06	14.94	-17.50	4.74	20.82			
-4.40	1.30	7.01	-5.00	3.09	15.04	-17.60	4.77	20.89			
-4.50	1.32	7.15	-5.10	3.11	15.14	-17.70	4.79	20.97			
-4.60	1.35	7.30	-5.20	3.14	15.24	-17.80	4.82	21.05			
-4.70	1.38	7.44	-5.30	3.16	15.35	-17.90	4.84	21.13			
-4.80	1.41	7.59	-5.40	3.19	15.45	-18.00	4.87	21.20			
-4.90	1.44	7.73	-5.50	3.22	15.55	-18.10	4.89	21.27			
-5.00	1.46	7.88	-5.60	3.24	15.65	-18.20	4.92	21.35			
-5.10	1.49	8.02	-5.70	3.27	15.75	-18.30	4.94	21.42			
-5.20	1.52	8.17	-5.80	3.29	15.85	-18.40	4.97	21.50			
-5.30	1.55	8.31	-5.90	3.32	15.95	-18.50	4.99	21.57			
-5.40	1.58	8.47	-6.00	3.34	16.04	-18.60	5.02	21.65			
-5.50	1.60	8.61	-6.10	3.37	16.14	-18.70	5.04	21.72			
-5.60	1.63	8.77	-6.20	3.40	16.24	-18.80	5.07	21.79			
-5.70	1.66	8.91	-6.30	3.42	16.34	-18.90	5.09	21.87			
-5.80	1.69	9.07	-6.40	3.45	16.43	-19.00	5.12	21.94			
-5.90	1.72	9.21	-6.50	3.47	16.53	-19.10	5.14	22.01			
-6.00	1.74	9.37	-6.60	3.50	16.63	-19.20	5.17	22.09			
-6.10	1.77	9.51	-6.70	3.53	16.72	-19.30	5.19	22.16			
-6.20	1.80	9.67	-6.80	3.55	16.82	-19.40	5.22	22.23			
-6.30	1.83	9.81	-6.90	3.58	16.92	-19.50	5.24	22.30			
-6.40	1.85	9.97	-7.00	3.60	17.02	-19.60	5.27	22.37			
-6.50	1.88	10.11	-7.10	3.63	17.12	-19.70	5.29	22.44			
T °C	°C	°C	T °C	°C	°C	T °C	°C	°C			

TABLE 1.—Densities of vapor-saturated NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 5-place figures $\pm 10^{-5}$, 50° data $\pm 10^{-6}$, 75° data $\pm 5 \times 10^{-6}$, 3-place figures ± 0.005 , 2-place figures ± 0.05 .]

Temp °C	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
0	1.02199	1.04244	1.06206	1.08086	1.09891	1.11625	1.13292	1.14895	1.16437	1.17920	1.19347	1.20719	--	--	--
25	1.01716	1.03621	1.05458	1.07227	1.08932	1.10576	1.12162	1.13691	1.15167	1.16591	1.17964	1.19288	--	--	--
50	1.00945	1.02759	1.04537	1.06269	1.07955	1.09596	1.11192	1.12742	1.14249	1.15703	1.17103	1.18451	--	--	--
75	0.9941	1.0126	1.0304	1.0477	1.0645	1.0807	1.0963	1.1115	1.1263	1.1405	1.1543	1.1677	--	--	--
100	0.978	0.997	1.014	1.031	1.046	1.062	1.078	1.093	1.107	1.122	1.136	1.151	1.165	--	--
125	0.961	0.980	0.998	1.015	1.032	1.048	1.064	1.079	1.094	1.109	1.124	1.139	1.154	--	--
150	0.941	0.960	0.979	0.993	1.008	1.024	1.040	1.055	1.070	1.084	1.099	1.114	1.128	1.143	--
175	0.916	0.937	0.957	0.971	0.985	1.003	1.018	1.034	1.049	1.064	1.079	1.094	1.108	1.123	1.138
200	0.888	0.910	0.932	0.947	0.961	0.979	0.996	1.011	1.027	1.042	1.057	1.072	1.088	1.103	1.118
225	0.856	0.880	0.903	0.920	0.934	0.955	0.971	0.987	1.004	1.019	1.035	1.050	1.066	1.081	1.097
250	0.820	0.846	0.872	0.890	0.905	0.928	0.945	0.962	0.980	0.996	1.012	1.027	1.043	1.058	1.074
275	0.780	0.810	0.836	0.859	0.874	0.899	0.915	0.936	0.954	0.971	0.987	1.003	1.019	1.034	1.050
300	0.736	0.768	0.801	0.824	0.842	0.869	0.889	0.908	0.927	0.945	0.962	0.978	0.994	1.009	1.025
325	0.689	0.726	0.760	0.788	0.807	0.837	0.859	0.880	0.899	0.917	0.935	0.952	0.968	0.984	1.001
350	0.637	0.679	0.717	0.749	0.770	0.804	0.827	0.849	0.870	0.889	0.907	0.925	0.941	0.957	0.973
375	0.56	0.629	0.671	0.708	0.730	0.768	0.794	0.818	0.839	0.860	0.878	0.896	0.913	0.929	0.946
400	--	0.56	0.621	0.665	0.687	0.731	0.760	0.785	0.808	0.829	0.849	0.867	0.884	0.900	0.917
425	--	--	0.569	0.619	0.646	0.693	0.720	0.751	0.775	0.797	0.818	0.837	0.854	0.869	0.885
450°	--	--	--	0.57	0.60	0.65	0.67	0.72	0.74	0.76	0.79	0.81	0.82	0.84	0.85
475°	--	--	--	--	--	0.61	0.65	0.68	0.71	0.73	0.75	0.77	0.79	0.81	0.82
500°	--	--	--	--	--	--	0.61	0.64	0.67	0.70	0.72	0.74	0.76	0.77	0.78

Extrapolated values

TABLE 2.—Densities of vapor-saturated NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 5-place figures $\pm 10^{-5}$, 50° data $\pm 10^{-6}$, 75° data $\pm 5 \times 10^{-6}$, 3-place figures ± 0.005 , 2-place figures ± 0.05 .]

Temp °C	weight percent													
	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	
0	1.00755	1.02093	1.03514	1.05024	1.06625	1.08316	1.10098	1.11970	1.13922	1.15954	1.18066	1.20258	1.22530	--
25	1.00111	1.01523	1.03027	1.04623	1.06310	1.08088	1.09956	1.11914	1.13962	1.16100	1.18328	1.20646	1.23054	--
50	0.99448	1.00955	1.02557	1.04253	1.06043	1.07926	1.09902	1.11972	1.14136	1.16394	1.18746	1.21192	1.23732	--
75	0.98766	0.99957	1.01250	1.02645	1.04142	1.05740	1.07438	1.09236	1.11134	1.13132	1.15230	1.17428	1.19726	--
100	0.980	0.979	0.981	1.007	1.021	1.035	1.049	1.063	1.078	1.093	1.109	1.125	1.142	--
125	0.967	0.982	0.996	1.009	1.023	1.037	1.051	1.065	1.080	1.095	1.110	1.125	1.140	--
150	0.926	0.942	0.956	0.970	0.984	0.997	1.011	1.025	1.040	1.055	1.070	1.085	1.100	1.114
175	0.891	0.917	0.932	0.947	0.961	0.975	0.989	1.003	1.018	1.033	1.048	1.063	1.078	1.092
200	0.871	0.899	0.925	0.941	0.956	0.970	0.985	1.000	1.015	1.030	1.045	1.060	1.075	1.090
225	0.836	0.867	0.895	0.922	0.948	0.973	0.998	1.023	1.048	1.073	1.098	1.123	1.148	1.173
250	0.797	0.832	0.862	0.890	0.918	0.944	0.970	0.996	1.022	1.048	1.074	1.100	1.126	1.151
275	0.753	0.794	0.825	0.855	0.885	0.913	0.940	0.967	0.994	1.021	1.048	1.075	1.102	1.128
300	0.705	0.751	0.788	0.821	0.853	0.884	0.914	0.943	0.972	1.001	1.030	1.059	1.088	1.116
325	0.652	0.692	0.721	0.745	0.761	0.776	0.791	0.806	0.821	0.836	0.851	0.866	0.881	0.896
350	0.594	0.641	0.675	0.701	0.729	0.756	0.782	0.808	0.834	0.860	0.886	0.912	0.938	0.964
375	0.532	0.585	0.624	0.658	0.688	0.716	0.744	0.770	0.796	0.822	0.848	0.874	0.900	0.926
400	--	--	0.571	0.605	0.640	0.674	0.708	0.733	0.760	0.786	0.812	0.838	0.864	0.890
425	--	--	--	0.550	0.571	0.599	0.623	0.648	0.674	0.700	0.726	0.752	0.778	0.804
450°	--	--	--	--	0.54	0.58	0.62	0.65	0.68	0.71	0.74	0.77	0.80	0.83
475°	--	--	--	--	--	0.54	0.58	0.62	0.65	0.68	0.71	0.74	0.77	0.80
500°	--	--	--	--	--	--	0.54	0.58	0.62	0.65	0.68	0.71	0.74	0.77



TABLE 3.—Densities of 0.5 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.016	1.022	1.027	1.031	1.035	1.039	1.043	1.048	1.051	1.055	1.064	1.072	1.080	1.088
50	1.012	1.015	1.020	1.026	1.030	1.034	1.039	1.042	1.046	1.050	1.058	1.067	1.075	1.083
75	1.002	1.005	1.009	1.017	1.021	1.026	1.032	1.034	1.038	1.042	1.051	1.059	1.069	1.077
100	0.999	0.991	0.996	1.005	1.010	1.015	1.021	1.024	1.029	1.032	1.041	1.050	1.060	1.069
125	0.971	0.975	0.980	0.990	0.995	1.000	1.008	1.011	1.015	1.020	1.029	1.039	1.050	1.059
150	0.950	0.955	0.960	0.971	0.977	0.983	0.992	0.995	1.000	1.005	1.015	1.026	1.038	1.048
175	0.925	0.931	0.938	0.950	0.956	0.963	0.972	0.976	0.982	0.988	0.999	1.011	1.024	1.035
200	0.897	0.905	0.913	0.925	0.933	0.940	0.950	0.955	0.961	0.968	0.981	0.994	1.009	1.020
225	0.865	0.875	0.884	0.897	0.906	0.914	0.924	0.931	0.938	0.946	0.961	0.975	0.992	1.004
250	0.829	0.842	0.853	0.866	0.876	0.885	0.896	0.904	0.913	0.921	0.939	0.955	0.972	0.986
275	0.789	0.806	0.818	0.831	0.843	0.854	0.864	0.875	0.885	0.894	0.915	0.932	0.951	0.967
300	0.746	0.767	0.780	0.793	0.806	0.819	0.830	0.843	0.854	0.865	0.888	0.908	0.929	0.946
325	--	0.724	0.740	0.752	0.767	0.781	0.792	0.808	0.821	0.833	0.860	0.882	0.904	0.923
350	--	0.68*	0.70*	0.71*	0.725	0.741	0.752	0.771	0.785	0.798	0.829	0.854	0.879	0.897
375	--	0.63*	0.65*	0.66*	0.68*	0.70*	0.71*	0.731	0.747	0.762	0.797	0.824	0.850	0.873
400	--	--	--	--	0.63*	0.65*	0.66*	0.69*	0.71*	0.722	0.762	0.792	0.820	0.846
425	--	--	--	--	--	--	--	0.64*	0.66*	0.68*	0.725	0.758	0.788	0.816
450	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.64*	0.69*	0.723	0.755	0.786
475	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.64*	0.685	0.719	0.753
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.65*	0.68*	0.719

*Extrapolated values

TABLE 4.—Densities of 1 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.038	1.042	1.046	1.052	1.055	1.059	1.064	1.067	1.071	1.075	1.083	1.092	1.100	1.107
50	1.031	1.035	1.038	1.045	1.050	1.054	1.057	1.060	1.065	1.068	1.077	1.086	1.094	1.102
75	1.020	1.024	1.024	1.036	1.042	1.046	1.048	1.051	1.057	1.060	1.069	1.078	1.087	1.095
100	1.006	1.010	1.015	1.024	1.030	1.035	1.037	1.039	1.046	1.049	1.059	1.069	1.078	1.087
125	0.989	0.993	0.999	1.009	1.016	1.021	1.023	1.026	1.033	1.036	1.046	1.057	1.067	1.077
150	0.968	0.974	0.980	0.991	0.999	1.005	1.009	1.010	1.018	1.022	1.034	1.044	1.056	1.066
175	0.945	0.951	0.958	0.970	0.979	0.985	0.987	0.993	1.000	1.005	1.019	1.030	1.043	1.053
200	0.918	0.926	0.934	0.946	0.956	0.963	0.966	0.973	0.980	0.986	1.001	1.012	1.027	1.037
225	0.893	0.905	0.917	0.932	0.940	0.947	0.951	0.957	0.965	0.972	0.987	1.000	1.014	1.024
250	0.866	0.886	0.897	0.915	0.926	0.930	0.936	0.942	0.950	0.957	0.974	0.987	1.002	1.012
275	0.819	0.842	0.845	0.866	0.874	0.879	0.882	0.891	0.898	0.906	0.923	0.937	0.952	0.967
300	0.780	0.795	0.800	0.821	0.831	0.836	0.842	0.849	0.856	0.863	0.881	0.895	0.910	0.925
325	--	0.755	0.771	0.782	0.795	0.800	0.807	0.813	0.819	0.826	0.844	0.858	0.873	0.888
350	--	0.71*	0.72*	0.741	0.754	0.761	0.766	0.773	0.780	0.787	0.805	0.819	0.834	0.849
375	--	0.67*	0.69*	0.70*	0.710	0.720	0.727	0.734	0.741	0.748	0.766	0.780	0.795	0.810
400	--	--	0.64*	0.65*	0.663	0.675	0.682	0.689	0.696	0.703	0.721	0.735	0.750	0.765
425	--	--	--	--	0.613	0.628	0.637	0.644	0.651	0.658	0.676	0.690	0.705	0.720
450	--	--	--	--	0.56*	0.58*	0.615	0.620	0.627	0.634	0.652	0.666	0.681	0.696
475	--	--	--	--	0.50*	0.53*	0.57*	0.57*	0.57*	0.58*	0.60*	0.614	0.629	0.644
500	--	--	--	--	0.44*	0.48*	0.52*	0.52*	0.52*	0.53*	0.55*	0.564	0.579	0.594

PRELIMINARY STEAM TABLES FOR NaCl SOLUTIONS

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS

TABLE 5.--Densities of 1.5 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.058	1.062	1.065	1.071	1.074	1.078	1.082	1.085	1.089	1.093	1.101	1.109	1.117	1.124
50	1.049	1.053	1.057	1.064	1.068	1.072	1.076	1.079	1.083	1.086	1.094	1.103	1.110	1.118
75	1.058	1.042	1.046	1.054	1.057	1.063	1.067	1.071	1.074	1.078	1.086	1.095	1.102	1.110
100	1.024	1.025	1.032	1.042	1.047	1.052	1.056	1.060	1.064	1.067	1.076	1.085	1.093	1.101
125	1.007	1.011	1.017	1.027	1.033	1.035	1.043	1.047	1.051	1.055	1.064	1.074	1.082	1.091
150	0.987	0.992	0.998	1.010	1.016	1.022	1.027	1.032	1.036	1.040	1.050	1.062	1.070	1.080
175	0.964	0.971	0.977	0.989	0.996	1.003	1.009	1.014	1.019	1.024	1.035	1.047	1.057	1.067
200	0.938	0.946	0.954	0.967	0.974	0.982	0.988	0.995	1.000	1.006	1.018	1.032	1.042	1.053
225	0.910	0.919	0.928	0.941	0.950	0.958	0.966	0.973	0.979	0.986	1.000	1.015	1.026	1.038
250	0.878	0.890	0.899	0.913	0.922	0.932	0.941	0.949	0.956	0.963	0.979	0.996	1.009	1.022
275	0.844	0.857	0.868	0.882	0.893	0.903	0.913	0.922	0.931	0.939	0.957	0.976	0.990	1.004
300	0.807	0.822	0.835	0.848	0.860	0.872	0.883	0.894	0.903	0.913	0.934	0.954	0.970	0.986
325	0.77	0.785	0.799	0.812	0.825	0.838	0.851	0.863	0.874	0.885	0.909	0.931	0.949	0.966
350	--	0.745	0.760	0.773	0.788	0.802	0.817	0.830	0.842	0.855	0.882	0.906	0.925	0.944
375	--	0.70*	0.72*	0.731	0.748	0.764	0.780	0.794	0.809	0.827	0.853	0.880	0.902	0.922
400	--	0.66*	0.68*	0.69*	0.71*	0.72*	0.741	0.757	0.773	0.788	0.823	0.852	0.877	0.898
425	--	--	--	0.64*	0.66*	0.68*	0.70*	0.72*	0.735	0.752	0.791	0.822	0.850	0.874
450	--	--	--	--	--	--	0.66*	0.68*	0.70*	0.73*	0.758	0.791	0.822	0.847
475	--	--	--	--	--	--	--	--	0.65*	0.67*	0.72*	0.759	0.793	0.820
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.68*	0.725	0.762	0.792

*Extrapolated values

TABLE 6.--Densities of 2 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.078	1.079	1.081	1.085	1.091	1.095	1.098	1.102	1.106	1.109	1.118	1.125	1.133	1.142
50	1.065	1.071	1.072	1.081	1.086	1.089	1.092	1.096	1.099	1.105	1.111	1.119	1.126	1.134
75	1.085	1.059	1.061	1.073	1.078	1.081	1.085	1.088	1.091	1.094	1.102	1.111	1.119	1.126
100	1.033	1.045	1.048	1.059	1.067	1.071	1.075	1.077	1.082	1.084	1.092	1.101	1.109	1.117
125	1.025	1.028	1.032	1.044	1.054	1.058	1.063	1.065	1.068	1.071	1.081	1.091	1.101	1.107
150	1.000	1.007	1.014	1.027	1.034	1.042	1.048	1.050	1.053	1.057	1.068	1.078	1.088	1.098
175	0.976	0.984	0.984	1.007	1.017	1.024	1.032	1.034	1.039	1.044	1.056	1.069	1.081	1.091
200	0.950	0.958	0.972	0.985	0.994	1.004	1.013	1.015	1.019	1.024	1.036	1.050	1.061	1.071
225	0.921	0.929	0.947	0.951	0.974	0.981	0.992	0.994	0.999	1.004	1.019	1.033	1.048	1.060
250	0.893	0.907	0.923	0.934	0.947	0.955	0.968	0.970	0.976	0.983	0.997	1.015	1.029	1.043
275	0.854	0.872	0.881	0.895	0.912	0.927	0.943	0.945	0.952	0.959	0.978	0.996	1.011	1.025
300	0.82*	0.83*	0.859	0.873	0.885	0.897	0.913	0.917	0.925	0.935	0.955	0.975	0.991	1.005
325	--	--	0.825	0.839	0.850	0.863	0.885	0.885	0.895	0.908	0.930	0.950	0.969	0.985
350	--	--	0.790	0.802	0.812	0.828	0.843	0.846	0.855	0.869	0.900	0.920	0.940	0.955
375	--	--	0.71*	0.763	0.772	0.789	0.814	0.822	0.836	0.849	0.884	0.904	0.925	0.944
400	--	--	--	0.72*	0.758	0.789	0.787	0.795	0.812	0.816	0.849	0.870	0.892	0.914
425	--	--	--	0.68*	0.693	0.706	0.743	0.747	0.756	0.782	0.810	0.840	0.870	0.894
450	--	--	--	--	0.634	0.640	0.701	0.707	0.724	0.746	0.780	0.810	0.840	0.871
475	--	--	--	--	0.61*	0.658	0.664	0.684	0.698	0.717	0.753	0.780	0.810	0.841
500	--	--	--	--	0.58*	0.56*	0.61*	0.62*	0.646	0.665	0.71*	0.750	0.791	0.820

*Extrapolated values

TABLE 7.—Densities of 2.5 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp. °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.092	1.096	1.099	1.104	1.108	1.111	1.114	1.118	1.122	1.125	1.133	1.141	1.149	1.156
50	1.084	1.087	1.090	1.097	1.101	1.104	1.109	1.112	1.115	1.118	1.126	1.134	1.142	1.149
75	1.072	1.075	1.078	1.087	1.091	1.095	1.101	1.103	1.107	1.110	1.118	1.126	1.133	1.141
100	1.057	1.061	1.064	1.075	1.079	1.084	1.091	1.093	1.096	1.100	1.108	1.117	1.124	1.132
125	1.040	1.044	1.048	1.060	1.066	1.071	1.078	1.080	1.084	1.088	1.096	1.106	1.114	1.122
150	1.019	1.024	1.031	1.043	1.049	1.055	1.064	1.066	1.070	1.074	1.083	1.094	1.102	1.111
175	0.995	1.001	1.011	1.024	1.031	1.037	1.048	1.049	1.054	1.058	1.067	1.080	1.089	1.099
200	0.968	0.976	0.989	1.003	1.010	1.017	1.029	1.031	1.036	1.041	1.053	1.066	1.075	1.086
225	0.938	0.948	0.965	0.979	0.988	0.995	1.008	1.010	1.016	1.022	1.035	1.049	1.060	1.072
250	0.906	0.918	0.939	0.953	0.963	0.971	0.985	0.988	0.994	1.001	1.016	1.032	1.044	1.057
275	0.87	0.884	0.911	0.925	0.935	0.945	0.960	0.963	0.971	0.979	0.996	1.013	1.026	1.040
300	0.84	0.848	0.881	0.894	0.906	0.916	0.933	0.937	0.946	0.954	0.974	0.993	1.009	1.023
325	--	0.81	0.849	0.862	0.874	0.886	0.903	0.908	0.918	0.928	0.951	0.971	0.988	1.004
350	--	0.77	0.814	0.826	0.840	0.853	0.872	0.878	0.889	0.900	0.926	0.948	0.967	0.984
375	--	--	0.78	0.789	0.804	0.818	0.838	0.846	0.858	0.871	0.900	0.924	0.945	0.963
400	--	--	0.74*	0.75*	0.765	0.781	0.802	0.811	0.826	0.840	0.872	0.898	0.922	0.942
425	--	--	--	0.71*	0.73*	0.74*	0.764	0.775	0.791	0.807	0.843	0.871	0.897	0.919
450	--	--	--	--	0.68*	0.70*	0.72*	0.74*	0.75*	0.772	0.812	0.843	0.872	0.894
475	--	--	--	--	--	--	0.68*	0.70*	0.72*	0.74*	0.780	0.813	0.845	0.868
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.70*	0.75*	0.782	0.817	0.843

*Extrapolated values

TABLE 8.—Densities of 3 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp. °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.129	1.132	1.135	1.139	1.143	1.146	1.150	1.153	1.156	1.160	1.164	1.166	1.168	1.170
50	1.098	1.102	1.105	1.112	1.118	1.121	1.124	1.128	1.131	1.134	1.142	1.149	1.157	1.164
75	1.086	1.091	1.093	1.102	1.110	1.113	1.116	1.122	1.124	1.127	1.133	1.141	1.149	1.157
100	1.071	1.076	1.079	1.090	1.099	1.103	1.106	1.113	1.115	1.117	1.123	1.132	1.140	1.148
125	1.054	1.059	1.064	1.076	1.087	1.090	1.093	1.102	1.104	1.106	1.112	1.122	1.130	1.139
150	1.034	1.040	1.046	1.059	1.071	1.075	1.079	1.088	1.090	1.093	1.099	1.110	1.119	1.128
175	1.012	1.018	1.027	1.040	1.054	1.058	1.063	1.072	1.075	1.078	1.085	1.097	1.106	1.115
200	0.987	0.994	1.006	1.019	1.033	1.039	1.044	1.054	1.057	1.061	1.069	1.082	1.092	1.101
225	0.959	0.967	0.987	0.996	1.011	1.017	1.023	1.031	1.038	1.042	1.052	1.065	1.075	1.085
250	0.930	0.938	0.957	0.971	0.985	0.993	1.000	1.011	1.016	1.021	1.033	1.049	1.062	1.075
275	0.895	0.906	0.931	0.944	0.958	0.967	0.975	0.986	0.992	0.998	1.013	1.031	1.045	1.059
300	0.864	0.872	0.902	0.914	0.927	0.935	0.945	0.959	0.969	0.974	0.991	1.011	1.026	1.041
325	--	0.837	0.871	0.882	0.895	0.907	0.920	0.930	0.940	0.945	0.964	0.983	1.002	1.023
350	--	--	0.839	0.848	0.860	0.874	0.887	0.898	0.909	0.921	0.943	0.963	0.984	1.004
375	--	--	0.804	0.812	0.822	0.838	0.853	0.868	0.875	0.882	0.901	0.921	0.941	0.961
400	--	--	0.768	0.773	0.782	0.800	0.817	0.828	0.839	0.849	0.870	0.891	0.911	0.931
425	--	--	0.73*	0.74*	0.74*	0.760	0.770	0.780	0.789	0.799	0.820	0.841	0.862	0.883
450	--	--	0.69*	0.70*	0.70*	0.718	0.729	0.739	0.749	0.759	0.780	0.801	0.822	0.843
475	--	--	--	--	--	0.69*	0.70*	0.71*	0.72*	0.73*	0.75*	0.77*	0.79*	0.81*
500	--	--	--	--	--	0.69*	0.70*	0.71*	0.72*	0.73*	0.75*	0.77*	0.79*	0.81*

*Extrapolated values

FEDERATION OF PURE APPLIED CHEMISTS

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS

TABLE 9.—Densities of 3.5 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.126	1.078	1.110	1.134	1.139	1.142	1.045	1.149	1.152	1.155	1.165	1.171	1.178	1.185
50	1.113	1.117	1.120	1.127	1.133	1.136	1.139	1.143	1.146	1.149	1.157	1.164	1.172	1.178
75	1.100	1.106	1.108	1.117	1.125	1.128	1.131	1.137	1.139	1.142	1.148	1.156	1.163	1.171
100	1.083	1.091	1.074	1.105	1.114	1.118	1.121	1.128	1.130	1.132	1.138	1.147	1.154	1.162
125	1.066	1.074	1.079	1.091	1.102	1.105	1.108	1.117	1.119	1.121	1.127	1.137	1.144	1.153
150	1.047	1.055	1.061	1.074	1.086	1.090	1.094	1.103	1.105	1.108	1.114	1.125	1.133	1.142
175	1.026	1.034	1.043	1.055	1.068	1.073	1.078	1.087	1.090	1.093	1.100	1.112	1.121	1.131
200	1.002	1.011	1.022	1.035	1.049	1.054	1.059	1.067	1.072	1.076	1.084	1.097	1.107	1.119
225	0.977	0.984	0.998	1.012	1.027	1.033	1.039	1.050	1.054	1.058	1.068	1.081	1.093	1.105
250	0.950	0.956	0.974	0.988	1.002	1.010	1.017	1.028	1.032	1.037	1.049	1.065	1.078	1.090
275	0.921	0.926	0.949	0.962	0.975	0.984	0.992	1.003	1.009	1.015	1.030	1.047	1.061	1.075
300	0.886	0.893	0.921	0.933	0.946	0.956	0.966	0.977	0.986	0.991	1.008	1.028	1.042	1.057
325	0.85*	0.860	0.892	0.903	0.915	0.927	0.938	0.949	0.958	0.966	0.986	1.007	1.024	1.040
350	--	0.82*	0.861	0.870	0.882	0.895	0.907	0.918	0.928	0.940	0.961	0.985	1.004	1.021
375	--	0.78*	0.821	0.834	0.844	0.860	0.874	0.885	0.896	0.912	0.936	0.962	0.982	1.001
400	--	--	0.79*	0.796	0.805	0.823	0.840	0.851	0.862	0.882	0.909	0.937	0.960	0.979
425	--	--	--	0.76*	0.77*	0.791	0.811	0.821	0.832	0.852	0.881	0.912	0.937	0.958
450	--	--	--	--	--	0.739	0.759	0.770	0.780	0.815	0.845	0.885	0.912	0.935
475	--	--	--	--	--	0.708	0.734	0.746	0.757	0.787	0.817	0.857	0.887	0.911
500	--	--	--	--	--	0.67*	0.69*	0.72*	0.74*	0.75*	0.780	0.829	0.863	0.888

*Extrapolated values

TABLE 10.—Densities of 4 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.140	1.142	1.145	1.150	1.153	1.157	1.159	1.163	1.165	1.169	1.177	1.184	1.192	1.198
50	1.128	1.131	1.135	1.141	1.145	1.149	1.153	1.156	1.160	1.163	1.170	1.178	1.185	1.193
75	1.115	1.119	1.123	1.131	1.136	1.140	1.145	1.148	1.151	1.154	1.162	1.171	1.178	1.187
100	1.099	1.105	1.109	1.119	1.124	1.129	1.135	1.137	1.141	1.144	1.153	1.162	1.169	1.179
125	1.083	1.089	1.094	1.105	1.110	1.116	1.123	1.125	1.129	1.133	1.142	1.152	1.159	1.171
150	1.064	1.071	1.077	1.089	1.095	1.101	1.109	1.111	1.115	1.120	1.130	1.140	1.148	1.159
175	1.044	1.052	1.058	1.071	1.078	1.084	1.093	1.095	1.100	1.105	1.116	1.127	1.135	1.149
200	1.022	1.031	1.037	1.051	1.058	1.066	1.075	1.077	1.083	1.089	1.101	1.113	1.123	1.137
225	0.999	1.008	1.015	1.029	1.037	1.045	1.055	1.058	1.065	1.071	1.084	1.098	1.109	1.124
250	0.974	0.984	0.992	1.005	1.014	1.023	1.033	1.037	1.044	1.051	1.065	1.081	1.093	1.109
275	0.947	0.954	0.966	0.980	0.989	0.998	1.009	1.014	1.022	1.030	1.047	1.063	1.077	1.093
300	0.919	0.930	0.939	0.952	0.962	0.972	0.983	0.989	0.999	1.007	1.026	1.044	1.059	1.075
325	0.892	0.901	0.910	0.923	0.933	0.944	0.955	0.962	0.973	0.982	1.004	1.023	1.042	1.057
350	--	0.870	0.882	0.892	0.902	0.914	0.925	0.934	0.946	0.956	0.981	1.001	1.021	1.037
375	--	0.837	0.848	0.858	0.870	0.882	0.893	0.903	0.917	0.929	0.956	0.978	1.000	1.016
400	--	0.805	0.816	0.825	0.838	0.848	0.859	0.871	0.882	0.894	0.924	0.948	0.973	0.989
425	--	0.772*	0.782*	0.794*	0.804*	0.817*	0.828*	0.838*	0.850*	0.864*	0.900*	0.926*	0.954*	0.971*
450	--	0.73*	0.74*	0.75*	0.76*	0.77*	0.78*	0.80*	0.81*	0.82*	0.86*	0.90*	0.93*	0.95*
475	--	--	--	0.71*	0.72*	0.73*	0.74*	0.75*	0.76*	0.78*	0.82*	0.87*	0.91*	0.93*
500	--	--	--	--	--	--	0.70*	0.72*	0.74*	0.76*	0.81*	0.87*	0.92*	0.95*

*Extrapolated values

C16 PREPARED BY THE U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE: 1961 O-541111
 VOL. 1, PART 1, CHAPTER 1, TABLES FOR NaCl SOLUTIONS C17

TABLE 11.—Densities of 4.5 molal NaCl solutions, g/cm^3

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ± 0.005 and ± 0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.155	1.158	1.161	1.165	1.168	1.171	1.174	1.177	1.181	1.184	1.191	1.198	1.205	1.212
50	1.142	1.146	1.149	1.155	1.159	1.163	1.167	1.170	1.173	1.177	1.184	1.192	1.199	1.206
75	1.128	1.133	1.136	1.145	1.149	1.155	1.157	1.161	1.165	1.168	1.176	1.184	1.191	1.199
100	1.113	1.118	1.122	1.132	1.137	1.142	1.146	1.151	1.154	1.158	1.166	1.175	1.183	1.191
125	1.096	1.102	1.107	1.118	1.123	1.129	1.133	1.138	1.142	1.146	1.155	1.165	1.173	1.182
150	1.078	1.084	1.090	1.102	1.108	1.114	1.119	1.125	1.129	1.133	1.143	1.154	1.162	1.172
175	1.058	1.065	1.071	1.084	1.091	1.097	1.103	1.109	1.114	1.118	1.129	1.141	1.150	1.161
200	1.037	1.045	1.051	1.064	1.072	1.079	1.085	1.092	1.097	1.102	1.114	1.127	1.137	1.148
225	1.014	1.023	1.030	1.043	1.051	1.059	1.066	1.073	1.079	1.084	1.098	1.112	1.123	1.135
250	0.990	1.000	1.007	1.020	1.029	1.037	1.045	1.052	1.059	1.065	1.080	1.095	1.108	1.121
275	0.965	0.975	0.983	0.996	1.005	1.013	1.022	1.030	1.037	1.045	1.062	1.078	1.092	1.106
300	0.938	0.949	0.957	0.970	0.979	0.988	0.997	1.007	1.014	1.022	1.041	1.059	1.074	1.090
325	0.904	0.922	0.930	0.942	0.951	0.961	0.971	0.981	0.989	0.999	1.020	1.038	1.056	1.072
350	--	0.893	0.902	0.912	0.922	0.933	0.943	0.954	0.963	0.973	0.997	1.017	1.036	1.054
375	--	0.863	0.872	0.880	0.891	0.902	0.914	0.925	0.936	0.946	0.972	0.994	1.015	1.034
400	--	0.831	0.841	0.847	0.858	0.870	0.883	0.895	0.906	0.918	0.947	0.970	0.993	1.014
425	--	0.80*	0.81*	0.81*	0.82*	0.836	0.850	0.863	0.875	0.888	0.920	0.945	0.970	0.993
450	--	0.76*	0.77*	0.78*	0.79*	0.80*	0.82*	0.83*	0.843	0.857	0.892	0.919	0.946	0.970
475	--	--	--	--	--	0.76*	0.78*	0.79*	0.81*	0.82*	0.862	0.891	0.921	0.947
500	--	--	--	--	--	--	--	--	0.77*	0.79*	0.831	0.862	0.895	0.922

*Extrapolated values

TABLE 12.—Densities of 5 molal NaCl solutions, g/cm^3

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ± 0.005 and ± 0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.168	1.172	1.175	1.179	1.182	1.185	1.188	1.191	1.194	1.198	1.205	1.212	1.219	1.225
50	1.153	1.156	1.163	1.170	1.173	1.177	1.180	1.184	1.187	1.190	1.198	1.205	1.212	1.219
75	1.137	1.147	1.151	1.158	1.163	1.167	1.171	1.175	1.178	1.181	1.189	1.197	1.204	1.212
100	1.119	1.132	1.136	1.146	1.151	1.156	1.160	1.164	1.167	1.171	1.180	1.188	1.195	1.203
125	1.101	1.116	1.121	1.132	1.137	1.142	1.147	1.152	1.155	1.159	1.169	1.178	1.185	1.194
150	1.083	1.099	1.104	1.116	1.122	1.128	1.133	1.138	1.142	1.146	1.157	1.166	1.175	1.184
175	1.061	1.080	1.086	1.098	1.105	1.111	1.117	1.123	1.127	1.132	1.143	1.154	1.163	1.173
200	1.042	1.060	1.066	1.079	1.086	1.093	1.099	1.106	1.110	1.116	1.128	1.140	1.150	1.161
225	1.021	1.043	1.049	1.063	1.070	1.077	1.084	1.091	1.097	1.104	1.117	1.129	1.139	1.149
250	0.994	1.016	1.023	1.036	1.044	1.052	1.059	1.067	1.073	1.079	1.095	1.079	1.079	1.079
275	0.975	0.991	0.998	1.011	1.019	1.027	1.037	1.045	1.052	1.059	1.076	1.079	1.079	1.079
300	0.950	0.966	0.974	0.988	0.995	1.004	1.013	1.022	1.029	1.037	1.057	1.056	1.056	1.056
325	0.922	0.939	0.947	0.963	0.968	0.978	0.987	0.997	1.005	1.014	1.035	1.033	1.033	1.033
350	--	0.910	0.917	0.929	0.939	0.950	0.960	0.970	0.979	0.989	1.012	1.012	1.012	1.012
375	--	0.881	0.890	0.899	0.909	0.920	0.931	0.942	0.952	0.963	0.987	1.010	1.011	1.011
400	--	0.850	0.863	0.867	0.877	0.889	0.901	0.912	0.924	0.936	0.964	0.967	0.967	0.967
425	--	0.82*	0.83*	0.83*	0.844	0.856	0.867	0.878	0.889	0.902	0.937	0.933	0.933	0.933
450	--	0.78*	0.80*	0.80*	0.81*	0.82*	0.83*	0.84*	0.84*	0.85*	0.897	0.893	0.893	0.893
475	--	--	--	--	0.77*	0.79*	0.81*	0.82*	0.83*	0.84*	0.885	0.881	0.881	0.881
500	--	--	--	--	--	--	--	0.78*	0.81*	0.81*	0.811	0.811	0.811	0.811

*Extrapolated values

TABLE 13.—Densities of 5.5 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.185	1.186	1.189	1.193	1.196	1.199	1.202	1.205	1.209	1.211	1.218	1.225	1.232	1.238
50	1.171	1.174	1.177	1.183	1.187	1.191	1.194	1.197	1.201	1.204	1.211	1.218	1.225	1.232
75	1.157	1.161	1.164	1.172	1.176	1.180	1.184	1.188	1.192	1.195	1.202	1.210	1.217	1.224
100	1.142	1.146	1.150	1.159	1.164	1.169	1.173	1.177	1.181	1.184	1.193	1.200	1.209	1.215
125	1.125	1.130	1.135	1.145	1.150	1.156	1.160	1.165	1.169	1.172	1.182	1.190	1.198	1.206
150	1.107	1.113	1.118	1.129	1.135	1.141	1.146	1.151	1.156	1.160	1.169	1.178	1.187	1.195
175	1.088	1.094	1.100	1.112	1.118	1.124	1.130	1.135	1.141	1.145	1.156	1.166	1.175	1.185
200	1.068	1.074	1.080	1.093	1.100	1.107	1.112	1.119	1.124	1.128	1.141	1.152	1.162	1.172
225	1.046	1.053	1.059	1.072	1.080	1.087	1.094	1.100	1.106	1.112	1.125	1.137	1.148	1.160
250	1.024	1.030	1.037	1.050	1.058	1.066	1.073	1.080	1.087	1.093	1.108	1.121	1.133	1.146
275	0.999	1.007	1.014	1.027	1.035	1.043	1.051	1.059	1.066	1.072	1.090	1.104	1.116	1.131
300	0.974	0.982	0.989	1.001	1.010	1.019	1.028	1.036	1.044	1.052	1.070	1.086	1.101	1.116
325	0.947	0.955	0.963	0.975	0.984	0.993	1.002	1.012	1.021	1.029	1.049	1.067	1.083	1.099
350	0.919	0.928	0.936	0.946	0.956	0.965	0.976	0.986	0.995	1.004	1.027	1.046	1.065	1.082
375	0.89*	0.899	0.908	0.916	0.926	0.937	0.946	0.959	0.969	0.979	1.004	1.025	1.045	1.064
400	0.85*	0.868	0.878	0.885	0.895	0.907	0.916	0.930	0.941	0.952	0.979	1.002	1.025	1.044
425	--	0.84*	0.846	0.852	0.863	0.875	0.887	0.899	0.912	0.924	0.954	0.979	1.003	1.024
450	--	0.80*	0.81*	0.82*	0.83*	0.84*	0.854	0.868	0.881	0.894	0.927	0.954	0.981	1.004
475	--	--	0.78*	0.78*	0.79*	0.81*	0.82*	0.83*	0.85*	0.86*	0.898	0.928	0.958	0.982
500	--	--	--	--	--	--	0.78*	0.80*	0.82*	0.83*	0.869	0.902	0.934	0.959

*Extrapolated values

TABLE 14.—Densities of 6 molal NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.198	1.201	1.205	1.207	1.210	1.213	1.216	1.219	1.222	1.225	1.232	1.239	1.245	1.251
50	1.184	1.188	1.191	1.196	1.200	1.203	1.207	1.211	1.214	1.217	1.224	1.231	1.238	1.244
75	1.170	1.174	1.178	1.184	1.189	1.192	1.196	1.201	1.204	1.207	1.215	1.222	1.229	1.236
100	1.154	1.159	1.163	1.171	1.176	1.180	1.184	1.189	1.193	1.197	1.205	1.213	1.220	1.228
125	1.138	1.142	1.147	1.156	1.161	1.166	1.171	1.177	1.181	1.185	1.193	1.202	1.210	1.218
150	1.120	1.125	1.130	1.140	1.146	1.151	1.157	1.163	1.167	1.171	1.181	1.191	1.199	1.208
175	1.101	1.107	1.112	1.123	1.129	1.135	1.141	1.148	1.152	1.157	1.167	1.178	1.187	1.197
200	1.081	1.087	1.093	1.104	1.111	1.117	1.123	1.131	1.136	1.141	1.153	1.164	1.174	1.185
225	1.060	1.067	1.073	1.084	1.091	1.098	1.105	1.113	1.119	1.124	1.137	1.149	1.161	1.172
250	1.038	1.045	1.052	1.063	1.071	1.078	1.085	1.094	1.099	1.106	1.120	1.134	1.146	1.154
275	1.015	1.022	1.029	1.040	1.048	1.056	1.064	1.073	1.079	1.086	1.102	1.117	1.130	1.143
300	0.991	0.998	1.005	1.016	1.025	1.033	1.041	1.050	1.057	1.065	1.083	1.099	1.114	1.128
325	0.965	0.973	0.981	0.991	1.000	1.009	1.018	1.027	1.035	1.043	1.063	1.080	1.095	1.110
350	0.939	0.947	0.955	0.964	0.974	0.983	0.992	1.002	1.010	1.019	1.040	1.058	1.073	1.088
375	0.91*	0.919	0.928	0.938	0.948	0.958	0.968	0.978	0.988	0.998	1.020	1.038	1.053	1.068
400	0.88*	0.891	0.900	0.910	0.920	0.930	0.940	0.950	0.960	0.970	1.000	1.018	1.033	1.048
425	--	0.86*	0.87*	0.88*	0.89*	0.90*	0.91*	0.92*	0.93*	0.94*	0.975	0.993	1.008	1.023
450	--	0.83*	0.84*	0.85*	0.86*	0.87*	0.88*	0.89*	0.90*	0.91*	0.945	0.963	0.978	0.993
475	--	--	--	--	--	0.86*	0.87*	0.88*	0.89*	0.90*	0.935	0.953	0.968	0.983
500	--	--	--	--	--	--	0.86*	0.87*	0.88*	0.89*	0.930	0.948	0.963	0.978

*Extrapolated values

TABLE 15.--Densities of 1 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.001	1.010	1.015	1.019	1.023	1.027	1.032	1.036	1.040	1.044	1.052	1.061	1.069	1.077
50	1.000	1.003	1.008	1.014	1.017	1.021	1.027	1.029	1.034	1.038	1.046	1.055	1.063	1.071
75	0.991	0.993	0.997	1.004	1.007	1.013	1.015	1.020	1.025	1.029	1.039	1.047	1.056	1.065
100	0.978	0.979	0.984	0.992	0.996	1.001	1.008	1.010	1.015	1.019	1.029	1.038	1.049	1.058
125	0.960	0.963	0.968	0.977	0.980	0.986	0.993	0.996	1.001	1.007	1.017	1.027	1.039	1.047
150	0.939	0.943	0.947	0.957	0.962	0.968	0.978	0.980	0.985	0.991	1.003	1.014	1.026	1.037
175	0.914	0.919	0.924	0.936	0.940	0.947	0.957	0.961	0.967	0.974	0.986	0.998	1.012	1.023
200	0.886	0.893	0.899	0.910	0.916	0.923	0.934	0.939	0.945	0.953	0.968	0.980	0.997	1.008
225	0.853	0.862	0.869	0.881	0.888	0.897	0.908	0.914	0.921	0.930	0.947	0.961	0.979	0.991
250	0.817	0.829	0.837	0.849	0.858	0.867	0.879	0.886	0.896	0.905	0.924	0.940	0.958	0.972
275	0.776	0.793	0.800	0.813	0.824	0.835	0.845	0.856	0.867	0.877	0.900	0.916	0.936	0.953
300	--	0.754	0.761	0.773	0.786	0.799	0.810	0.823	0.834	0.847	0.872	0.891	0.911	0.931
325	--	0.71*	0.719	0.731	0.746	0.760	0.770	0.788	0.801	0.814	0.843	0.864	0.887	0.907
350	--	--	0.68*	0.69*	0.703	0.719	0.729	0.750	0.764	0.777	0.811	0.835	0.860	0.882
375	--	--	--	--	0.66*	0.67*	0.68*	0.709	0.726	0.740	0.779	0.804	0.831	0.855
400	--	--	--	--	--	--	--	0.66*	0.68*	0.698	0.741	0.771	0.800	0.827
425	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.65*	0.699	0.735	0.766	0.796
450	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.65*	0.699	0.732	0.764
475	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.659	0.694	0.730
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.67*	0.695

*Extrapolated values

TABLE 16.--Densities of 3 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.018	1.024	1.028	1.033	1.037	1.041	1.045	1.050	1.053	1.057	1.065	1.074	1.082	1.091
50	1.014	1.017	1.021	1.028	1.031	1.035	1.040	1.043	1.047	1.051	1.059	1.068	1.076	1.085
75	1.003	1.006	1.010	1.018	1.022	1.027	1.033	1.035	1.039	1.043	1.052	1.060	1.070	1.078
100	0.990	0.992	0.997	1.006	1.011	1.015	1.022	1.025	1.029	1.033	1.042	1.051	1.061	1.070
125	0.972*	0.976	0.981	0.991	0.996	1.001	1.009	1.012	1.017	1.021	1.030	1.040	1.051	1.060
150	0.952*	0.956	0.961	0.972	0.978	0.984	0.993	0.996	1.001	1.006	1.016	1.027	1.038	1.049
175	0.927	0.932	0.939	0.951	0.957	0.964	0.973	0.977	0.983	0.989	1.000	1.012	1.025	1.037
200	0.899	0.906	0.914	0.926	0.934	0.941	0.951	0.956	0.962	0.969	0.982	0.995	1.011	1.021
225	0.867	0.876	0.885	0.898	0.907	0.915	0.925	0.932	0.937	0.947	0.962	0.976	0.993	1.007
250	0.831	0.843	0.854	0.867	0.877	0.886	0.897	0.905	0.914	0.922	0.940	0.956	0.973	0.987
275	0.793	0.807	0.817	0.832	0.844	0.855	0.865	0.876	0.886	0.895	0.916	0.933	0.952	0.968
300	0.747	0.768	0.781	0.794	0.807	0.820	0.831	0.843	0.855	0.866	0.891	0.909	0.927	0.947
325	--	0.725	0.741	0.753	0.768	0.782	0.793	0.807	0.822	0.834	0.861	0.883	0.905	0.924
350	--	--	0.72*	0.71*	0.726	0.742	0.753	0.772	0.786	0.799	0.830	0.855	0.879	0.905
375	--	--	--	--	0.68*	0.70*	0.71*	0.732	0.745	0.763	0.795	0.821	0.844	0.874
400	--	--	--	--	--	--	--	0.69*	0.71*	0.724	0.763	0.788	0.811	0.842
425	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.68*	0.724	0.751	0.773	0.807
450	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.68*	0.725	0.757	0.795
475	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.682	0.724	0.765
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.68*	0.69*	0.727

*Extrapolated values

TABLE 17.—Densities of 5 weight percent NaCl solutions, g/cm^3

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ± 0.005 and ± 0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.033	1.038	1.042	1.046	1.051	1.055	1.059	1.063	1.067	1.070	1.079	1.087	1.095	1.103
50	1.027	1.031	1.034	1.041	1.046	1.049	1.054	1.057	1.061	1.064	1.073	1.081	1.089	1.097
75	1.016	1.020	1.023	1.032	1.037	1.042	1.047	1.050	1.053	1.057	1.065	1.073	1.083	1.091
100	1.003	1.006	1.010	1.020	1.026	1.031	1.036	1.040	1.044	1.047	1.055	1.064	1.074	1.082
125	0.985	0.989	0.995	1.005	1.012	1.017	1.024	1.028	1.031	1.035	1.043	1.053	1.064	1.073
150	0.964	0.970	0.975	0.986	0.994	1.000	1.008	1.012	1.017	1.021	1.030	1.041	1.052	1.062
175	0.940	0.946	0.953	0.966	0.974	0.980	0.988	0.994	0.999	1.004	1.014	1.026	1.038	1.049
200	0.913	0.920	0.929	0.941	0.952	0.958	0.967	0.973	0.978	0.985	0.996	1.010	1.023	1.035
225	0.882	0.890	0.901	0.914	0.926	0.933	0.942	0.951	0.957	0.963	0.977	0.991	1.007	1.019
250	0.848	0.857	0.871	0.885	0.896	0.905	0.915	0.924	0.932	0.939	0.955	0.971	0.987	1.002
275	0.809	0.821	0.838	0.851	0.864	0.875	0.884	0.896	0.905	0.913	0.932	0.950	0.967	0.983
300	0.765	0.783	0.802	0.815	0.828	0.841	0.852	0.865	0.876	0.885	0.906	0.926	0.946	0.963
325	--	0.741	0.764	0.776	0.790	0.804	0.816	0.831	0.843	0.854	0.879	0.902	0.922	0.941
350	--	0.70*	0.72*	0.734	0.749	0.765	0.777	0.794	0.808	0.821	0.849	0.875	0.897	0.918
375	--	0.66*	0.68*	0.69*	0.700	0.709	0.725	0.755	0.770	0.786	0.819	0.846	0.871	0.893
400	--	--	--	--	0.678	0.694	0.709	0.720	0.731	0.748	0.785	0.815	0.842	0.867
425	--	--	--	--	0.64*	0.65*	0.666	0.676	0.687	0.716	0.747	0.783	0.812	0.839
450	--	--	--	--	--	--	0.625	0.635	0.645	0.661	0.711	0.750	0.781	0.810
475	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.64*	0.676	0.714	0.747	0.779
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.63*	0.677	0.718	0.748

*Extrapolated values

TABLE 18.—Densities of 7 weight percent NaCl solutions, g/cm^3

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ± 0.005 and ± 0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.049	1.052	1.055	1.060	1.065	1.069	1.073	1.077	1.080	1.084	1.093	1.101	1.109	1.116
50	1.041	1.045	1.048	1.055	1.060	1.064	1.068	1.071	1.075	1.078	1.086	1.094	1.102	1.110
75	1.030	1.034	1.037	1.046	1.052	1.056	1.061	1.064	1.067	1.071	1.078	1.085	1.096	1.104
100	1.015	1.020	1.024	1.034	1.041	1.046	1.050	1.055	1.058	1.061	1.068	1.077	1.087	1.095
125	0.998	1.003	1.008	1.019	1.028	1.032	1.038	1.043	1.046	1.050	1.057	1.067	1.077	1.086
150	0.977	0.983	0.988	1.001	1.011	1.016	1.022	1.028	1.032	1.036	1.043	1.054	1.065	1.075
175	0.954	0.960	0.968	0.980	0.991	0.997	1.004	1.011	1.015	1.019	1.028	1.040	1.051	1.062
200	0.927	0.934	0.944	0.957	0.969	0.975	0.983	0.990	0.995	1.001	1.011	1.024	1.037	1.048
225	0.897	0.904	0.917	0.931	0.944	0.951	0.959	0.968	0.974	0.980	0.992	1.006	1.021	1.033
250	0.864	0.872	0.888	0.902	0.915	0.924	0.933	0.942	0.949	0.956	0.971	0.987	1.003	1.016
275	0.827	0.837	0.857	0.870	0.884	0.894	0.903	0.915	0.923	0.930	0.948	0.966	0.983	0.998
300	0.784	0.799	0.823	0.835	0.849	0.861	0.872	0.884	0.895	0.903	0.923	0.944	0.962	0.978
325	--	0.758	0.786	0.798	0.812	0.826	0.837	0.851	0.863	0.873	0.897	0.920	0.940	0.957
350	--	0.72*	0.74*	0.757	0.772	0.788	0.800	0.816	0.826	0.842	0.869	0.894	0.916	0.935
375	--	0.68*	0.70*	0.71*	0.732	0.748	0.764	0.778	0.792	0.808	0.839	0.866	0.890	0.911
400	--	--	--	--	0.69*	0.70*	0.725	0.741	0.757	0.772	0.807	0.837	0.863	0.886
425	--	--	--	--	--	--	0.69*	0.71*	0.715	0.732	0.771	0.806	0.834	0.860
450	--	--	--	--	--	--	--	--	0.67*	0.69*	0.741	0.771	0.804	0.832
475	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.71*	0.750	0.772	0.802
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.70*	0.744	0.774

*Extrapolated values

TABLE 19.—Densities of 9 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.064	1.067	1.070	1.074	1.079	1.083	1.087	1.091	1.094	1.098	1.107	1.114	1.122	1.129
50	1.055	1.059	1.062	1.066	1.075	1.078	1.082	1.085	1.089	1.092	1.100	1.108	1.116	1.125
75	1.043	1.048	1.051	1.060	1.067	1.070	1.074	1.079	1.082	1.085	1.092	1.100	1.109	1.117
100	1.029	1.034	1.037	1.048	1.056	1.060	1.064	1.070	1.073	1.075	1.082	1.091	1.100	1.108
125	1.011	1.017	1.022	1.034	1.043	1.047	1.052	1.059	1.061	1.064	1.071	1.081	1.090	1.099
150	0.991	0.997	1.003	1.016	1.026	1.031	1.037	1.044	1.047	1.050	1.057	1.068	1.078	1.088
175	0.967	0.974	0.983	0.995	1.008	1.013	1.019	1.027	1.031	1.034	1.042	1.055	1.065	1.075
200	0.941	0.949	0.960	0.973	0.985	0.992	0.998	1.007	1.011	1.016	1.025	1.039	1.050	1.062
225	0.912	0.919	0.933	0.947	0.961	0.968	0.975	0.985	0.991	0.996	1.007	1.021	1.035	1.047
250	0.880	0.888	0.906	0.920	0.933	0.942	0.950	0.960	0.967	0.972	0.986	1.003	1.018	1.031
275	0.845	0.853	0.876	0.889	0.903	0.913	0.922	0.933	0.941	0.948	0.965	0.983	0.999	1.014
300	0.803	0.816	0.843	0.855	0.869	0.881	0.892	0.904	0.915	0.921	0.940	0.961	0.978	0.994
325	--	0.777	0.803	0.819	0.834	0.847	0.859	0.872	0.883	0.893	0.915	0.938	0.957	0.974
350	--	0.73*	0.773	0.785	0.795	0.810	0.823	0.837	0.850	0.862	0.888	0.912	0.934	0.953
375	--	0.69*	0.73*	0.737	0.754	0.770	0.786	0.800	0.813	0.830	0.859	0.886	0.909	0.930
400	--	--	--	0.69*	0.71*	0.73*	0.748	0.764	0.780	0.795	0.828	0.858	0.883	0.905
425	--	--	--	--	--	--	0.70*	0.72*	0.738	0.755	0.794	0.829	0.856	0.880
450	--	--	--	--	--	--	--	--	0.69*	0.71*	0.765	0.798	0.827	0.853
475	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.734	0.765	0.796	0.825
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.70*	0.733	0.770	0.798

*Extrapolated values

TABLE 20.—Densities of 11 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.080	1.082	1.085	1.089	1.094	1.098	1.101	1.105	1.108	1.112	1.121	1.128	1.136	1.143
50	1.069	1.073	1.076	1.084	1.089	1.092	1.096	1.100	1.103	1.106	1.114	1.122	1.130	1.137
75	1.057	1.063	1.065	1.074	1.081	1.085	1.088	1.094	1.096	1.099	1.106	1.114	1.122	1.130
100	1.042	1.048	1.051	1.062	1.071	1.075	1.078	1.085	1.087	1.089	1.096	1.105	1.113	1.121
125	1.025	1.031	1.036	1.048	1.058	1.062	1.066	1.073	1.076	1.078	1.084	1.095	1.103	1.112
150	1.004	1.012	1.017	1.030	1.042	1.046	1.051	1.059	1.061	1.065	1.071	1.082	1.092	1.101
175	0.982	0.989	0.997	1.011	1.024	1.028	1.034	1.042	1.046	1.049	1.057	1.069	1.079	1.089
200	0.956	0.964	0.975	0.988	1.002	1.008	1.014	1.024	1.027	1.031	1.040	1.053	1.064	1.076
225	0.928	0.935	0.950	0.964	0.978	0.985	0.991	1.002	1.007	1.012	1.022	1.036	1.050	1.062
250	0.897	0.904	0.923	0.937	0.951	0.959	0.967	0.978	0.984	0.989	1.002	1.019	1.033	1.046
275	0.863	0.870	0.895	0.909	0.922	0.932	0.940	0.951	0.958	0.965	0.981	0.999	1.015	1.029
300	0.823	0.834	0.863	0.875	0.889	0.901	0.911	0.923	0.933	0.939	0.957	0.978	0.994	1.010
325	--	0.796	0.829	0.841	0.855	0.867	0.879	0.892	0.903	0.911	0.933	0.956	0.974	0.990
350	--	0.76*	0.795	0.807	0.817	0.832	0.845	0.858	0.870	0.882	0.906	0.931	0.951	0.970
375	--	--	0.75*	0.763	0.772	0.790	0.818	0.822	0.834	0.851	0.879	0.905	0.928	0.948
400	--	--	--	0.72*	0.730	0.751	0.784	0.788	0.804	0.818	0.849	0.879	0.903	0.924
425	--	--	--	--	0.69*	0.702	0.741	0.745	0.764	0.780	0.817	0.851	0.877	0.900
450	--	--	--	--	--	0.67*	0.703	0.709	0.730	0.748	0.789	0.821	0.850	0.875
475	--	--	--	--	--	--	0.66*	0.67*	0.69*	0.71*	0.761	0.789	0.820	0.847
500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.73*	0.760	0.794	0.822

*Extrapolated values

TABLE 21.—Densities of 13 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.095	1.097	1.100	1.103	1.109	1.112	1.116	1.119	1.123	1.126	1.135	1.142	1.150	1.157
50	1.083	1.088	1.090	1.098	1.104	1.107	1.110	1.114	1.117	1.120	1.128	1.135	1.144	1.151
75	1.071	1.077	1.079	1.088	1.096	1.099	1.102	1.108	1.110	1.113	1.119	1.129	1.136	1.144
100	1.055	1.062	1.065	1.076	1.085	1.089	1.092	1.099	1.101	1.103	1.109	1.119	1.127	1.135
125	1.038	1.045	1.050	1.062	1.073	1.076	1.080	1.088	1.090	1.097	1.098	1.108	1.117	1.126
150	1.018	1.026	1.032	1.045	1.057	1.061	1.065	1.074	1.076	1.079	1.085	1.096	1.106	1.115
175	0.996	1.003	1.013	1.026	1.040	1.044	1.049	1.058	1.061	1.064	1.071	1.083	1.093	1.103
200	0.971	0.979	0.991	1.004	1.018	1.024	1.030	1.039	1.042	1.047	1.055	1.068	1.078	1.090
225	0.944	0.951	0.966	0.980	0.995	1.002	1.008	1.019	1.023	1.027	1.037	1.052	1.064	1.076
250	0.914	0.921	0.940	0.954	0.968	0.976	0.984	0.995	1.000	1.006	1.018	1.034	1.048	1.061
275	0.882	0.888	0.913	0.926	0.940	0.950	0.958	0.969	0.975	0.982	0.997	1.016	1.030	1.044
300	0.843	0.853	0.883	0.895	0.908	0.920	0.930	0.941	0.952	0.957	0.974	0.995	1.011	1.026
325	--	0.816	0.850	0.862	0.875	0.888	0.900	0.911	0.922	0.930	0.951	0.973	0.990	1.007
350	--	0.77*	0.818	0.827	0.839	0.853	0.866	0.878	0.890	0.902	0.925	0.944	0.969	0.987
375	--	--	0.782	0.791	0.801	0.817	0.832	0.843	0.855	0.872	0.898	0.925	0.946	0.966
400	--	--	0.770	0.777	0.786	0.794	0.811	0.822	0.833	0.840	0.869	0.899	0.922	0.943
425	--	--	0.71*	0.72*	0.73*	0.738	0.757	0.767	0.778	0.808	0.839	0.872	0.897	0.920
450	--	--	--	--	--	0.704	0.724	0.735	0.745	0.774	0.803	0.843	0.871	0.895
475	--	--	--	--	--	0.67*	0.69*	0.701	0.713	0.746	0.773	0.813	0.843	0.869
500	--	--	--	--	--	--	--	0.67*	0.68*	0.70*	0.743	0.775	0.820	0.845

*Extrapolated values

TABLE 22.—Densities of 15 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.111	1.112	1.115	1.119	1.124	1.127	1.130	1.134	1.137	1.141	1.150	1.156	1.164	1.171
50	1.098	1.103	1.105	1.113	1.119	1.122	1.125	1.129	1.132	1.135	1.143	1.150	1.158	1.165
75	1.085	1.092	1.094	1.103	1.111	1.114	1.117	1.123	1.125	1.128	1.134	1.142	1.150	1.158
100	1.069	1.077	1.080	1.091	1.100	1.104	1.107	1.114	1.116	1.118	1.124	1.133	1.141	1.149
125	1.052	1.060	1.065	1.077	1.088	1.091	1.095	1.103	1.105	1.107	1.113	1.123	1.131	1.140
150	1.033	1.041	1.047	1.060	1.072	1.076	1.080	1.089	1.091	1.094	1.100	1.111	1.120	1.129
175	1.011	1.019	1.028	1.041	1.055	1.059	1.064	1.073	1.076	1.079	1.086	1.098	1.107	1.117
200	0.987	0.995	1.007	1.020	1.034	1.040	1.045	1.055	1.059	1.062	1.070	1.083	1.093	1.105
225	0.961	0.967	0.982	0.996	1.012	1.018	1.024	1.035	1.039	1.043	1.053	1.067	1.079	1.091
250	0.932	0.938	0.957	0.971	0.985	0.993	1.001	1.012	1.017	1.027	1.034	1.050	1.063	1.076
275	0.901	0.907	0.931	0.944	0.958	0.967	0.975	0.986	0.992	0.998	1.014	1.032	1.046	1.060
300	0.865	0.873	0.902	0.914	0.927	0.938	0.948	0.959	0.969	0.974	0.991	1.012	1.027	1.042
325	--	0.838	0.871	0.882	0.895	0.907	0.919	0.930	0.940	0.948	0.968	0.990	1.008	1.024
350	--	0.79*	0.839	0.848	0.860	0.874	0.887	0.898	0.904	0.921	0.943	0.967	0.986	1.005
375	--	--	0.804	0.812	0.822	0.839	0.853	0.864	0.873	0.892	0.917	0.943	0.964	0.983
400	--	--	0.768	0.773	0.782	0.800	0.817	0.834	0.839	0.861	0.889	0.918	0.941	0.961
425	--	--	0.73*	0.74*	0.75*	0.760	0.779	0.789	0.800	0.829	0.860	0.892	0.917	0.939
450	--	--	--	--	--	0.718	0.739	0.749	0.759	0.794	0.824	0.865	0.892	0.915
475	--	--	--	--	--	0.67*	0.69*	0.705	0.719	0.762	0.795	0.835	0.865	0.890
500	--	--	--	--	--	--	--	0.67*	0.68*	0.72*	0.768	0.808	0.847	0.867

*Extrapolated values

TABLE 23.--Densities of 17 weight percent NaCl solutions, g/cm³[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ± 0.005 and ± 0.05 for 2-place figures.]

14

C30

PRELIMINARY STEAM TABLES FOR NaCl SOLUTIONS

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.126	1.128	1.131	1.134	1.139	1.142	1.145	1.149	1.152	1.155	1.165	1.171	1.178	1.185
50	1.113	1.118	1.120	1.128	1.133	1.136	1.139	1.143	1.146	1.149	1.157	1.164	1.172	1.179
75	1.100	1.105	1.108	1.117	1.125	1.128	1.131	1.137	1.139	1.142	1.148	1.155	1.164	1.171
100	1.084	1.091	1.094	1.105	1.114	1.118	1.121	1.128	1.130	1.132	1.138	1.147	1.155	1.163
125	1.067	1.074	1.079	1.091	1.102	1.105	1.109	1.117	1.119	1.121	1.127	1.137	1.145	1.153
150	1.047	1.055	1.061	1.074	1.086	1.090	1.094	1.103	1.105	1.108	1.114	1.125	1.134	1.143
175	1.026	1.034	1.043	1.056	1.069	1.073	1.078	1.087	1.090	1.093	1.100	1.112	1.121	1.131
200	1.002	1.011	1.022	1.035	1.049	1.055	1.059	1.069	1.073	1.076	1.085	1.097	1.107	1.119
225	0.977	0.985	0.999	1.013	1.027	1.033	1.039	1.050	1.054	1.058	1.068	1.082	1.093	1.105
250	0.950	0.956	0.975	0.988	1.002	1.010	1.017	1.028	1.032	1.037	1.049	1.065	1.078	1.091
275	0.921	0.926	0.949	0.962	0.976	0.984	0.992	1.003	1.009	1.015	1.029	1.048	1.061	1.075
300	0.886	0.894	0.927	0.933	0.946	0.956	0.966	0.977	0.986	0.991	1.025	1.028	1.043	1.057
325	0.85*	0.860	0.892	0.903	0.915	0.927	0.938	0.949	0.958	0.966	0.986	1.008	1.024	1.040
350	--	0.82*	0.861	0.870	0.882	0.895	0.908	0.918	0.928	0.940	0.961	0.985	1.004	1.022
375	--	0.78*	0.821	0.834	0.844	0.860	0.874	0.885	0.896	0.912	0.936	0.967	0.982	1.001
400	--	--	0.79*	0.796	0.805	0.823	0.840	0.851	0.862	0.882	0.909	0.937	0.960	0.979
425	--	--	--	0.76*	0.77*	0.791	0.811	0.821	0.832	0.852	0.882	0.912	0.937	0.958
450	--	--	--	--	--	0.739	0.759	0.770	0.780	0.815	0.845	0.885	0.913	0.935
475	--	--	--	--	--	0.708	0.734	0.746	0.757	0.787	0.817	0.857	0.887	0.911
500	--	--	--	--	--	0.67*	0.69*	0.72*	0.74*	0.75*	0.789	0.829	0.863	0.888

*Extrapolated values

TABLE 24.--Densities of 19 weight percent NaCl solutions, g/cm³[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ± 0.005 and ± 0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.141	1.144	1.146	1.150	1.154	1.158	1.161	1.164	1.167	1.170	1.180	1.185	1.193	1.199
50	1.128	1.133	1.135	1.142	1.148	1.151	1.154	1.158	1.161	1.164	1.172	1.179	1.186	1.193
75	1.114	1.121	1.123	1.132	1.139	1.142	1.145	1.151	1.153	1.156	1.163	1.170	1.178	1.186
100	1.098	1.106	1.109	1.120	1.128	1.132	1.135	1.142	1.144	1.146	1.153	1.161	1.169	1.177
125	1.081	1.089	1.094	1.105	1.115	1.119	1.123	1.131	1.133	1.135	1.141	1.151	1.159	1.168
150	1.062	1.071	1.076	1.089	1.100	1.104	1.108	1.117	1.119	1.122	1.129	1.139	1.148	1.157
175	1.041	1.050	1.054	1.071	1.083	1.088	1.092	1.101	1.104	1.108	1.115	1.127	1.135	1.145
200	1.019	1.027	1.038	1.051	1.063	1.069	1.074	1.084	1.087	1.091	1.100	1.112	1.122	1.135
225	0.995	1.002	1.015	1.029	1.042	1.048	1.054	1.065	1.069	1.073	1.083	1.097	1.108	1.120
250	0.969	0.975	0.992	1.005	1.018	1.026	1.033	1.043	1.048	1.053	1.065	1.081	1.093	1.105
275	0.941	0.946	0.967	0.980	0.992	1.001	1.009	1.020	1.025	1.031	1.046	1.063	1.077	1.090
300	0.908	0.915	0.941	0.952	0.964	0.974	0.984	0.994	1.003	1.009	1.025	1.044	1.059	1.073
325	0.87*	0.884	0.912	0.923	0.935	0.946	0.957	0.967	0.976	0.984	1.004	1.024	1.041	1.056
350	--	0.870	0.880	0.892	0.903	0.915	0.927	0.937	0.947	0.959	0.979	1.001	1.021	1.038
375	--	0.837	0.848	0.858	0.870	0.882	0.893	0.906	0.916	0.931	0.955	0.980	1.000	1.018
400	--	0.803	0.814	0.823	0.835	0.848	0.859	0.871	0.887	0.899	0.929	0.956	0.978	0.997
425	--	0.77*	0.78*	0.786	0.796	0.812	0.823	0.838	0.855	0.869	0.902	0.932	0.956	0.977
450	--	--	--	0.75*	0.76*	0.77*	0.785	0.803	0.821	0.836	0.872	0.904	0.932	0.954
475	--	--	--	--	--	--	0.745	0.765	0.786	0.802	0.847	0.876	0.908	0.931
500	--	--	--	--	--	--	0.70*	0.725	0.748	0.766	0.810	0.842	0.880	0.909

*Extrapolated values

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS C31

TABLE 25.—Densities of 21 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

15

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.157	1.160	1.162	1.166	1.170	1.173	1.176	1.179	1.182	1.185	1.195	1.200	1.207	1.214
50	1.145	1.148	1.151	1.158	1.163	1.166	1.169	1.173	1.176	1.179	1.187	1.193	1.201	1.207
75	1.129	1.136	1.139	1.147	1.154	1.157	1.160	1.166	1.168	1.171	1.177	1.185	1.192	1.200
100	1.113	1.121	1.124	1.134	1.142	1.146	1.149	1.156	1.158	1.161	1.167	1.176	1.183	1.191
125	1.096	1.104	1.109	1.120	1.129	1.133	1.137	1.144	1.147	1.149	1.156	1.166	1.173	1.182
150	1.077	1.086	1.092	1.104	1.114	1.118	1.122	1.130	1.133	1.136	1.144	1.154	1.162	1.171
175	1.057	1.066	1.073	1.086	1.097	1.102	1.107	1.115	1.118	1.122	1.130	1.141	1.150	1.160
200	1.035	1.044	1.054	1.066	1.078	1.083	1.088	1.098	1.102	1.106	1.115	1.127	1.136	1.148
225	1.012	1.020	1.032	1.045	1.057	1.063	1.069	1.079	1.083	1.088	1.099	1.112	1.123	1.135
250	0.988	0.994	1.009	1.022	1.034	1.041	1.048	1.058	1.063	1.069	1.081	1.096	1.108	1.121
275	0.962	0.967	0.985	0.997	1.009	1.018	1.025	1.036	1.041	1.047	1.062	1.079	1.092	1.105
300	0.931	0.938	0.960	0.971	0.982	0.991	1.001	1.019	1.025	1.042	1.060	1.070	1.079	1.089
325	0.901	0.908	0.932	0.943	0.954	0.964	0.975	0.985	0.993	1.002	1.021	1.041	1.057	1.072
350	--	0.893	0.902	0.912	0.923	0.935	0.947	0.956	0.966	0.977	0.997	1.020	1.037	1.055
375	--	0.864	0.873	0.880	0.892	0.904	0.914	0.926	0.936	0.950	0.974	0.997	1.017	1.036
400	--	0.832	0.843	0.849	0.858	0.872	0.885	0.899	0.910	0.922	0.948	0.974	0.996	1.015
425	--	0.820*	0.81*	0.82*	0.83*	0.837	0.852	0.863	0.872	0.890	0.922	0.951	0.974	0.995
450	--	--	--	--	--	0.80*	0.82*	0.83*	0.849	0.863	0.898	0.925	0.951	0.973
475	--	--	--	--	--	--	--	--	0.819	0.835	0.868	0.899	0.927	0.951
500	--	--	--	--	--	--	--	--	0.78*	0.80*	0.837	0.868	0.903	0.928

* Extrapolated values

TABLE 26.—Densities of 23 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.172	1.176	1.179	1.182	1.186	1.189	1.192	1.195	1.198	1.201	1.211	1.215	1.222	1.228
50	1.159	1.164	1.167	1.173	1.178	1.181	1.184	1.188	1.191	1.194	1.202	1.208	1.216	1.222
75	1.145	1.151	1.154	1.162	1.168	1.171	1.174	1.180	1.182	1.185	1.192	1.200	1.207	1.214
100	1.128	1.136	1.140	1.149	1.156	1.160	1.163	1.170	1.172	1.175	1.182	1.191	1.198	1.206
125	1.111	1.119	1.124	1.134	1.142	1.146	1.151	1.158	1.161	1.164	1.171	1.180	1.188	1.196
150	1.093	1.102	1.107	1.118	1.127	1.131	1.136	1.144	1.147	1.150	1.159	1.169	1.177	1.186
175	1.073	1.082	1.089	1.101	1.110	1.115	1.121	1.129	1.132	1.136	1.145	1.156	1.165	1.175
200	1.052	1.061	1.069	1.081	1.091	1.097	1.102	1.112	1.116	1.120	1.130	1.142	1.151	1.163
225	1.030	1.039	1.048	1.061	1.071	1.078	1.084	1.093	1.098	1.103	1.114	1.127	1.138	1.150
250	1.007	1.015	1.027	1.039	1.049	1.056	1.063	1.073	1.078	1.084	1.097	1.111	1.123	1.136
275	0.983	0.989	1.003	1.015	1.025	1.033	1.041	1.051	1.057	1.063	1.078	1.094	1.107	1.120
300	0.955	0.961	0.978	0.989	0.999	1.009	1.017	1.027	1.035	1.041	1.059	1.076	1.090	1.105
325	0.927	0.933	0.952	0.962	0.973	0.982	0.993	1.002	1.011	1.018	1.038	1.057	1.073	1.088
350	0.90*	0.915	0.924	0.934	0.944	0.955	0.965	0.975	0.984	0.994	1.015	1.037	1.054	1.071
375	--	0.886	0.895	0.904	0.914	0.925	0.936	0.946	0.956	0.968	0.992	1.015	1.034	1.052
400	--	0.855	0.865	0.872	0.882	0.894	0.906	0.917	0.928	0.941	0.967	0.992	1.014	1.033
425	--	0.825	0.836	0.843	0.849	0.861	0.874	0.885	0.898	0.912	0.942	0.969	0.992	1.013
450	--	0.78*	0.79*	0.80*	0.813	0.823	0.843	0.855	0.868	0.882	0.915	0.944	0.970	0.991
475	--	--	--	--	0.77*	0.79*	0.80*	0.820	0.837	0.853	0.888	0.918	0.947	0.970
500	--	--	--	--	--	--	--	0.78*	0.80*	0.817	0.856	0.887	0.922	0.947

* Extrapolated values

TABLE 27.—Densities of 25 weight percent NaCl solutions, g/cm³

[The uncertainties in the densities are: 3-place figures ±0.005 and ±0.05 for 2-place figures.]

Temp °C	Pressure (bars)													
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000
25	1.188	1.192	1.195	1.199	1.202	1.205	1.207	1.211	1.213	1.217	1.226	1.231	1.237	1.243
50	1.175	1.179	1.183	1.188	1.193	1.196	1.200	1.204	1.207	1.210	1.217	1.224	1.231	1.237
75	1.160	1.167	1.170	1.177	1.182	1.185	1.189	1.194	1.197	1.200	1.208	1.215	1.222	1.229
100	1.143	1.152	1.155	1.164	1.169	1.173	1.177	1.183	1.186	1.190	1.198	1.206	1.213	1.221
125	1.127	1.135	1.140	1.149	1.155	1.160	1.164	1.171	1.174	1.178	1.186	1.195	1.203	1.211
150	1.109	1.117	1.122	1.133	1.140	1.145	1.150	1.157	1.161	1.164	1.174	1.184	1.192	1.201
175	1.090	1.099	1.104	1.116	1.123	1.129	1.134	1.142	1.146	1.150	1.160	1.171	1.180	1.190
200	1.070	1.078	1.085	1.097	1.105	1.111	1.116	1.125	1.129	1.134	1.146	1.157	1.167	1.178
225	1.049	1.058	1.065	1.075	1.085	1.091	1.098	1.107	1.111	1.117	1.130	1.142	1.154	1.165
250	1.027	1.035	1.044	1.055	1.064	1.071	1.078	1.087	1.092	1.099	1.112	1.127	1.139	1.151
275	1.004	1.011	1.021	1.032	1.041	1.049	1.057	1.066	1.072	1.079	1.094	1.110	1.123	1.136
300	0.979	0.986	0.997	1.007	1.017	1.025	1.033	1.043	1.050	1.057	1.075	1.092	1.106	1.120
325	0.952	0.960	0.971	0.981	0.991	1.001	1.010	1.019	1.027	1.035	1.055	1.073	1.089	1.104
350	0.926	0.937	0.945	0.954	0.964	0.974	0.983	0.993	1.002	1.012	1.033	1.053	1.070	1.087
375	0.90*	0.908	0.917	0.924	0.934	0.945	0.955	0.965	0.975	0.986	1.010	1.032	1.051	1.069
400	0.87*	0.877	0.886	0.893	0.903	0.915	0.925	0.935	0.947	0.960	0.986	1.010	1.031	1.050
425	--	0.84*	0.855	0.861	0.871	0.883	0.894	0.905	0.918	0.932	0.961	0.986	1.010	1.031
450	--	--	0.81*	0.82*	0.83*	0.848	0.861	0.874	0.887	0.902	0.934	0.963	0.988	1.010
475	--	--	--	--	--	0.81*	0.82*	0.836	0.857	0.871	0.905	0.937	0.965	0.988
500	--	--	--	--	--	--	--	0.812	0.827	0.842	0.880	0.910	0.940	0.965

*Extrapolated values

TABLE 28.—Interpolation coefficients for NaCl solutions

$$\{d = \frac{1000d_0 + M_2md_0}{1000 + A_0md_0 + B_0m^{3/2}d_0 + C_0m^2d_0}$$

where d_0 = density of water at temperature in g/cm³
and M_2 = molecular weight of NaCl.]

Temp (°C)	A ₀	B ₀	C ₀	d ₀
0	12.43	3.07	-.02	.999839
25	16.62	1.773	.098	.997047
50	18.00	1.66	.002	.988038
75	18.18	1.19	.12	.974844

TABLE 29.—NaCl interpolation formula coefficients—

17

Molality	Pressure (bars)															
	Est.	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250	1500	1750	2000	
0.5	A	1.0000	1.021	1.046	1.071	1.094	1.062	1.044	1.050	1.053	1.057	1.067	1.076	1.083	1.091	
	-10 ⁻¹⁰ °B	-0.319	0.219	0.744	1.071	1.305	1.476	1.585	1.637	1.640	1.608	1.553	1.484	1.401	1.314	1.224
1.0	A	1.0112	1.043	1.077	1.112	1.146	1.179	1.210	1.239	1.265	1.287	1.306	1.322	1.336	1.348	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.743	1.200	1.789	2.417	3.083	3.784	4.518	5.283	6.078	6.902	7.754	8.633	9.539	10.472	11.432
1.5	A	1.0249	1.063	1.104	1.146	1.188	1.229	1.269	1.307	1.343	1.376	1.407	1.436	1.462	1.486	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.628	1.213	1.828	2.473	3.147	3.850	4.581	5.339	6.124	6.935	7.771	8.632	9.518	10.430	11.368
2.0	A	1.0511	1.098	1.147	1.196	1.244	1.291	1.337	1.381	1.422	1.460	1.496	1.530	1.561	1.589	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.501	1.088	1.703	2.347	3.020	3.722	4.453	5.212	6.000	6.817	7.662	8.535	9.436	10.365	11.322
2.5	A	1.0794	1.134	1.189	1.243	1.296	1.348	1.398	1.446	1.491	1.534	1.575	1.614	1.650	1.684	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.402	1.000	1.625	2.277	2.955	3.659	4.389	5.145	5.926	6.732	7.563	8.420	9.303	10.212	11.148
3.0	A	1.1117	1.174	1.235	1.294	1.351	1.406	1.459	1.510	1.558	1.604	1.648	1.690	1.729	1.766	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.304	0.902	1.547	2.219	2.918	3.644	4.396	5.174	5.977	6.804	7.655	8.530	9.429	10.353	11.302
3.5	A	1.1532	1.224	1.293	1.359	1.423	1.484	1.542	1.598	1.652	1.704	1.754	1.802	1.848	1.892	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.207	0.815	1.470	2.142	2.831	3.537	4.260	4.999	5.753	6.522	7.306	8.105	8.919	9.748	10.602
4.0	A	1.2155	1.294	1.371	1.445	1.516	1.584	1.649	1.712	1.772	1.830	1.886	1.940	1.992	2.042	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.110	0.728	1.393	2.075	2.774	3.489	4.219	4.963	5.721	6.492	7.275	8.070	8.877	9.696	10.538
4.5	A	1.2808	1.367	1.452	1.534	1.613	1.689	1.762	1.832	1.899	1.964	2.027	2.088	2.147	2.204	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.013	0.641	1.316	2.008	2.716	3.439	4.176	4.926	5.689	6.464	7.251	8.051	8.864	9.691	10.533
5.0	A	1.3484	1.444	1.538	1.629	1.716	1.799	1.878	1.954	2.027	2.097	2.164	2.228	2.290	2.349	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.007	0.645	1.320	2.012	2.719	3.440	4.174	4.921	5.680	6.450	7.231	8.023	8.826	9.641	10.468
5.5	A	1.4194	1.524	1.627	1.726	1.821	1.912	1.999	2.082	2.161	2.237	2.311	2.382	2.450	2.516	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.001	0.649	1.324	2.016	2.722	3.441	4.172	4.915	5.670	6.436	7.213	8.001	8.799	9.608	10.429
6.0	A	1.4931	1.607	1.719	1.826	1.929	2.027	2.121	2.211	2.297	2.380	2.459	2.535	2.608	2.678	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.000	0.653	1.328	2.020	2.725	3.442	4.171	4.912	5.665	6.430	7.206	7.993	8.791	9.599	10.428
6.5	A	1.5695	1.693	1.814	1.930	2.041	2.148	2.251	2.350	2.445	2.536	2.623	2.706	2.785	2.861	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.000	0.657	1.332	2.024	2.729	3.444	4.172	4.912	5.664	6.428	7.203	7.989	8.786	9.594	10.423
7.0	A	1.6476	1.780	1.909	2.033	2.152	2.267	2.377	2.482	2.583	2.680	2.773	2.862	2.947	3.028	
	-10 ⁻¹⁰ °B	0.000	0.661	1.336	2.028	2.733	3.446	4.173	4.913	5.665	6.429	7.203	7.989	8.786	9.594	10.422

Preliminary Steam Tables for NaCl Solutions

GEOLOGICAL SURVEY BULLETIN 11

*This volume was published
as separate chapters A-C*

PRESSURE CORRECTIONS FOR FLUID-INCLUSION HOMOGENIZATION TEMPERATURES BASED ON THE VOLUMETRIC PROPERTIES OF THE SYSTEM NaCl-H₂O

By ROBERT W. POTTER II, Menlo Park, Calif.

Abstract.—A series of pressure correction diagrams for 1-, 5-, 10-, 15-, 20-, and 25-percent NaCl solutions has been generated from the volumetric data for NaCl by R. W. Potter II and D. L. Brown in 1975. The diagrams cover the temperature range from 20° to 300°C at pressures up to 200 megapascals (2000 bars). These data can be used to correct fluid-inclusion homogenization temperatures for pressures greater than the liquid-vapor pressure-temperature curve.

Studies of fluid inclusion homogenization temperatures have yielded valuable information with respect to the temperature of many geologic processes, in particular formation temperatures of ore deposits. Homogenization temperatures have long been recognized as representing the true temperature of entrapment of the fluid inclusion, provided the pressure did not exceed the equilibrium vapor pressure of the solution (Ingerson, 1947). If the pressure at the time of entrapment is higher than the equilibrium vapor pressure, then an appropriate temperature correction based on the volumetric properties of the solution in the fluid inclusion is required to obtain the true temperature of entrapment. The resulting corrections can be several hundred degrees; hence, volumetric data for inclusion solutions are of great practical significance.

Prior to this study, there were two major sources of data for making pressure corrections. The data of Lemmlein and Klevtsov (1961) are for sodium chloride solutions up to 30 percent NaCl at temperatures from 150° to 300°C and pressures of 1750 atm. The other source is the presentation by Fisher (1976) of the volumetric data of water in a graphical form for temperatures up to 1000°C and pressures as high as 1000 MPa (10 000 bars). Both of these data sets have some inherent difficulties that preclude their use in certain temperature, pressure, and composition ranges. This paper therefore presents a complete set of graphical data that will allow for the correction of homogenization

temperatures up to 460°C and contain pressures as high as 200 MPa (2000 bars).

The volumetric data for aqueous sodium chloride solutions have been compiled (Potter and others, 1975) and evaluated by a weighted least-squares regression (Potter and Brown, 1975). These data were used to generate graphs of temperature correction (ΔT) versus homogenization temperature for aqueous NaCl solutions (figs. 1-6). During the regression of the data it was noted that the data of Lemmlein and Klevtsov (1961) were inconsistent with much more precise volumetric data below 200°C as well as being inconsistent with the precise P-T data for the vapor-saturated liquid. The uncertainties of the NaCl density data (Potter and Brown, 1975) are such that the ΔT values have an uncertainty of $\pm 3^\circ\text{C}$.

The graphs (figs. 1-6) can be used to correct homogenization temperatures, provided that the composition of the fluid inclusions and the pressure at the time of entrapment can be estimated. Fluid inclusions generally do not contain only NaCl but also various salt solutions (Roedder, 1972). However, a reasonable approximation of the equivalent NaCl content can be obtained from the freezing temperatures, and an approximate composition can be used as an estimate of the composition for the purposes of correcting homogenization temperatures (Haas, 1971).

Table 1 compares several points from the two previous data sets for pressure corrections and the data set used to generate figures 1-6. Lemmlein and Klevtsov (1961) represent their data in a graphical form of ΔT versus homogenization temperature, but can only be read with a precision of $\pm 10^\circ\text{C}$; therefore the data in table 1 were generated from least-squares regression of their smoothed tabulated data. The discrepancies at 150°C result from a systematic error below 200°C in the data of Lemmlein and Klevtsov (1961). The discrepancies between 150°C and

TABLE 1.—Comparison of pressure corrections from different publications
 [ΔT , correction in temperature; H. T., homogenization temperature]

Percent NaCl	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ for H.T. = 150 $^{\circ}\text{C}$ P = 1,000 bars ^a		$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ for H.T. = 200 $^{\circ}\text{C}$ P = 1,000 bars ^a		$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ for H.T. = 250 $^{\circ}\text{C}$ P = 1,000 bars ^a	
	b_0	b_{56}	b_{71}			
1	---	84	---	84	---	130
5		79 85		86 83		154 121
10		74 90		92 90		104 102
15		87 97		92 94		91 99
20		87 100		96 99		87 93
25		87 91		89 94		86 103

^aLeft-hand column from Lemlein and Kleytsov (1961); right-hand column, this study.

^bData for pure water from Fisher (1976).

Kleytsov and this study at 400 $^{\circ}\text{C}$ and 5 percent NaCl are due to the closeness of the critical point, 488 $^{\circ}\text{C}$ (Marshall and Jones, 1974), where Lemlein and Kleytsov's experimental technique becomes imprecise.

The differences in the data at 1, 20, and 25 percent NaCl are due to extrapolations of imprecise data from Lemlein and Kleytsov. Using the water data of Fisher (1976) for concentrated brines would result in corrections that are too low (table 1).

Therefore, considering the difficulties in the present data sets, such as data only for pure H₂O (Fisher, 1976), systematic errors in the NaCl-H₂O density data (lack of data below 150 $^{\circ}\text{C}$, and an uncertainty in data presentation of $\pm 10^{\circ}\text{C}$ (Lemlein and Kleytsov, 1961)), the graphical portrayal of ΔT versus homogenization temperature of NaCl solutions presented in this paper are the most reliable and extensive data available for pressure corrections. The graphical presentation of Fisher (1976) for pure water and NaCl solution data given here provide a complete set of diagrams for correcting fluid inclusion homogenization temperatures for compositions ranging from 0 to 25 percent NaCl up to 400 $^{\circ}\text{C}$ and 200 MPa.

REFERENCES CITED

- Fisher, J. R., 1976, The volumetric properties of NaCl-H₂O: graphical portrayal; U.S. Geol. Survey Jour. Resour. Invest., 4, no. 2, p. 189-194.

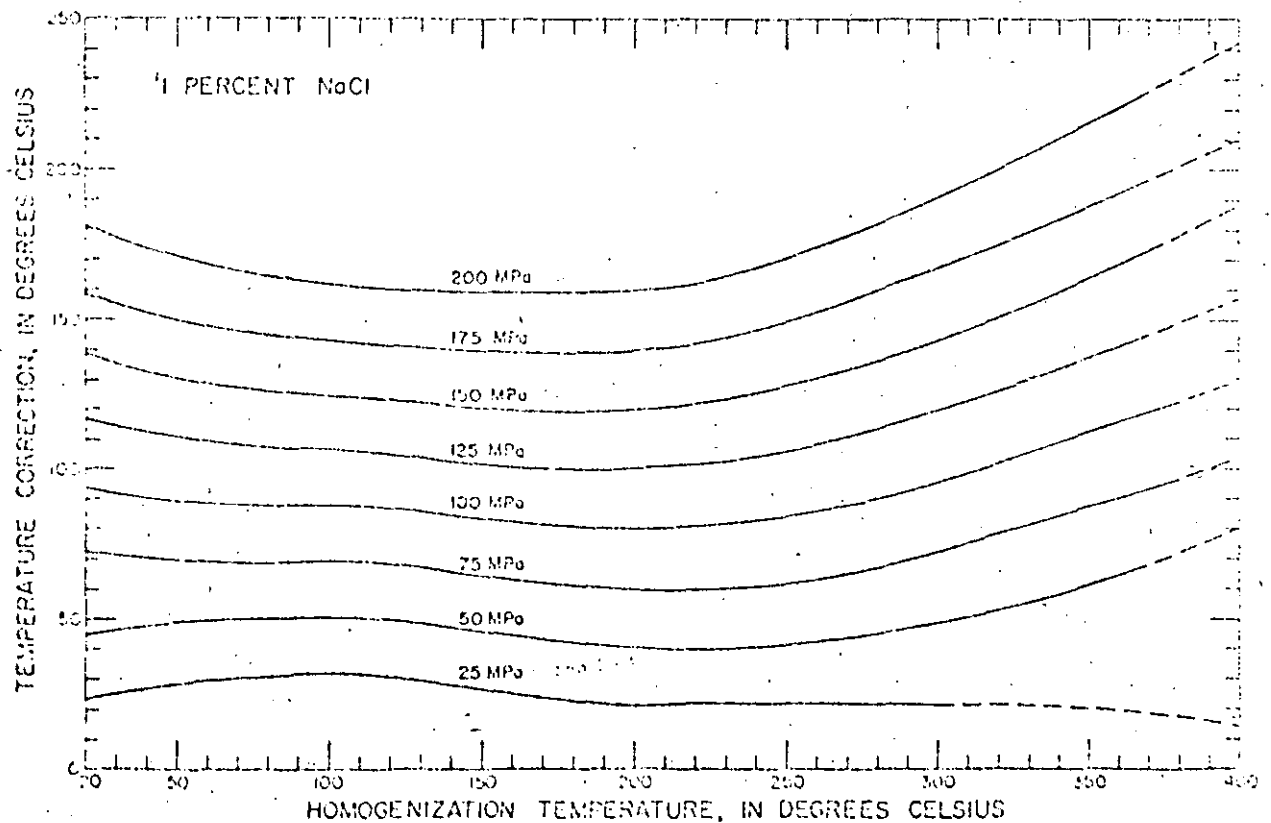


FIGURE 1.—Temperature correction for a 1-percent NaCl solution as a function of homogenization temperature and pressure.

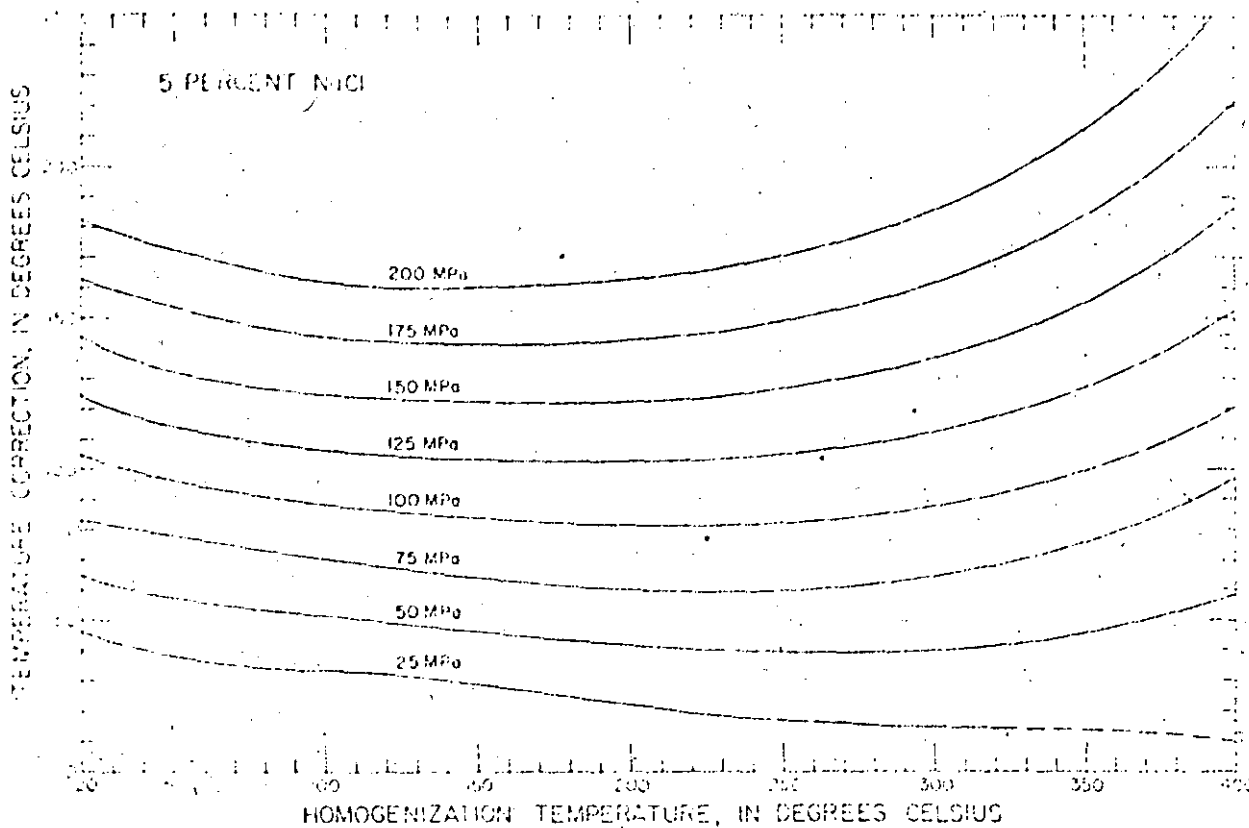


FIGURE 2.—Temperature correction for a 5-percent NaCl solution as a function of homogenization temperature and pressure.

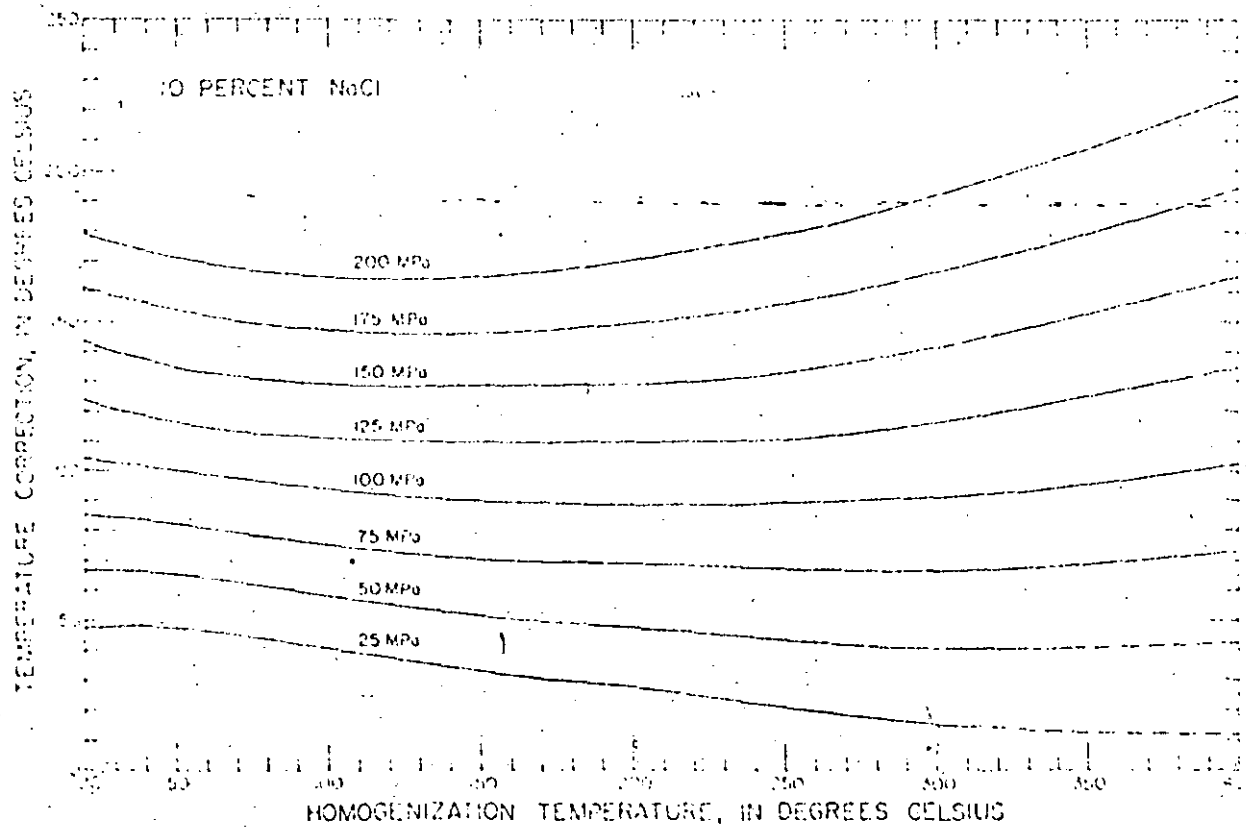


FIGURE 3.—Temperature correction for a 10-percent NaCl solution as a function of homogenization temperature and pressure.

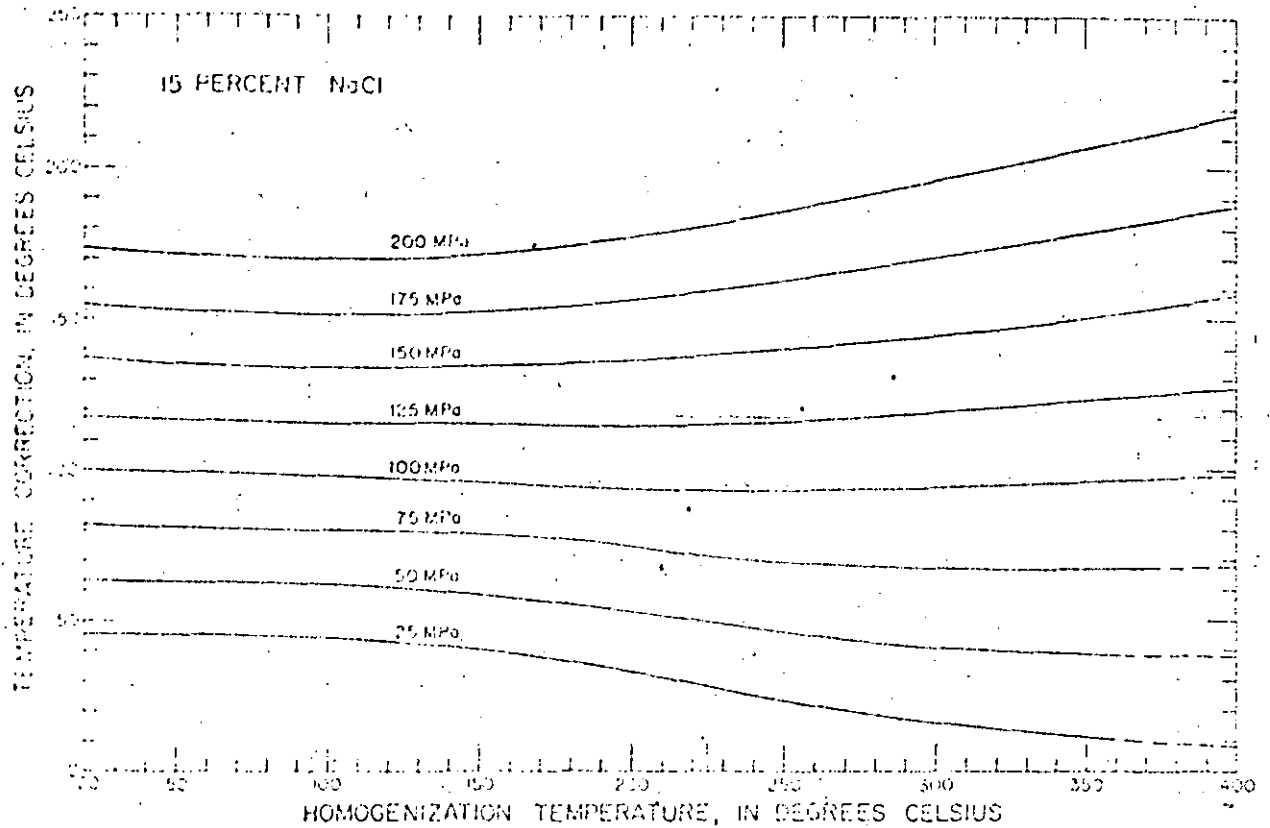


FIGURE 4.—Temperature correction for a 15-percent NaCl solution as a function of homogenization temperature and pressure.

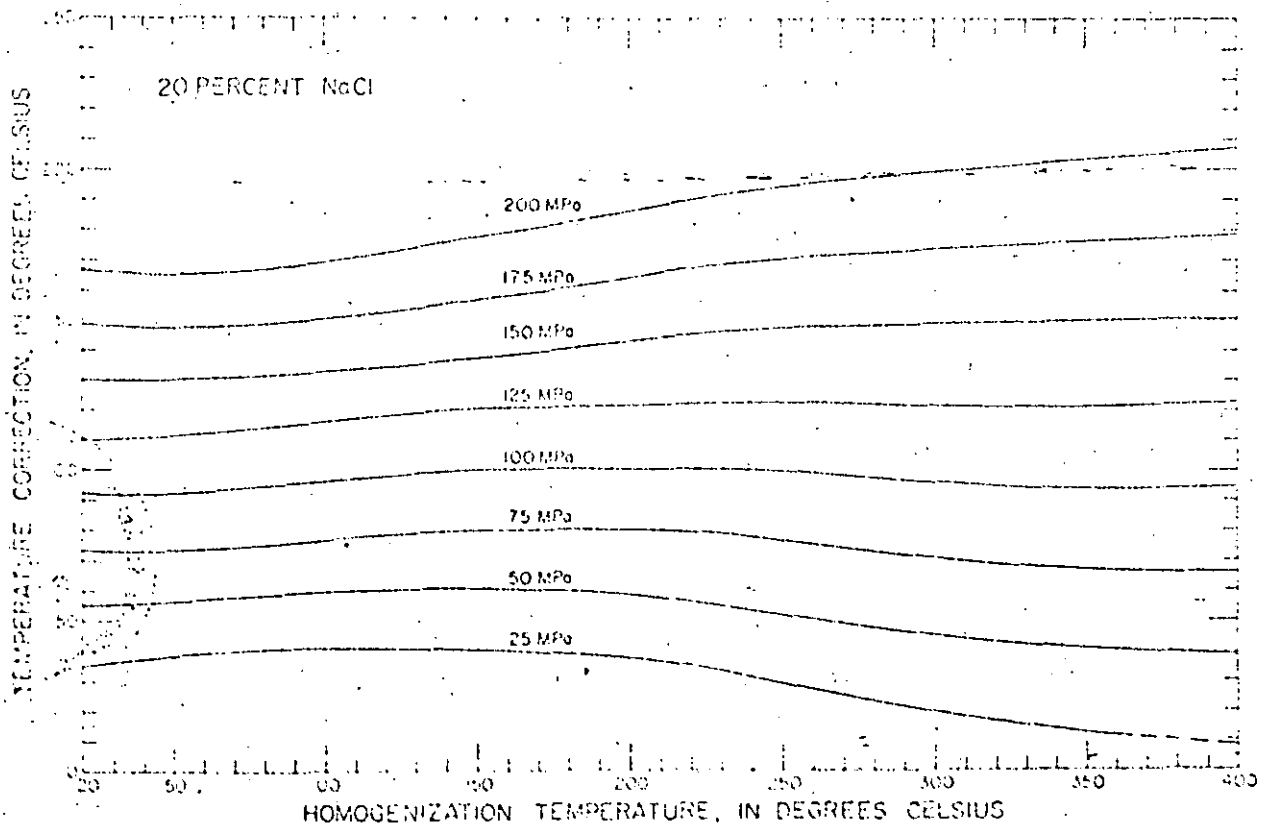


FIGURE 5.—Temperature correction for a 20-percent NaCl solution as a function of homogenization temperature and pressure.

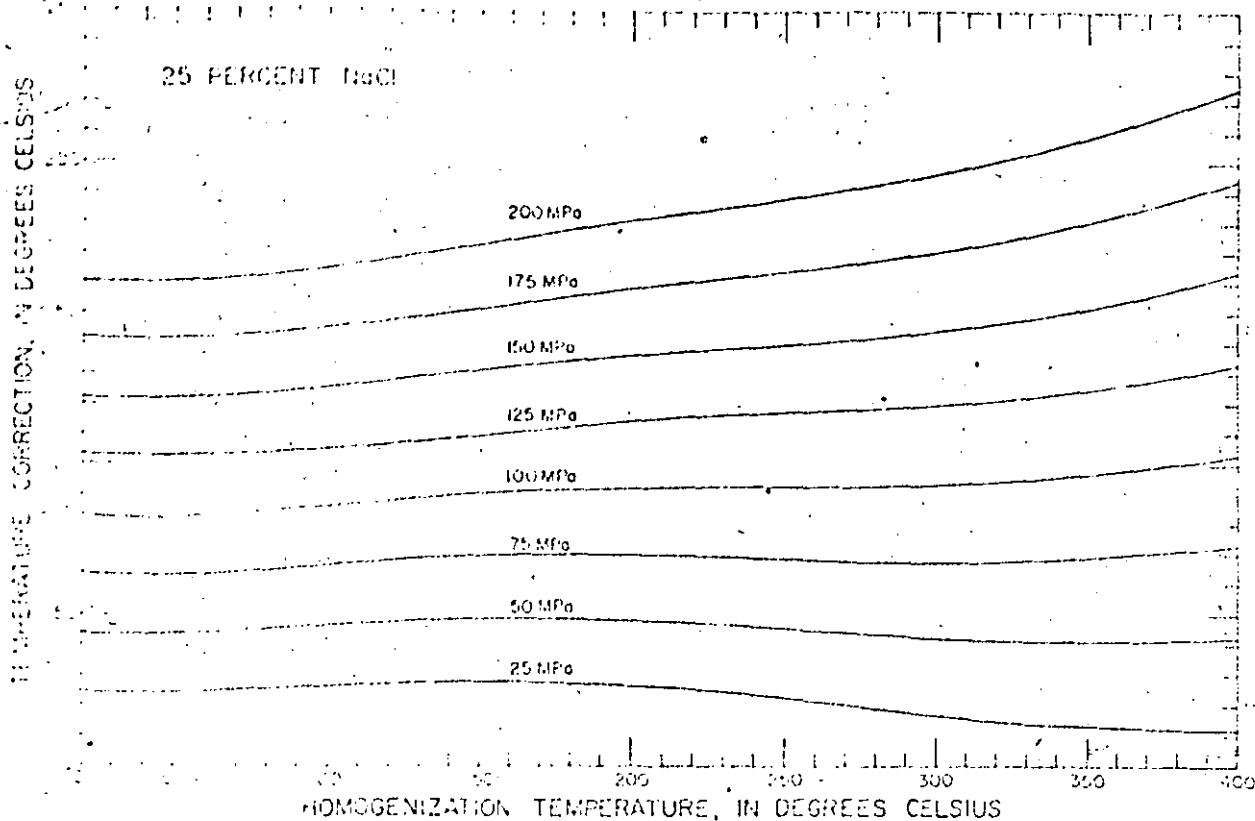


FIGURE 6.--Temperature correction for a 25-percent NaCl solution as a function of homogenization temperature and pressure.

Haas, J. L., Jr., 1971, The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure: Econ. Geology, v. 66, p. 940-946.

Ingersoll, Earl, 1947, Liquid inclusions in geologic thermometry: Am. Mineralogist, v. 32, p. 375-388.

Lemlein, G. G., and Klevtsov, P. V., 1961, Relations among the principal thermodynamic parameters in a part of the system H₂O-NaCl (in Russian): Geokhimiya, 1961, p. 133-142.

Marshall, W. L., and Jones, E. V., 1974, Liquid-vapor critical temperatures of aqueous electrolyte solutions: Jour. Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 36, p. 2313-2318.

Potter, R. W., II, and Brown, D. L., 1975, The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of the available literature data: U.S. Geol. Survey open-file report, 31 p.

Potter, R. W., II, Shaw, D. R., and Haas, J. L., Jr., 1975, Annotated bibliography of studies on the density and other volumetric properties for major components in geothermal waters 1828-74: U.S. Geol. Survey Bull. 1417, 75 p.

Roedder, Edwin, 1972, Composition of fluid inclusions: U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-JJ, 164 p.

Example of application



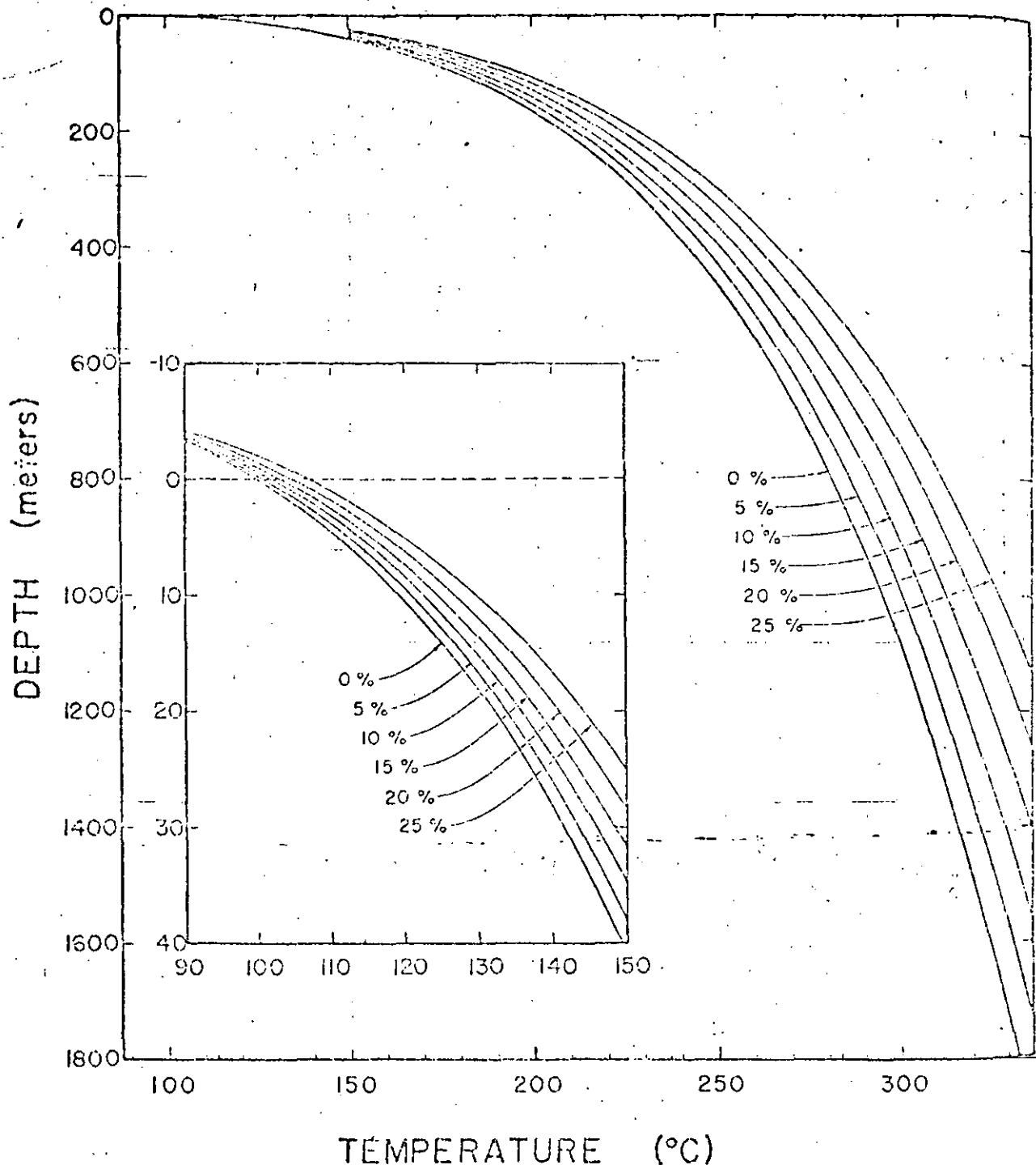


FIG. 2. Boiling-point curves for H₂O liquid (0 wt percent) and for brine of constant composition given in wt percent NaCl. Insert expands the relations between 90° and 150° C. The temperature at 0 meters of each curve is the boiling point for the liquid at 1.013 bars (1.0 atm) fluid pressure which is equivalent to the atmospheric pressure at sea level. The uncertainty is contained within the width of the lines.

As indicated in the table, the depth to the 300° C isotherm, where the liquid is boiling H₂O, is 1,087 meters, whereas the same isotherm is 674 meters below the water table if the liquid is uniformly 25 weight percent NaCl. Conversely, the temperature at 1 kilometer below the water table is 291° C for

boiling H₂O and 328° C for boiling brine composed of 25 weight percent NaCl.

Applications

These results will be most useful to estimate the depth below the water table for the growth of a

- POTENCIAL ELECTROQUIMICO
(E°)

- APLICACION GEOQUIMICA DE LOS
DIAGRAMAS Eh - PH.

INTRODUCCION

Por muchos años los Geólogos han discutido los efectos de los ácidos o bases sobre la alteración de los minerales y rocas.

La formación de grandes cavernas debido al ataque del ácido carbónico (H_2CO_3) durante el lento movimiento del agua subterránea; este ácido se forma por el bióxido de carbono del aire al disolverse en el agua.

Mucho del colorido espectacular de grandes cañones y montañas y ríos, es debido al ataque por gases volcánicos ácidos y también por la oxidación de los minerales de hierro por el oxígeno del aire.

2

Si el medio ambiente es muy alcalino, diferentes reacciones químicas pueden llevarse a cabo.

Prácticamente todos los minerales que constituyen a la tierra son alterados por los ácidos o álcalis. La mayoría de ellos son silicatos, los cuales pueden ser separados en, sílice, óxidos o hidróxidos de aluminio, en suspensión coloidal o ^{solución} muy diluida, debido todo esto a la presencia de un ácido.

Frecuentemente es de mucha utilidad conocer justamente cuanto solución ácida o básica debería estar presente para que se lleven a cabo dichas reacciones.

Además del fierro, el carbón, el cobre, azufre y cierto número de otros elementos ocurren en diferentes estados de oxidación en la naturaleza, tales como: V, Cr, Mn, As, I, Hg, Al, U

Así por ejemplo: en algunas localidades donde hay minas de Cobre, el estado de oxidación es de gran importancia económica.

Como la acidez o basicidad son de uso frecuente por su gran utilidad es necesario tomar muy en cuenta las condiciones de oxidación.

En relación a lo cual es necesario tener conocimiento de ciertos conceptos y del uso de ciertas fórmulas matemáticas, como: ACTIVIDAD, PH, el Eh, Keq. y también del E° (potencial Estándar Electroquímico)

— • —

DEFINICIONES Y RELACIONES MATEMÁTICAS.

ACTIVIDAD. — El uso de las actividades de sustancias en solución, en $a_i = f(T, P, c_m)$. lugar de concs. facilita el cálculo exacto de las relaciones químicas. Se define como una concentración ideal.

$$a_i = [i]$$

NOTA. —

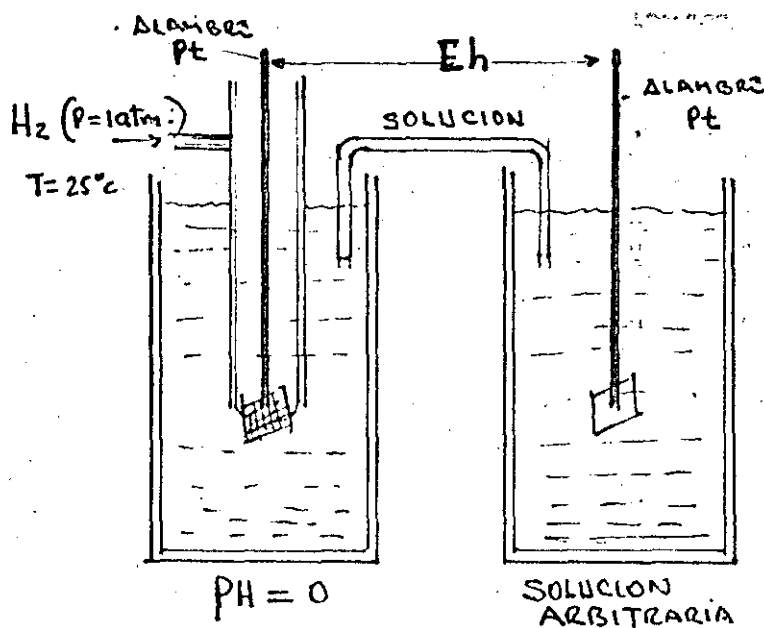
Las concentraciones o actividades de sustancias puras no varían a menos que se agreguen impurezas. Así para agua pura, magnetita pura etc... tienen una actividad = 1.0

P.H. (POTENCIAL HIDRÓGENO). — De una solución se define como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad del IÓN HIDRÓGENO.

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad \text{ó} \quad p_{aH} = -\log_{10} a_{H^+}$$

POTENCIAL Oxido-Reduccion E_h . . . Se define como la medida de la tendencia de la oxidación o reducción de una solución.

Como la Oxidación o Reducción es fundamentalmente un proceso eléctrico su tendencia es medida por un Potencial Eléctrico.



EN EQUI. CON UNA SOLUCION ACUOSA QUE CONTIENE H^+ CON $a = 1$

FIG. N° 1 . . . UNA CELDA ELECTROLITICA MUESTRA UN ELECTRODO DE H_2 ESTANDAR Y UNA SOLUCION ESCOGIDA ARBITRARIAMENTE CON UN ELECTRODO DE Pt.

- 7
- El potencial varía con la presión del gas (H_2) y con la actividad del ión Hidrógeno de acuerdo con la Eec:

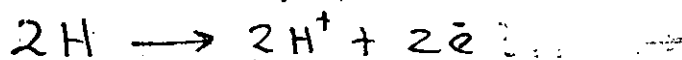
$$E_h \text{ (volts)} = \frac{0.059}{2} \log \frac{(H^+)^2}{P_{H_2}} \dots (1)$$

Donde:

(H^+) = actividad del ión hidrógeno.

P_{H_2} = La presión del H_2 (gas) La 1

La reacción que corresponde a esta Eec. (1) es



E_h = potencial de oxidación y reducción.

OBSERVACIONES

- El Hidrogeno gas se mueve del electrodo y burbueja sobre el Pt.
- Si las condiciones varían: la tendencia del Pt. en el electrodo gana electrones y P_{H_2} se incrementa.
- Para valores establecidos de P_{H_2} y pH su tendencia es determinada $P_{H_2} = 1$ y $pH = 0$
- Si el ~~gas~~ electrodo de Pt se inserta en la misma sol. cerca del electrodo de H_2 . la Tendencia para ganar o perder electrones sera la misma (prevalece el equilibrio)
- Si el Electrodo de Pt se inserta en otra sol. la cual esta conectada electrica y físicamente a la 1^a (tubo en U). Esto hace posible Medir la Tendencia a perder o ganar electrones (en Volts).

Entonces la Eec. (1) puede expresarse como:

$$Eh = -0.059 pH - \frac{0.059}{2} \log PH_2 \quad (2)$$

- De esta eec. si se mantiene el pH const. y las susts. son reducidas, tienden a bajar el Eh de la sol. Entonces la presión parcial en el equilibrio del H₂ tiende a incrementarse.

Prob. 1

Ejemplo. Suponer que se tiene una sol.

con pH = 7 y Eh = 0

Despejando al log PH₂ de la Eec. (2) se tiene:

$$\log PH_2 = - \frac{2}{0.059} Eh - 2 pH \quad \text{----- (1 ejemplo)}$$

sust. valores.

$$\log PH_2 = 0 - 2 \times 7 = -14$$

$$\therefore PH_2 = 10^{-14} \text{ atm.}$$



CALCULO DE E° (POTENCIAL DE ELECTRODO ESTANDAR).

EXISTEN DOS FACTORES QUE DETERMINAN EL POTENCIAL DEL ELECTRODO:

- 1^o La actividad o solución electrolítica del elemento cuya tendencia es proporcionar iones, a una T y P. determinadas.
- 2^o Es la actividad de los iones disueltos del elemento lo cual a su vez varía con la conc. a T const.

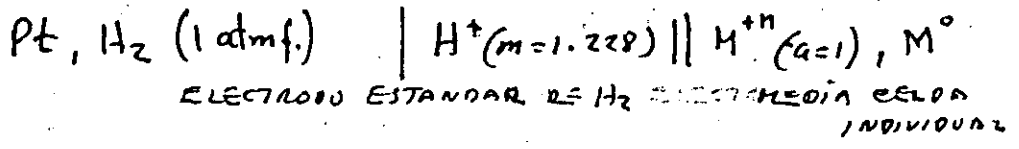
Dependiendo de la naturaleza del Elemento y de la conc. de sus iones en sol. el E° puede ser positivo, negativo o CERO con relación a la solución.

* LA MAYOR PARTE DE LOS VALORES ESTAN YA CALCULADOS ENLISTADOS EN LA FORMA SIGUIENTE.

SUSTANCIA ELECTRODO	REACCION EFECTUADA	E° (VOLTS) vs. N.H.E.
Li^+ , Li	$Li + e^- = Li^{\circ}$	-3.045
Cr^{+3} , Cr	$Cr^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74
O_2 , H_2O ; Pt	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.229

** - UN CALCULO MAS COMUN Y SATISFACTORIO ES ~~DE~~ A PARTIR DE LA ENERGIA LIBRE DE REACCION.

Recordando la fig N=1



- La F.E.M. (fem) se divide en dos potenciales electroliticos asociados, $E^{\circ}_{H^+, H_2}$ y $E^{\circ}_{M^{+n}, H^+}$ siendo fem. la diferencia entre ellos.

- Si los participantes en la celda se encuentran en sus estados estandars a cierta temperatura el cambio de la ENERGIA LIBRE de la reaccion de la celda tendra su valor estandar ΔF° y entonces (fem)celda = fem de la Celda Estandar

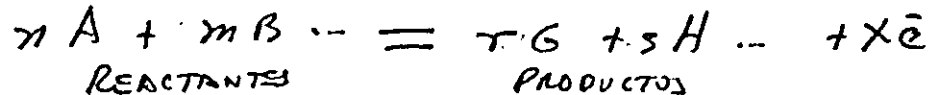
o sea $\Delta F^{\circ} = -n F E^{\circ}_{celda}$ (3)
F = Valor de Faraday

$\Delta F^{\circ} = +23.060 E^{\circ} X$ (4)

Donde:
 ΔF° = Energ. Libre Est. cambio ; X = N^o de electrones incluidos en la oxidacion ; E^o = Potencial Electrodo Estandar

Ejemplo:

Para cualquier reacción



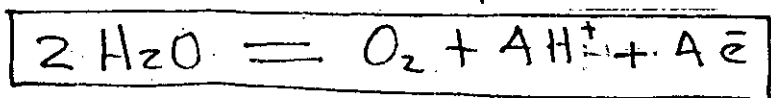
Entonces:

$$\Delta F^{\circ}_{\text{REACCION}} = (r \Delta F^{\circ}_{fmG} + s \Delta F^{\circ}_{fmH}) - (n \Delta F^{\circ}_{fmA} + m \Delta F^{\circ}_{fmB})$$

La ΔF° de los $\bar{e} = 0$

PROB. 2

Calcular la ΔF° para la reacción:



$$\frac{\Delta F^{\circ}}{H^+}$$

$$= 0 \text{ kcal/mol}$$

$$O_2 = 0$$

$$H_2O = -56.69 \text{ kcal/mol.}$$

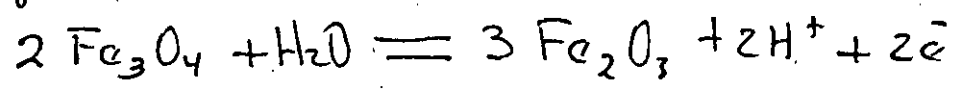
$$\Delta F^{\circ}_{\text{REACCION}} = 0 + 0 - 2(-56.69 \text{ kcal/mol}) \\ = +113.38 \text{ kcal/mol.}$$

Despejando a E° de la Ecu. (4)

$$\boxed{E^{\circ} = \frac{\Delta F^{\circ}}{23.060 \times 4} = \frac{+113.38}{23.060 \times 4} = \boxed{1.23 \text{ Vots}}}$$

PROB. 3.

Para un caso más complicado y de interés geológico sería la reacción:



POR TABLAS. (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS)
(HODGMAN, 1959 AND LATER).

$$\Delta F^\circ_{\text{MAGNETITE}} = -242.4 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta F^\circ_{\text{HEMATITE}} = -177.1 \text{ "}$$

La ΔF° Estándar para la reacción será:

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= 3(-177.1) + 2(0) - (2(-242.4) + (-56.69)) \\ &= -531.3 + 2 \quad -(-484.8 + (-56.69)) \\ &= +10.2 \text{ Kcal/mol.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = \frac{10.2}{23.06 \times 2} = 0.221 \text{ VOLTS}$$

Cuyo valor indica que durante la formación de la Magnetita (las condiciones son muy Reductoras) y para la HEMATITA las condiciones son de debil a fuertemente OXIDANTES.

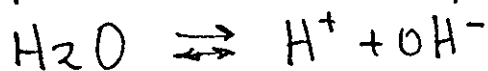
CONSTANTE DE EQUILIBRIO. - (K_{eq}). - Esta expresión es de gran utilidad en la construcción de Diagramas de Eh - pH. Estas consts. son necesarias cuando las reacciones incluyen a los iones Hidrógeno pero no incluyen a los \bar{e} es decir no hay oxidación-reducción.

- También se puede calcular a partir de la ΔF° para cualquier reacción por la Eec.

$$\boxed{\Delta F^\circ = -1.364 \log_{10} K} \quad \text{--- (5)}$$

} a las cond. estándar de P y T.

Ejemplo: Calcular K para la reacción:



TABLAS:

$$\Delta F^\circ_{f, OH^-} = -37.60 \text{ kcal}$$

$$\Delta F^\circ_{f, H_2O} = -56.69 \text{ kcal}$$

$$\therefore \Delta F^\circ_R = 0 - 37.60 - (-56.69) = 19.09 \text{ kcal}$$

De la Eec (5), despejando a $\log K$.

$$\log_{10} K = \frac{\Delta F^\circ}{-1.364} = \frac{19.09}{-1.364} = -14.00$$

$K = 10^{-14}$ $\left(\frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \right)$

APLICACIONES Y CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS Eh - PH.

Para el caso del agua la tendencia a bajar el Eh resulta que la producción de H₂ a P=1atmos es más amplia la reducción ~~de H₂~~ porque la presión total del gas en la superficie terrestre no puede exceder arriba de 1.0 atm.

- Se puede establecer que para e/PH Hay un correspondiente valor de Eh a la evolución del Hidrogeno del agua.

Matemáticamente se representa:

$$Eh = -0.059 pH - 0.0295 \log P_{H_2}$$
$$= -0.059 pH - 0.0295 \log (1)$$

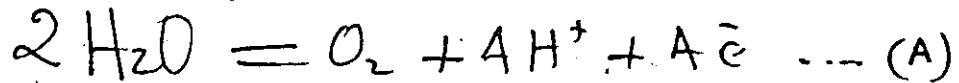
$Eh = -0.059 pH$

 ---- (1 Aplicación)

Si se grafica tanto los valores e/PH se encuentra una línea recta } REPRESENTARA EL LIMITE DE ESTABILIDAD BAJO DEL H₂.

VER. FIG. 1 ANEXA.

Por lo tanto el límite de Estabilidad superior del Agua está relacionado por la reacción:



La correspondiente Eec. de E_h será:

$$E_h = E^\circ + \frac{0.059}{4} \log \frac{(\text{P}_{\text{O}_2})(\text{H}^+)^4}{(\text{H}_2\text{O})^2} \dots (6)$$

Cuya Eec. General es:

$$E_h = E^\circ + \frac{0.059}{x} \log \frac{(\text{G})^r (\text{H})^s}{(\text{A})^n (\text{B})^m} \dots (7)$$

Si observamos en la reacción que el ~~H₂~~ H₂ ha sido oxidado a H^+

$$E^\circ = 0 \quad (\text{Eec. 1 aplicación})$$

Para la oxidación del Agua a $\text{O}_2 + \text{H}^+$,
 $E^\circ = 1.23$ Volti (FASIAS).

La Eec. (6) queda:

$$E_h = 1.23 + \frac{0.059}{4} \log \frac{\text{P}_{\text{O}_2}}{(\text{H}_2\text{O})^2} + \frac{4(0.059)}{4} \log (\text{H}^+)$$

$$E_h = 1.23 + 0.015 \log \frac{\text{P}_{\text{O}_2}}{(\text{H}_2\text{O})^2} - 0.059 \text{ pH}$$

CONSIDERACIONES:

- Si la sol. es diluida, $(H_2O) = 1$
- Si la descomposición del agua $P = 1.0 \text{ at.}$
- se establece que $PO_2 = 1$
- $\therefore Eh = 1.23 - 0.059 \text{ PH}$ (2 aplicación)
- Que es la Eec. de una línea recta paralela a la Eec. (1 aplicación)

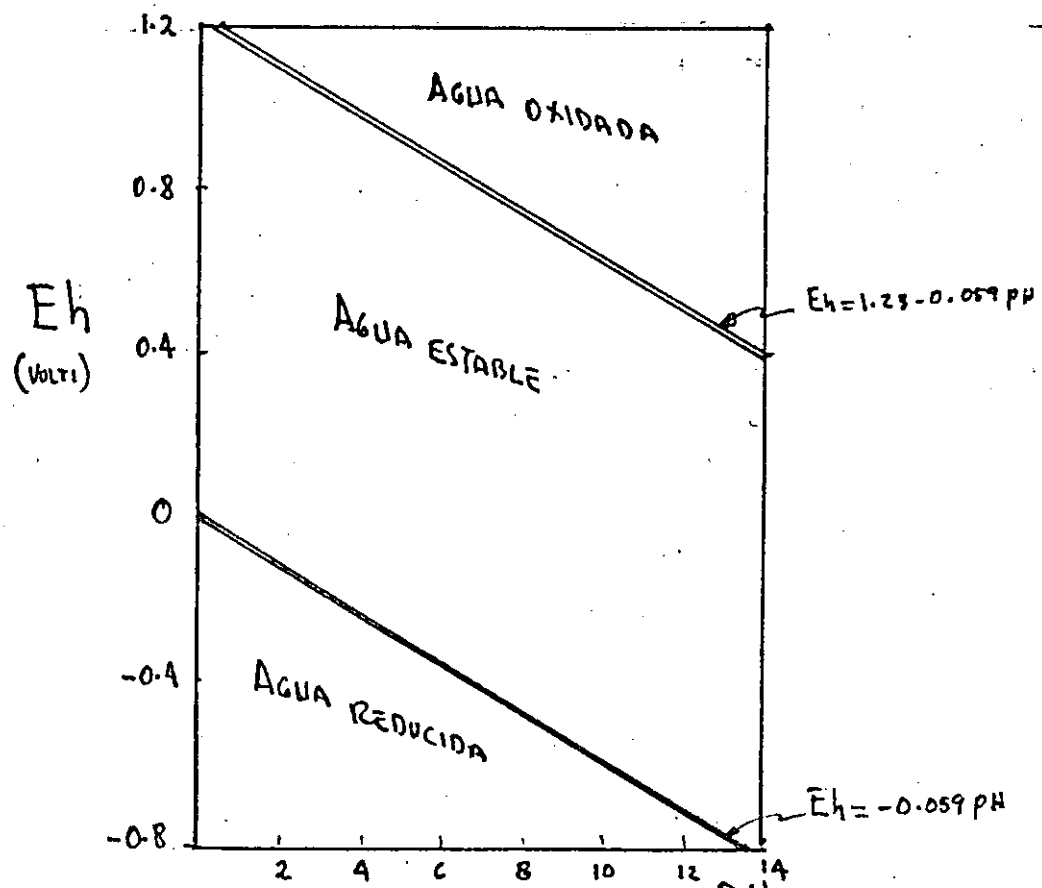


FIG. Nº 2. - Diagrama Eh-PH MOSTRANDO la ESTABILIDAD DE CAMPO DEL AGUA

- Así pues el agua está casi universalmente presente en problemas geológicos, ~~con~~ íntimamente a toda la Geología Superficial del medio ambiente entre las dos líneas mostradas en la fig. 2.

PROBLEMA 2. SOBRE CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS
Eh - pH. - SOBRE LA PRESENCIA DE Fe EN H₂O.

- La probabilidad más aceptada sobre la presencia del Fe - H₂O es que este presente como Fe⁺⁺ o Fe⁺⁺⁺.
- Sin embargo la solubilidad del hierro es igual a la suma de todas las ^{conc. de las} especies presentes tales como: Fe(OH)⁺⁺, Fe(OH)₂⁺, FeO⁺, FeO₂⁻, FeO₄²⁻
- Para construir los Diagramas de todas las oxidaciones conocidas y a pH dependiente de todas las precipitaciones que son consideradas:

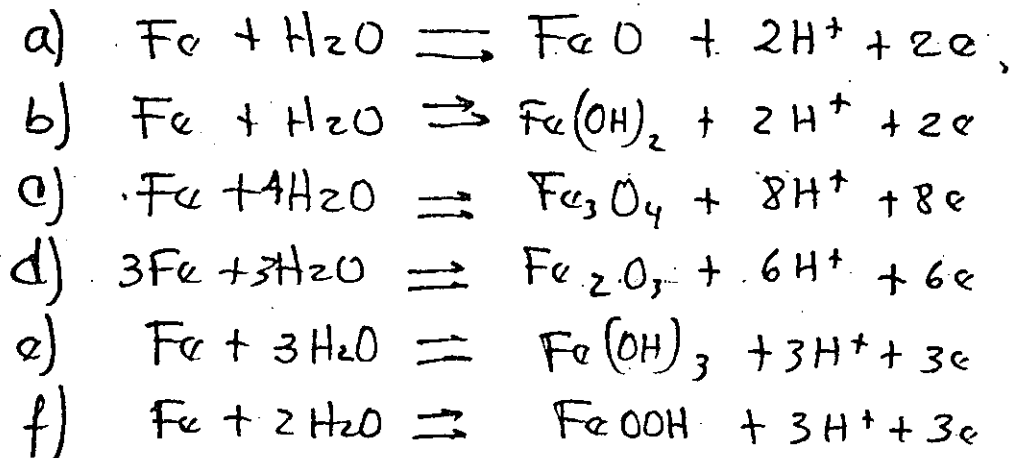
Se realiza estableciendo los siguientes pasos o etapas:

1°.- Se procede a enlistar a todas las compuestos del hierro ^(en el sistema) en orden creciente a su ado. de oxidación.

VALENCIA DEL Fe		SUST. SOLIDOS	
0	—	Fe	0
2	—	FeO	
2	—	Fe(OH) ₂	A e/u con ΔF_n
2 y 3	—	Fe ₃ O ₄	ponde un ΔF_n
3	—	Fe ₂ O ₃	
3	—	Fe(OH) ₃	
3	—	FeOOH	

2°.- Se procede a expresar las reacciones balanceadas que ~~expres~~ representan la oxidación o reducción de cada uno de los compuestos.

Nuestro caso requiere de 6 reacciones que son:



3°.- Consiste en calcular los E° de
 c/u de las reacciones: (TABLAS O')

$$E^\circ = \frac{\Delta F^\circ}{23.060 \times}$$

$$\begin{aligned}
 \text{a')} \quad & E^\circ = -0.037 \text{ volts} \\
 \text{b')} \quad & E^\circ = -0.047 \text{ v}'' \\
 \text{c')} \quad & E^\circ = -0.084 \text{ v}'' \\
 \text{d')} \quad & E^\circ = -0.051 \text{ v}'' \\
 \text{e')} \quad & E^\circ = +0.059 \text{ v}'' \\
 \text{f')} \quad & E^\circ = -0.052 \text{ volts.}
 \end{aligned}$$

4°.- Se procede a calcular los Eh
 correspondientes a cada reaccion,
 construyendo los diagramas de Eh-pH.

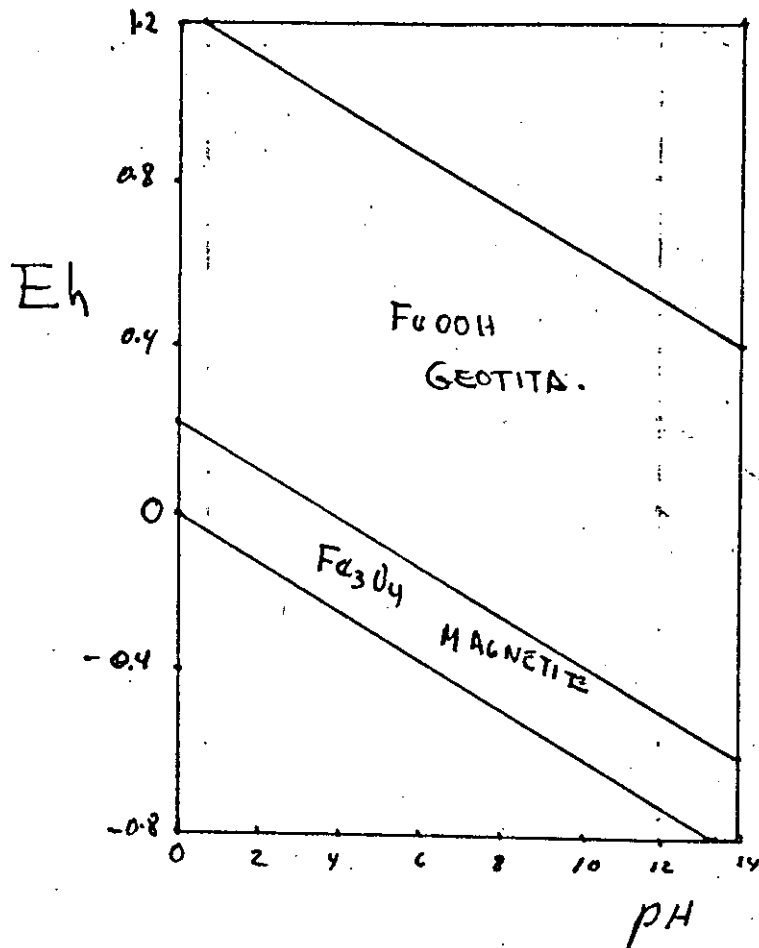


FIG. 3. Muestra el Diagrama de Eh-pH de los campos de estabilidad para GEOTITA y MAGNETITA EN PRESENCIA DEL AGUA.

NOTAR: que las Ecs. siguientes estan derivadas de la Eec.

$$E_h = E^0 + \frac{0.059}{x} \log \frac{(G)^r (H)^s}{(A)^n (B)^m}$$

Son las siguientes:

a") $E_h = -0.037 - 0.059 pH$

b") $E_h = -0.047 - 0.059 pH$

c") $E_h = -0.084 - 0.059 pH$

d") $E_h = -0.051 - 0.059 pH$

e") $E_h = +0.039 - 0.059 pH$

f") $E_h = -0.052 - 0.059 pH$

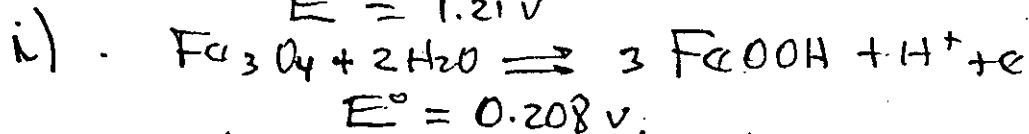
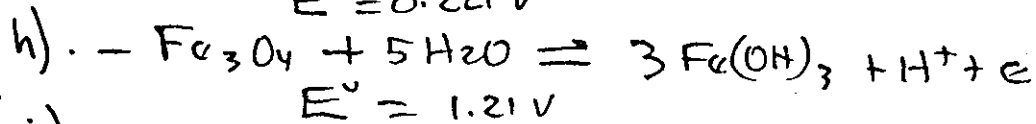
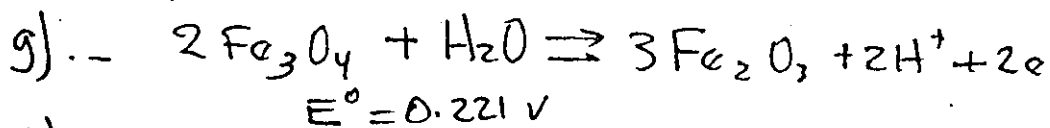
- Al graficarlas se obtienen una serie de lineas paralelas
- la correspondiente a la eec. (c") es la mas baja de todas. Esto significa que ~~la magnetita~~ que el Fe nativo oxidara a la Magnetita antes que a cualquier otro.
- O sea que solamente una de estas lineas representa la Asociacion Estable, y el resto la Asociacion METAESTABLE O IVESTABLE.
- Las reacciones a, b, d, f, no toman lugar porque el Fe⁰ no esta presente bajo condiciones en las cuales la reaccion ocurre.

- Es importante observar que la línea (c)" se traza abajo del rango de estabilidad del H_2O .

LA COMPLEMENTACION del Diagrama requiere que se consideren oxidaciones posibles a altas valencias para obtener las líneas representativas de la zona estable.

Habiendo establecido que el Fe^0 se oxidará a MAGNETITA (4ª etapa). Así todo este procedimiento se regresa a la etapa 2

- O sea que la Magnetita y el Agua son tomados como reactivos, y balanceando las reacciones.



Se efectúa a la vez el cálculo de E°

Considerando análogas todas estas discusiones se muestra que:

- Magnetita se oxida Geotita
- Se aproximará a la Hematita o al Hidróxido Ferrico $Fe(OH)_3$.

Los respectivos cálculos de Eh para e/ reacción:

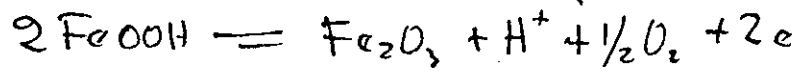
$$g'') \quad Eh = 0.21 - 0.059 pH$$

$$h'') \quad Eh = 1.21 - 0.059 pH$$

$$x'') \quad Eh = 0.208 - 0.059 pH$$

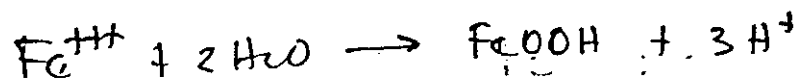
- La oxidación posible de la Geotita incluye la oxidación del agua la cual forma parte de la estructura.

- El hierro alcanza su Edo de oxidación más alto. Esta reacción es:



$$E^{\circ} = 1.30 \text{ v.}$$

- Una interesante modificación al Diagrama puede hacerse por considerar el equilibrio con los Iones Fe^{++} y Fe^{+++} en la solución.

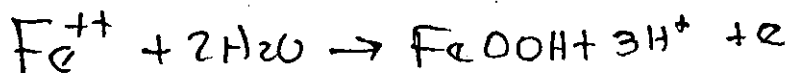


considerandola en términos de const. de equilibrio

$$6.30 = (H^+)^3 / (Fe^{+++})$$

- Otra serie de líneas corresponden a la actividad del ^{en el campo} ~~de la~~ ~~Seotila~~ con la cual el Ion Ferroso ~~se~~ ~~podría~~ también construir

- se:



$$Eh = 0.723 - 0.178 pH - 0.059 \log(Fe^{++})$$

Donde para e/actividad del ion Fe^{++} corresponde una línea de pendiente $(Fe^{++}) = 10^{-6}$
 -0.178 por unidad de pH

- Esta relación muestra que la solubilidad depende no solamente del pH sino también de Eh.

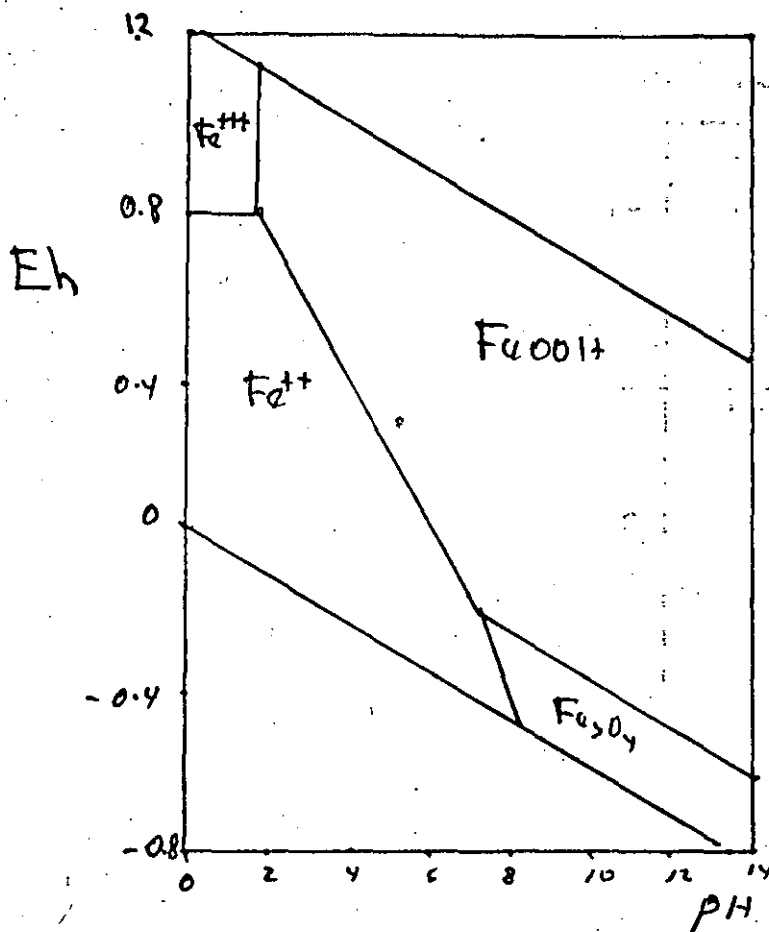


Fig. N° 4. Muestra un diagrama de estabilidad de campo de la GEOTITA, MAGNETITA an presencia de agua mostrando los campos de dominancia para Fe^{++} y Fe^{+++} . Las fronteras entre los campos para los iones y sólidos es trazada a una actividad $= 10^{-6}$ mole/l.

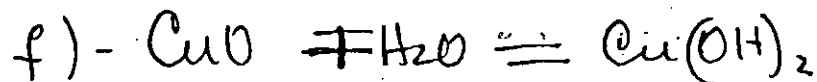
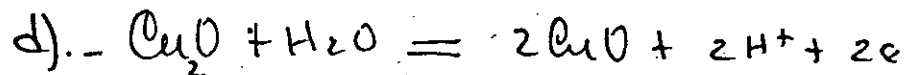
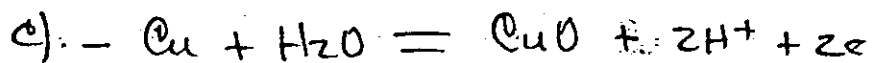
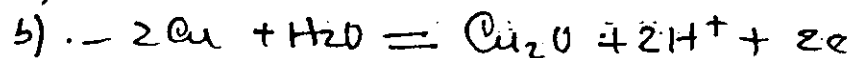
PROBLEMAS:

26

1). - Cual es la presión de equilibrio de H_2 a un $pH = 6.0$ y $E_h = +0.100$ v.?

2). - Cual es la presión de equilibrio del O_2 a $pH = 6.0$ y $E_h = +0.100$ v.?

3). - Cual es la Energía Libre Estándar de reacción para c/u de las siguientes:



4). - Cual es el valor de E^0 para cada reacción del problema 3

5). - Para el mismo problema (3) calcular el valor K_{eq} .

6). - El Cu se oxidara a CuO antes de oxidarse a Cu_2O ?

7). - Construir el Diagrama Eh-pH del Cobre en presencia de agua.

BIBLIOGRAFIA

27.

- H. WILLARD, L. HERRITT, A. DEAN. METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS. 3^a EDIC. EDIT. C.E.C.S.A. 1970
 - S. GLANSTONE. QUIMICA FISICA. EDIT. NGUILAR 1961
 - MARONT-PLUTON. PRINCIPIOS DE FISICO QUIMICA. EDIT. LIMUSA. 1974
 - PAUL L. CLORE - THE GEOCHEMICAL SOCIETY EDUCATION COMMITTEE. UNIV. MICHIGAN SERIE GEOCHEMISTRY N° 2 PAS. 140-147.
 - J.D. HEH. W.H. CROPPER. SURVEY OF FERROUS - FERRIC CHEMICAL EQUILIBRIA AN REDOX POTENTIALS. GEOLOGICAL SURVEY WATER-SUPPLY PAPER 1459-A.
-

E°, volts vs. N.H.E.

Electrode	Reaction	E°, volts, vs. N.H.E.	1M HClO ₄	1M H ₂ SO ₄	1M HCl	Other media
Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.36	+0.72	+0.72	+0.71	+0.48 (0.01M HCl)
VO ²⁺ , V ³⁺ , Pt	VO ²⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ = V ³⁺ + H ₂ O	+0.361		+0.360		
Ag ₂ CrO ₄ , Ag	Ag ₂ CrO ₄ + 2e ⁻ = 2Ag + CrO ₄ ²⁻	+0.446				
Cu ⁺ , Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0.521				
I ₂ , I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ = 2I ⁻	+0.536				
I ₃ ⁻ , I ⁻ , Pt	I ₃ ⁻ + 2e ⁻ = 3I ⁻	+0.536				
Cu ²⁺ , Cu ₂ Cl ₂ , Pt	2Cu ²⁺ + 2Cl ⁻ + 2e ⁻ = Cu ₂ Cl ₂	+0.538			+0.45	
H ₃ AsO ₄ , HAsO ₂ , Pt	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0.559	+0.577		+0.577	
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ , Pt	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ = MnO ₄ ²⁻	+0.564				
UO ₂ ²⁺ , U ⁴⁺ , Pt	UO ₂ ²⁺ + 4H ⁺ + e ⁻ = U ⁴⁺ + 2H ₂ O	+0.62				
AgOAc, Ag	AgOAc + e ⁻ = Ag + OAc ⁻	+0.643				
Ag ₂ SO ₄ , Ag	Ag ₂ SO ₄ + 2e ⁻ = 2Ag + SO ₄ ²⁻	+0.653				
O ₂ , H ₂ O ₂ , Pt	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ O ₂	+0.682				
Q, H ₂ Q, Pt	Q + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ Q	+0.699	+0.696	+0.696	+0.696	(quinhydrone)
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0.771	+0.732	+0.68	+0.700	+0.61 (1M H ₂ SO ₄ & 0.5M H ₃ PO ₄)
Hg ₂ ²⁺ , Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+0.789	+0.776	+0.674	+0.274	+0.283 (1M KCl)
Ag ⁺ , Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0.799	+0.792	+0.77	+0.229	
Hg ²⁺ , Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0.854				
Cu ²⁺ , Cu ₂ I ₂ , Pt	2Cu ²⁺ + 2I ⁻ + 2e ⁻ = Cu ₂ I ₂	+0.86				
Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pt	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg ₂ ²⁺	+0.920	+0.907			
NO ₃ ⁻ , HNO ₂ , Pt	NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻ = HNO ₂ + H ₂ O	+0.94				+0.92 (1M HNO ₃)
VO ₂ ²⁺ , VO ²⁺ , Pt	VO ₂ ²⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ = VO ²⁺ + H ₂ O	+1.00	+1.02	+1.0	+1.02	
Br ₂ , Br ⁻	Br _{2(l)} + 2e ⁻ = 2Br ⁻	+1.065				+1.06 (1M HCl)
ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Pt	ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1.19				
IO ₃ ⁻ , I ₂	2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ = I ₂ + 6H ₂ O	+1.195				
O ₂ , H ₂ O, Pt	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = 2H ₂ O	+1.229				
MnO ₂ , Mn ²⁺ , Pt	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23	+1.24			
Tl ³⁺ , Tl ⁺ , Pt	Tl ³⁺ + 2e ⁻ = Tl ⁺	+1.25	+1.26	+1.22	+0.77	+1.23 (1M HNO ₃)
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ , Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33			+1.09	+1.10 (2M H ₂ SO ₄)
Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Cl ⁻	+1.360				
PbO ₂ , Pb ²⁺ , Pt	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1.455	+1.47	+1.628		
MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ , Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1.51				
BrO ₃ ⁻ , Br ₂	2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ = Br ₂ + 6H ₂ O	+1.52				
NaBiO ₃ , Bi ³⁺ , Pt	NaBiO ₃ + 6H ⁺ + 3e ⁻ = Bi ³⁺ + Na ⁺ + 3H ₂ O	+1.59				
Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Pt	Ce ⁴⁺ + e ⁻ = Ce ³⁺	+1.61	+1.70	+1.44	+1.28	+1.61 (1M HNO ₃)
NiO ₂ , Ni ²⁺ , Pt	NiO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Ni ²⁺ + 2H ₂ O	+1.63				

Standard and Formal Electrode Potentials at 25°C*

E° vs. N.H.E.

Electrode	Reaction	E°, volts, vs. N.H.E.	1M HClO ₄	1M H ₂ SO ₄	1M HCl	Other media
Li ⁺ , Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3.045				
K ⁺ , K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2.925				
Ba ²⁺ , Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2.90				
Sr ²⁺ , Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ = Sr	-2.89				
Ca ²⁺ , Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2.87				
Na ⁺ , Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2.714				
La ³⁺ , La	La ³⁺ + 3e ⁻ = La	-2.52				
Ce ³⁺ , Ce	Ce ³⁺ + 3e ⁻ = Ce	-2.49				
Mg ²⁺ , Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2.37				
AlF ₆ ³⁻ , Al	AlF ₆ ³⁻ + 3e ⁻ = Al + 6F ⁻	-2.07				
Pu ³⁺ , Pu	Pu ³⁺ + 3e ⁻ = Pu	-2.07				
Th ⁴⁺ , Th	Th ⁴⁺ + 4e ⁻ = Th	-1.90				
Np ³⁺ , Np	Np ³⁺ + 3e ⁻ = Np	-1.86				
Be ²⁺ , Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ = Be	-1.85				
U ³⁺ , U	U ³⁺ + 3e ⁻ = U	-1.80				
Al ³⁺ , Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1.66				
Ti ²⁺ , Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ = Ti	-1.63				
V ²⁺ , V	V ²⁺ + 2e ⁻ = V	-1.18				
Mn ²⁺ , Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1.18				
Cr ²⁺ , Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ = Cr	-0.91				
TiO ²⁺ , Ti	TiO ²⁺ + 2H ⁺ + 4e ⁻ = Ti + H ₂ O	-0.89				
H ₂ O, H ₂ , Pt	2H ₂ O + 2e ⁻ = H ₂ + 2OH ⁻	-0.828				
Cd(OH) ₂ , Cd	Cd(OH) ₂ + 2e ⁻ = Cd + 2OH ⁻	-0.809				
Zn ²⁺ , Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0.763				
Tl, Tl	Tl + e ⁻ = Tl + I ⁻	-0.753				
Cr ³⁺ , Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0.74				
TlBr, Tl	TlBr + e ⁻ = Tl + Br ⁻	-0.658				
U ⁴⁺ , U ³⁺ , Pt	U ⁴⁺ + e ⁻ = U ³⁺	-0.61				
HCl, Tl	TlCl + e ⁻ = Tl + Cl ⁻	-0.557			-0.551	
Ga ³⁺ , Ga	Ga ³⁺ + 3e ⁻ = Ga	-0.53				
CO ₂ , H ₂ C ₂ O ₄ , Pt	2CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ C ₂ O ₄	-0.49				
Fe ²⁺ , Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0.440				
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ , Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ = Cr ²⁺	-0.41				
Cd ²⁺ , Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0.403				
Tl ³⁺ , Tl ²⁺ , Pt	Tl ³⁺ + e ⁻ = Tl ²⁺	-0.37				
PbI ₂ , Pb	PbI ₂ + 2e ⁻ = Pb + 2I ⁻	-0.365				
PbSO ₄ , Pb	PbSO ₄ + 2e ⁻ = Pb + SO ₄ ²⁻	-0.356		-0.29		

Survey of Ferrous-Ferric Chemical Equilibria and Redox Potentials

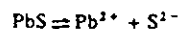
By J. D. HEM and W. H. CROPPER

CHEMISTRY OF IRON IN NATURAL WATER

GEOLOGICAL SURVEY WATER-SUPPLY PAPER 1459-A



4 From the data of Appendix VIII, calculate the solubility product at 25° for the reaction



What would be the solubility of PbS in pure water if this were the only reaction taking place? The measured solubility is 3×10^{-4} g/liter. Explain why the two values differ so markedly.

5 For the reaction $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}$, the free-energy change as a function of temperature is given by the equation

$$\Delta G(\text{cal}) = -21,770 + 0.99T \log T - 5.22T$$

Calculate the free-energy change and the equilibrium constant at 100°C and at 1000°C, and find how much H_2 and Cl_2 would be in equilibrium with 1 atm of HCl at these temperatures.

6 In theories of formation of sulfide veins, a critical factor is the amount of free S^{2-} present in the vein solutions. Would the concentration of this ion resulting from dissociation of H_2S be greater or less at 100° than at 25°? Calculate the change in the two dissociation constants of H_2S between these temperatures.

7 It is often suggested that solutions which transport and deposit metallic sulfides are alkaline. At ordinary temperatures would galena dissolve appreciably in an alkaline solution to form $\text{Pb}(\text{OH})_2$? (In this and similar questions, assume that "appreciable" solution means a concentration of at least $10^{-3}M$, which for most common metals is roughly equal to 1 ppm.)

8 In Fig. 7-7, page 156, lines are plotted representing equilibrium conditions for five reactions [Eqs. (7-3) to (7-7)]. To locate the lines, equilibrium constants were necessary for the reactions, but the constants could not be determined by direct experiment. For any two of the five equations, show how the equilibrium constants can be determined from the free-energy data in Appendix VIII.

REFERENCES AND SUGGESTIONS FOR FURTHER READING

- Lewis, G. N., and M. Randall, "Thermodynamics," 2d ed., revised by K. S. Pitzer and L. Brewer, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. A standard text, giving the philosophical background of thermodynamics, derivation of formulas, and many applications.
- MacWood, G. E., and F. H. Verhoek, How can you tell whether a reaction will occur? *Jour. Chem. Educ.*, vol. 38, pp. 334-337, 1961. An excellent elementary discussion of the meaning of the common thermodynamic functions; the explanation of the difficult concept of entropy is especially good.

Tables of free energies, enthalpies, and entropies:

- Garrels, R. M., and C. L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibria," Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965.
- Kubaschewski, O., E. L. Evans, and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry," 4th ed., Pergamon Press, New York, 1967.
- Robie, R. A., and D. R. Waldbaum, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and one atmosphere pressure and at higher temperatures, *U.S. Geological Survey Bull.* 1259, 1968. (See note at end of Appendix VIII, page 565.)
- Wagmann, D. D., W. H. Evans, Y. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, and R. H. Schumm, Selected values of chemical thermodynamic properties. U.S. National Bureau of Standards Technical Notes 270-3 and 270-4, 1968 and 1969.

CHAPTER NINE

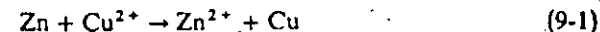
OXIDATION POTENTIALS AND Eh-pH DIAGRAMS

In addition to equilibrium constants and free energy, a third device is available for describing the tendency of one substance to react with another. This device, called the oxidation potential or oxidation-reduction potential, is usable only for reactions involving oxidation and reduction processes. For these reactions it is often the most convenient method of getting the desired quantitative information.

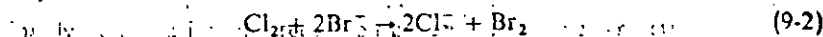
9-1 OXIDATION POTENTIALS

Oxidation and Reduction

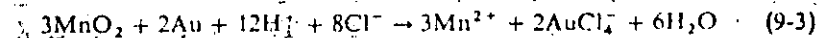
Oxidation means an increase in oxidation number and reduction means a decrease. For example, when zinc displaces copper from a solution of copper sulfate,



the zinc is oxidized (change in oxidation number from 0 to +2) and the copper is reduced (+2 to 0). When chlorine displaces bromine from a solution of sodium bromide,



chlorine is reduced (0 to -1) and bromine is oxidized (-1 to 0). And when gold is dissolved by the action of MnO_2 in hydrochloric acid solution,



manganese is reduced (+4 to +2) and gold is oxidized (0 to +3). In the language of electrons, oxidation may alternatively be described as a loss of electrons and reduction as a gain; in the zinc-copper reaction, for example, each Zn atom loses two electrons to a copper ion. Note that any reaction of this sort must involve both an oxidation and a reduction, and that the total changes in oxidation number must balance.

Electrode Reactions

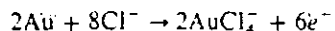
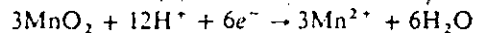
Any oxidation-reduction reaction, theoretically at least, can be set up so that the transfer of electrons from one element to another will take place along a wire. For the zinc-copper reaction the arrangement is very simple: pieces of the two metals are connected by a wire and submerged in copper sulfate solution. The piece of zinc slowly dissolves, fresh copper from the solution plates out on the copper metal, and a current flows through the wire. The process occurring at the zinc electrode may be symbolized



where e^- indicates an electron. The liberated electrons move along the wire to the copper electrode, where they are used in the reaction



Reactions of this kind, showing the processes that occur as electrons are produced or consumed at an electrode, are called *half-reactions*, or *electrode reactions*. Addition of two half-reactions gives the complete oxidation-reduction reaction; in this example Eq. (9-5) added to Eq. (9-4) gives Eq. (9-1). For a more complicated illustration, the electrode reactions corresponding to Eq. (9-3) are:



The potential difference between the electrodes of our zinc-copper cell can be measured if we add a galvanometer to the circuit. The amount of the potential difference depends on a great many variables, but we arrange to keep most of these constant. Thus we fix the concentration of both Cu^{2+} and Zn^{2+} at 1M; we make sure that the metal of the electrodes is pure and has a clean surface; we hold the temperature at 25°C and the pressure at 1 atm; and we arrange to have as small a flow of current as possible. Under such conditions the measurement of potential difference is reproducible and may be compared with potential differences measured similarly for other oxidation-reduction reactions. (We pass over the technical difficulties in such measurements, which for some reactions are very troublesome.)

If we set up a number of cells similar to the zinc-copper cell, with various metals in contact with solutions of metal ions, we find that the metals can be

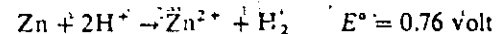
arranged in a series according to their ability to displace one another from solution and according to the size of the potential difference produced by different pairs. Thus zinc displaces copper, copper displaces silver, and silver displaces gold; and the potential difference of a zinc-silver or zinc-gold cell is greater than the potential difference of a zinc-copper cell. On the other hand, the reverse reactions do not take place appreciably: silver placed in copper sulfate solution or in zinc sulfate solution causes no detectable reaction. Experiments of this sort give us the familiar electromotive series of metals, according to which we express the chemical activities of various metals with respect to one another.

Standard Potentials

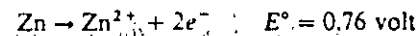
In order to make the electromotive series quantitative, it is convenient to assign a potential difference to each half-reaction. This can be done by choosing some one half-reaction as a standard, giving it an arbitrary potential of zero, and then measuring other half-reactions against it. A convenient choice is the hydrogen couple,



If we arrange a cell with zinc as one electrode and hydrogen as the other (by letting hydrogen at 1 atm pressure bubble over a platinum rod), and use a solution containing 1M H^+ and 1M Zn^{2+} , we obtain the potential difference for the overall reaction



and we use this number as the potential for the zinc electrode reaction



There is no way of measuring potentials for half-reactions independently. We get them only as differences between pairs of half-reactions, so that the actual numbers are no more than relative voltages compared with the hydrogen electrode.

Electrode potentials and potential differences for complete reactions are both designated by the symbol E . The symbol E° refers to *standard potentials* or potential differences, for reactions that take place at 25°C with all substances at unit activities, i.e., with gases at 1 atm pressure and dissolved substances at 1 mole/liter.

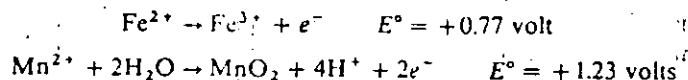
Standard electrode potentials for reactions of geologic interest are tabulated in Appendix IX. Several details about the arrangement in this table should be noted. Each half-reaction is given with the reduced form of the element on the left and the oxidized form on the right. Strong reducing agents appear toward the top of the table, strong oxidizing agents near the bottom. Some reactions follow different courses in acid and basic solutions, because certain precipitates and complex ions are stable in one kind of solution but not in the other; hence it is

necessary to include an auxiliary table for those reactions that occur only in an alkaline environment. The + and - signs given to the voltages are purely arbitrary, and unfortunately are not uniform from one reference to another. In this book we follow the usual practice in geochemical literature, making voltages more reducing than the hydrogen electrode negative and those more oxidizing than the hydrogen electrode positive.

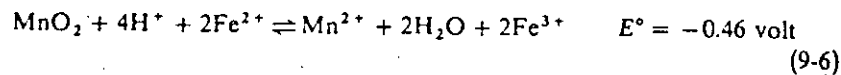
Use of the Table of Oxidation Potentials

Quantitatively, the table tells us, at a glance what reactions are possible and what are not. The reduced form of any couple will react with the oxidized form of any couple *below* it, but not with the oxidized form of a couple above it. Thus Pb will reduce Ag^+ but not Al^{3+} . Two reactions close together in the table will reach equilibrium with all substances present in appreciable amounts; thus metallic lead and tin are stable in contact with a solution containing fairly large amounts of both Pb^{2+} and Sn^{2+} . Technically, of course, all possible reactions indicated by the table are equilibrium processes. When we say "Pb will not reduce Al^{3+} ," we mean more precisely that Pb will react until a very small amount of Pb^{2+} is formed, but that the ratio $(\text{Al}^{3+})/(\text{Pb}^{2+})$ is very large at equilibrium.

To use the table quantitatively to find the potential difference for a particular reaction, we need only subtract one half-reaction from another and subtract the corresponding voltages. Each reaction must be multiplied by a coefficient that will make the electron changes the same, for no free electrons can appear in the overall reaction. *The voltages, however, are not multiplied by the coefficients*; unlike free energies and enthalpies, the voltages are measurements of potential only and do not change with amount of substance present. For example, to find the potential for the oxidation of Fe^{2+} by MnO_2 in acid solution, we look up the two electrode reactions



In order to make the electron changes balance, we multiply the iron half-reaction by 2 and then subtract the manganese half-reaction. The standard potential for the overall reaction is found by subtracting the half-reaction potentials without multiplication:



The convention regarding + and - signs means that a reaction which takes place spontaneously must have a negative voltage, and one that requires outside energy has a positive voltage.

9-2 RELATION OF OXIDATION POTENTIAL TO FREE ENERGY

Since the potential difference for a reaction computed from the data of Appendix IX is a measure of how far the reaction mixture is from equilibrium, it must clearly be related to the free-energy change. The relationship is a very simple one,

$$\Delta G = n f E \quad (9-7)$$

where n is the number of electrons that the equation shows shifting from one kind of atom to another and f is the Faraday constant. This constant is a number which, when multiplied by voltage, gives energy; the most common expression for it is 96,500 coulombs, the corresponding energies being expressed in volt-coulombs, or joules. Here we need energies expressed in calories, and the appropriate value of f is 23,061 cal/volt (or 23.1 kcal/volt). For example, the free-energy change in the manganese-iron reaction just discussed is

$$\Delta G^\circ = n f E^\circ = 2 \times 23.1(-0.46) = -21.2 \text{ kcal}$$

This checks well with the figure -21.1 kcal, which is obtained by adding up free energies of formation in the usual way. Note that a potential difference of half a volt corresponds to a fairly large free-energy change.

It should be emphasized again that free energies depend on how the equation is written—i.e., on whether the coefficients are doubled or tripled or halved—while the potential does not. The difference is taken care of in Eq. (9-7) by the factor n , which, of course, changes if the coefficients change.

So far we have talked exclusively about standard potentials, which are potentials for unit activities and a temperature of 25°C. To find the potential difference for a reaction under different conditions, we make use of the relations developed earlier for free energies. By combining Eqs. (9-7) and (8-13), we obtain

$$\begin{aligned} E &= \frac{\Delta G}{n f} = \frac{\Delta G^\circ}{n f} + \frac{R T}{n f} \ln \frac{a_Y^c a_Z^d \cdots}{a_B^a a_D^b \cdots} \\ &= E^\circ + \frac{2.303 R T}{n f} \log \frac{a_Y^c a_Z^d \cdots}{a_B^a a_D^b \cdots} \end{aligned} \quad (9-8)$$

an expression called the Nernst equation. For reactions at 25° the combination of constants before the logarithm is 0.059/ n , so that

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_Y^c a_Z^d \cdots}{a_B^a a_D^b \cdots} \quad (9-9)$$

For example, to find the potential for the manganese-iron reaction [Eq. (9-6)] in a solution with pH 3 and unit concentrations of other ions:

$$\begin{aligned} E &= -0.46 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2} \\ &= -0.46 + 0.03 \log \frac{1}{(10^{-3})^4} \\ &= -0.46 + 12 \times 0.03 = -0.10 \text{ volt} \end{aligned}$$

The smaller negative value for E means that the reaction would have less tendency to take place, as one would expect when the concentration of one of the reactants is reduced.

The relation of the oxidation potential to the equilibrium constant for a reaction may be formulated by combining Eqs. (9-7) and (8-15):

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nf} = -\frac{2.303RT \log K}{nf} = -\frac{0.059}{n} \log K \quad (9-10)$$

An equation for calculating oxidation potentials at temperatures other than 25°C may be set up by combining Eqs. (9-7) and (8-11):

$$E = \frac{\Delta H - T \Delta S}{nf} \quad (9-11)$$

The equation is usable only for temperature ranges in which ΔH and ΔS may be considered constant. To take account of variable enthalpy change, Eq. (9-7) may be combined with Eq. (8-19), but the resulting equation has limited use because few data on heat capacities of ions are available.

What advantages can be claimed for oxidation potentials as opposed to free energies in handling problems of equilibrium? Their chief merit is convenience: from a table of potentials like Appendix IX one can see at a glance, with no calculation except a mental note of how far apart two half-reactions are in the table, whether a given oxidation-reduction process can be expected to take place and approximately how far the reaction will go. If a more quantitative estimate is needed, the calculation involves only two figures rather than several. These advantages are offset by the facts that the half-reaction table is more cumbersome than a table of free energies, and that use of electrode potentials is limited to oxidation-reduction reactions.

9-3 REDOX POTENTIALS

One further advantage of oxidation potentials is their usefulness in treating problems which concern not specific reactions but the general oxidizing or reducing characteristics of a geologic environment. It is common knowledge, for example,

that dissolved sulfur is largely in the form of SO_4^{2-} in water of the open sea, where conditions are oxidizing, but chiefly in the form of H_2S in the stagnant bottom waters of enclosed basins. Oxidation potentials make it possible to refine such qualitative statements and to estimate semiquantitatively just what concentrations of the various ions and compounds of sulfur can exist in these environments or in environments of intermediate characteristics.

The ability of a natural environment to oxidize sulfur, or bring about any other oxidation or reduction process, is measured by a quantity called its *redox potential*. Experimentally this is determined by immersing an inert electrode, usually platinum, in the environment—say in a sample of seawater, swamp muck, or soil—and determining the potential difference between the platinum and a hydrogen electrode or some other electrode of known potential. Measured redox potentials of seawater, for example, range between +0.3 volt for aerated water to -0.6 volt for water from bottom sediments containing organic matter. The term redox potential is used by some geochemists also as a synonym for oxidation potential, applicable to potentials of individual half-reactions as well as to potentials of environments. In either usage it is commonly given the symbol Eh.

As an example, suppose we find the redox potential of a sample of water to be 0.5 volt, and inquire as to the dominant form of dissolved iron in this environment. If the solution is acid, the choice lies between Fe^{2+} and Fe^{3+} (neglecting possible complexes). For the standard potential of the Fe^{2+} - Fe^{3+} couple we read from Appendix IX a value 0.77 volt. The measured potential is more reducing than this; hence we would expect qualitatively to find Fe^{2+} the chief ion. To get a quantitative value for the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio, we substitute in Eq. (9-9), using 0.77 as E° and 0.5 as E :

$$\begin{aligned} 0.5 &= 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= \frac{0.27}{0.059} = -4.58 \\ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= 10^{-4.58} = 2.6 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

In this water, therefore, the concentration of Fe^{2+} is nearly 40,000 times that of Fe^{3+} .

Redox potential in many ways is analogous to pH. It measures the ability of an environment to supply electrons to an oxidizing agent, or to take up electrons from a reducing agent, just as the pH of an environment measures its ability to supply protons (hydrogen ions) to a base or to take up protons from an acid. In a complex solution like seawater or water in a soil the redox potential is determined by a number of reactions, just as pH is determined by the combined effects of the carbon dioxide system, the boric acid system, and various organic acids. The particular reactions are difficult to identify, and are less important than the overall

ability of the environment to maintain its Eh and pH constant when small amounts of foreign material are added.

Unfortunately, redox potentials in nature cannot be determined as simply and unambiguously as this discussion has implied. The difficulty is that some of the reactions that determine redox potentials are slow, so that instantaneous readings with a platinum electrode do not give true equilibrium potential differences. This is particularly true for reactions involving oxygen, which, of course, include a great many of the most important oxidation reactions in nature. Most reactions in which oxygen plays a role take place by a series of steps, and one of the steps is very slow. Hence redox potentials measured in oxygen-containing environments are generally lower than equilibrium values, and there is no simple way to apply a correction factor. This means that most redox-potential measurements in nature give us only qualitative or semiquantitative information. It is useful nevertheless to make calculations based on the measured values and on theoretical potentials, since such calculations can at least set limits to the processes we may expect in natural environments.

9-4 LIMITS OF pH AND Eh IN NATURE

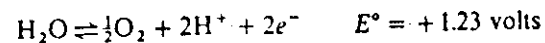
In order to make predictions about geologic processes, we need at least a rough idea as to the ranges of natural Eh and pH values. The ranges will obviously be more restricted than those with which the chemist is accustomed to deal in the laboratory.

The limits of pH we have mentioned in earlier discussions. The solutions of highest acidity found in nature are those formed by the dissolving of volcanic gases and by the weathering of ores containing pyrite. Locally such solutions may attain pH's less than zero (acidities greater than 1*N*). Acidities of this magnitude are quickly lowered by reaction with adjacent rocks, and the rocks are thereby drastically altered, as is evident in the bleached and porous zones commonly found near fumaroles, hot springs, and pyritic ore deposits. Given enough time, contact with ordinary silicate or carbonate rocks would neutralize the solutions. Complete neutralization is generally prevented by solution of carbon dioxide from the atmosphere and of organic acids formed by decaying organic matter; these two are the source of acidity in most near-surface waters, giving pH's commonly in the range 5 to 6. Lower pH's are found in the A horizons of pedalfers soils, especially in podzols, where values as low as 3.5 are sometimes recorded. Disregarding the possible extremes, we can reasonably select a figure of 4 as the usual lower limit of pH's in natural environments.

At the other end of the scale, CO₂-free water in contact with carbonate rocks can acquire by hydrolysis a pH of about 10, and in contact with the silicates of ultramafic rocks a pH of nearly 12. Similar high values may be found in desert basins, where fractional crystallization and fractional solution have segregated alkaline salts like sodium carbonate and sodium borate. But most surface waters

have sufficient contact with the atmosphere that such high alkalinities are not attained, and a reasonable upper limit of pH in most near-surface environments is about 9.

The strongest oxidizing agent commonly found in nature is the oxygen of the atmosphere. Stronger agents than this cannot persist, for the reason that they would react with water to liberate oxygen. Thus the upper limit of redox potentials is defined by the reaction



The potential of this half-reaction clearly depends on the pH, as shown by the equation

$$E = +1.23 + 0.03 \log [\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^2$$

For the usual concentration of O₂ we may use 0.2 atm, since oxygen makes up about one-fifth of the atmosphere by volume. Hence

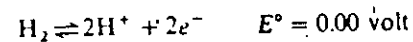
$$\begin{aligned} \text{Eh} &= +1.23 + 0.03 \log (0.2)^{1/2} + 0.059 \log [\text{H}^+] \\ &= +1.22 - 0.059 \text{ pH} \end{aligned} \quad (9-12)$$

Slowness of reaction ("overvoltage effects") should make it possible for stronger oxidizing agents to exist locally and temporarily. Actually, however, measured oxidizing potentials in nature are always well below this limit, so that the empirical equation

$$\text{Eh} = 1.04 - 0.059 \text{ pH}$$

is a more realistic upper boundary (Baas Becking et al., 1960). The discrepancy probably means that oxidation reactions involving O₂ have complicated mechanisms, possibly with a slow step in which traces of hydrogen peroxide act as an intermediate (Sato, 1960).

Reducing agents likewise are limited to substances that do not react with water, the reaction this time resulting in liberation of hydrogen. The limiting redox potential is that of the hydrogen electrode reaction,



for which

$$\begin{aligned} E &= 0.00 + 0.03 \log [\text{H}^+]^2 - 0.03 \log [\text{H}_2] \\ &= -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log [\text{H}_2] \end{aligned}$$

Since the pressure of hydrogen gas in near-surface environments cannot exceed 1 atm, the maximum possible reducing potential in the presence of water would be

$$\text{Eh} = -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log (1) = -0.059 \text{ pH} \quad (9-13)$$

Conceivably local conditions might permit stronger reducing reactions, particularly within bodies of organic material (coal or petroleum) out of contact with water.

9-5 Eh-pH DIAGRAMS

The usual limits of Eh and pH that we have just discussed may be conveniently plotted on a graph with Eh as ordinate and pH as abscissa (Fig. 9-1). A more accurate representation of Eh-pH limits has been constructed by Baas Becking et al. (1960), on the basis of measurements in many kinds of surface and near-surface environments (Fig. 9-2). This diagram includes rare environments with extreme

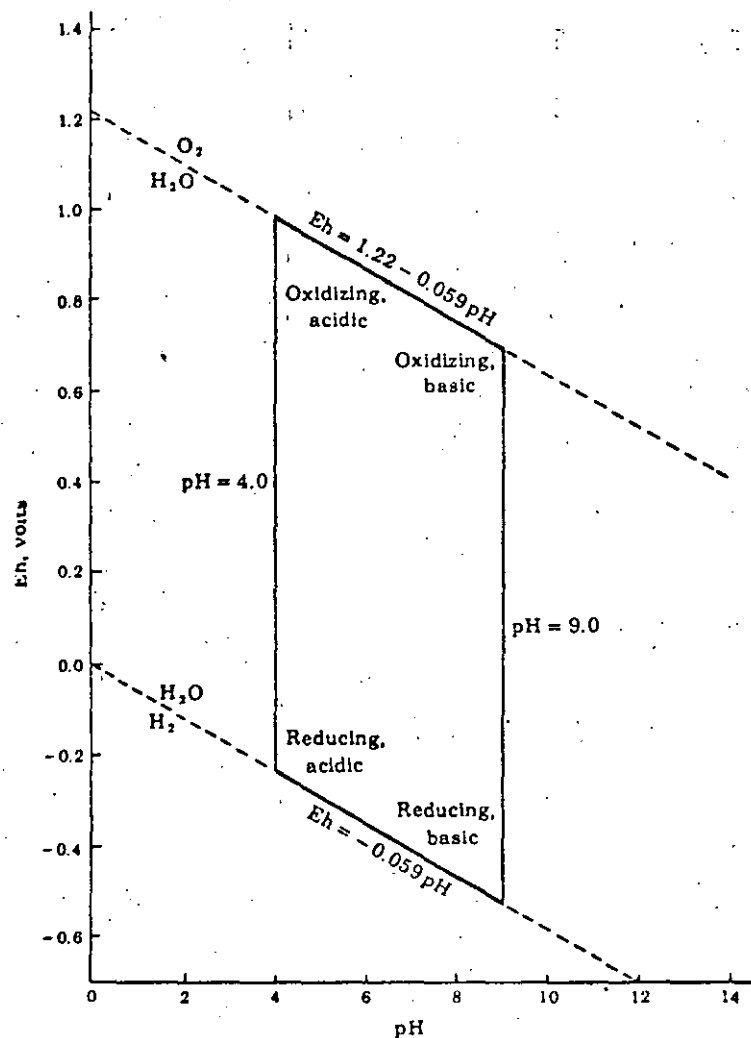


Figure 9-1 Framework of Eh-pH diagrams. The parallelogram outlines the usual limits of Eh and pH found in near-surface environments.

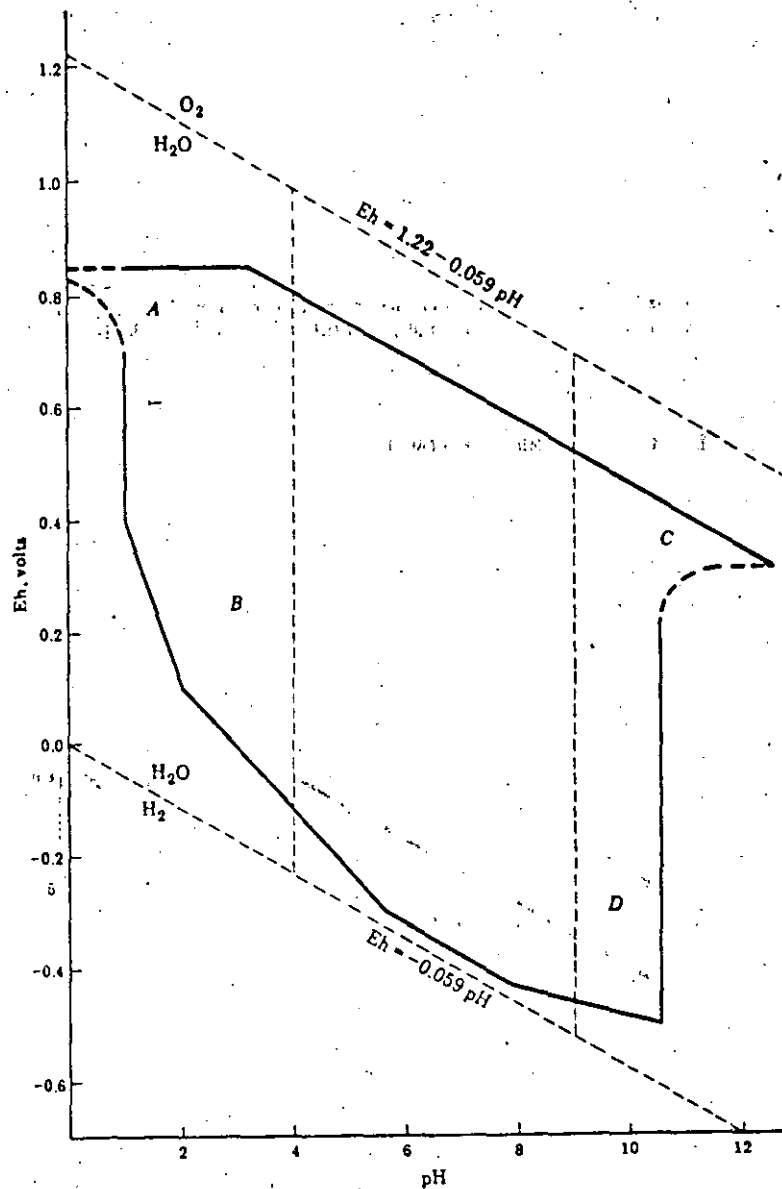


Figure 9-2 Measured limits of Eh and pH in natural environments, including extreme conditions, shown by heavy lines. (Source: Baas Becking et al., 1960.) Usual approximate limits (parallelogram of Fig. 9-1) shown by light lines. Letters A, B, C, and D refer to Problem 9 at end of chapter.

Eh's and pH's that are not shown by the simple parallelogram of Fig. 9-1. Since the parallelogram is easier to keep in mind and covers most situations in nature, it will be used in the following discussion.

The graph in Fig. 9-1 may be used to plot the potentials for various oxidation-reduction processes, in order to show the conditions under which these processes may be expected to occur in nature. For example, Fig. 9-3 shows one method of diagramming some of the oxidation reactions of iron. Consider first the couple

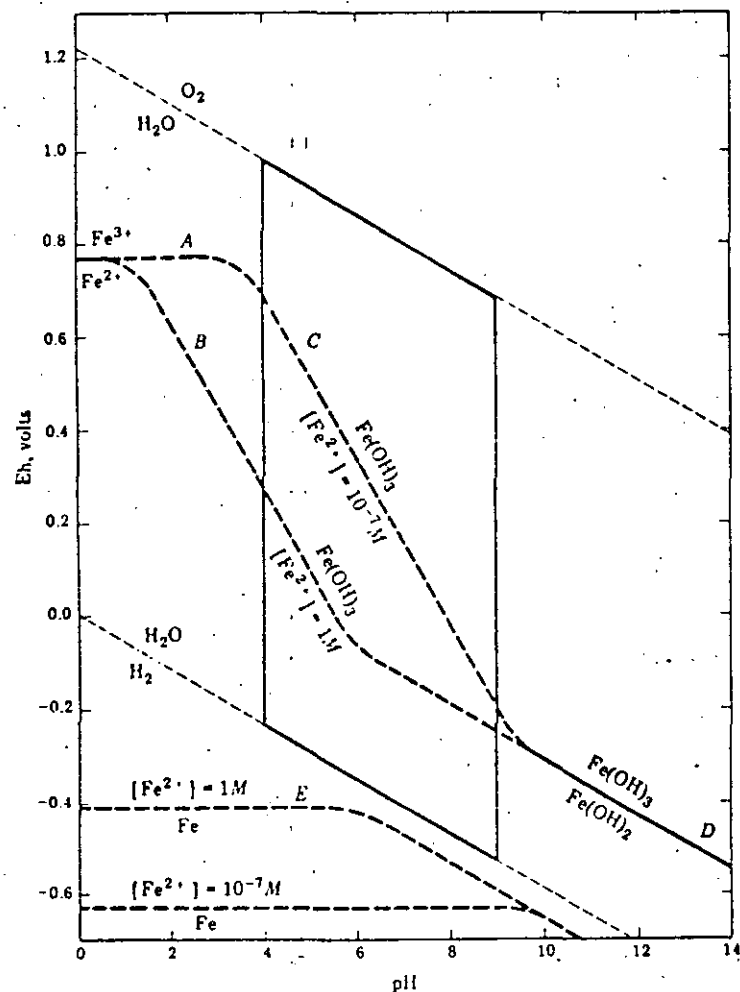
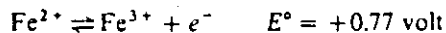
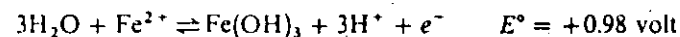


Figure 9-3 Eh-pH diagram for the simple ions and hydroxides of iron at 25°C.

This reaction is independent of pH, since neither H^+ nor OH^- appears in the equation, so that its potential may be plotted as a horizontal line (A). At any pair of Eh-pH values above the line, the ratio $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ is greater than 1, at any pair below the line less than 1. The line cannot be continued far into the diagram because $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitates at pH's near 3 (the exact value depending on the total iron concentration). For pH's greater than 3 the simple electrode reaction must be replaced by



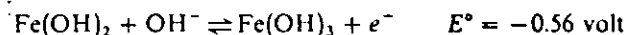
Here the relation of Eh to pH is given by

$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$Eh = 0.98 - 0.177 \text{ pH for } \text{Fe}^{2+} \text{ activity of } 1M$$

$$= 1.39 - 0.177 \text{ pH for } \text{Fe}^{2+} \text{ activity of } 10^{-7}M$$

These equations are plotted as the dashed lines (B and C) on Fig. 9-3; more than one line is needed because the potential depends on $[\text{Fe}^{2+}]$ as well as on $[\text{H}^+]$. Finally, in basic solutions the principal half-reaction is

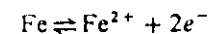


$$Eh = -0.56 + 0.059 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

$$= +0.27 - 0.059 \text{ pH}$$

The corresponding line (D) is plotted on the right-hand side of Fig. 9-3.

The diagram shows that the change from ferrous to ferric iron falls approximately in the middle of the field representing conditions in nature, so that we would expect to find changes from one to the other very frequent, depending on slight shifts in the pH or Eh of the environment. This obviously corresponds with everyday experience. We find iron compounds reduced in the surface layer of a soil and oxidized beneath, reduced in bottom sediments of the sea and oxidized in seawater itself, and so on. The diagram also indicates that oxidation of iron takes place much more completely in alkaline solution than in acid, which fits the observation that larger amounts of dissolved iron are commonly present in slightly acid stream waters than in the faintly alkaline water of the oceans. The diagram includes also (line E) the potential of the reaction



which falls below the field delimiting natural conditions. In other words, metallic iron is not to be expected in sedimentary environments because its presence would require too low a redox potential.

Potentials of a few other reactions are plotted in a similar manner on Fig. 9-4. Note that the line for $\text{Au}-\text{AuCl}_4^-$ is near the top of the field, indicating that gold

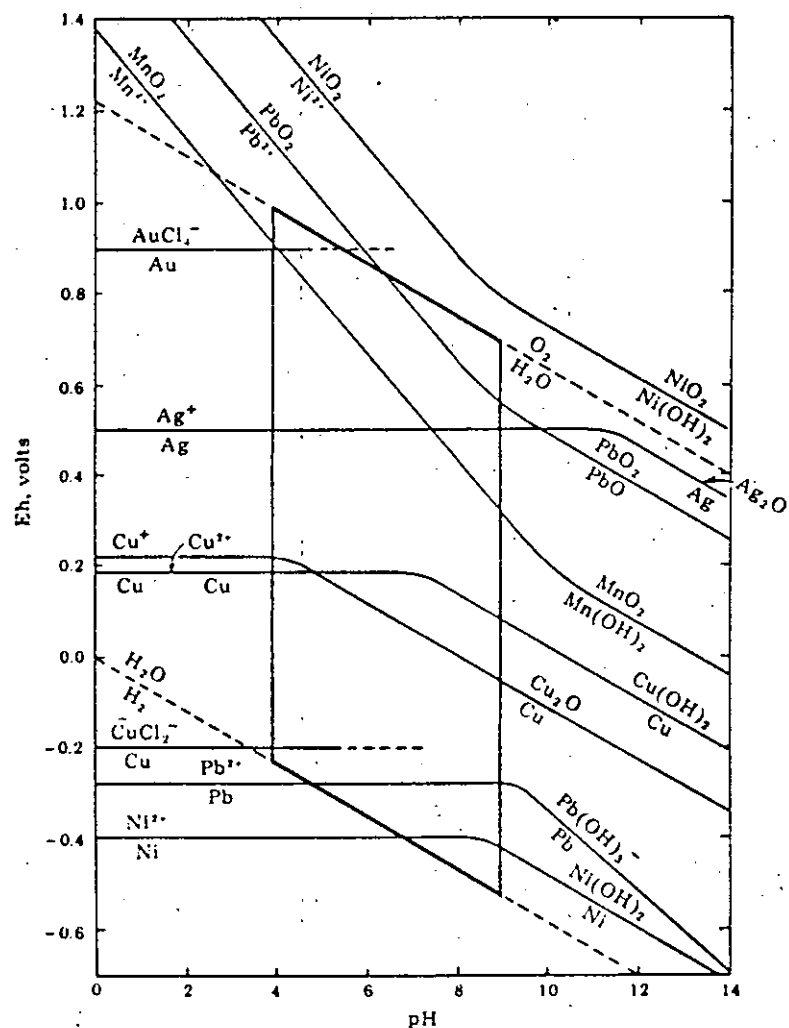
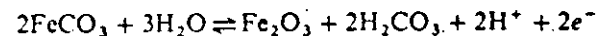


Figure 9-4 Eh-pH diagram for several metals. Activity of Cl^- assumed $1M$, and of metal ions $10^{-5}M$.

should remain as the metal except in strongly acid and strongly oxidizing environments; that copper may occur either in solution or as the native metal in sedimentary environments; and that manganese is more difficult to oxidize than iron. These deductions are all corroborated by observations in nature.

Eh-pH diagrams may be made geologically more realistic by plotting fields of stability for specific minerals. Suppose we inquire, for example, as to the Eh-pH

conditions under which siderite would be deposited in preference to hematite. The equation relating the two minerals is



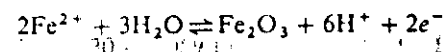
From free energies we calculate the E° value, $+0.30$ volt, and then set up the equation for E at various concentrations:

$$E = E^\circ + 0.03 \log a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^2 a_{\text{H}^+}^2$$

$$Eh = 0.30 + 0.059 \log a_{\text{H}_2\text{CO}_3} - 0.059 \text{pH}$$

For any given total concentration of dissolved CO_2 , $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ is a function of pH alone (Fig. 2-2). Hence Eh can be expressed as a function (albeit a rather complicated one) of pH, and the corresponding line can be drawn on an Eh-pH graph to express equilibrium between siderite and hematite (line A, Fig. 9-5). Other iron minerals can be included by setting up similar equations and making reasonable assumptions about total dissolved sulfur, total dissolved silica, and so on. Figure 9-5 includes hematite, siderite, magnetite, and pyrite, for assumed concentrations of total sulfur (H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-}) equal to $10^{-6}M$ and of total carbonate (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) equal to $1M$.

One other kind of information can be given on the diagram: the concentration of Fe^{2+} or of total $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ in equilibrium with the various minerals at different Eh-pH conditions. This is accomplished by setting up equations for the electrode potentials of reactions like



$$E = E^\circ + 0.03 \log \frac{a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$

The value of E° may be calculated from free energies or looked up in tables, and turns out to be 0.65 volt. Hence

$$Eh = 0.65 - 0.17 \text{pH} - 0.059 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Rearrangement gives $\log a_{\text{Fe}^{2+}}$ as a function of pH and Eh:

$$\log a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0.65 - 0.17 \text{pH} - Eh}{0.059}$$

In the field where hematite is the stable iron mineral, hematite cannot precipitate unless the activity of Fe^{2+} exceeds values given by this equation. Two solutions of the equation, for total activity of dissolved iron equal to $10^{-6}M$ and $10^{-4}M$, are shown by lines B and C in Fig. 9-5. For the siderite field the appropriate equation would be



whence

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{10^{-10.7}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

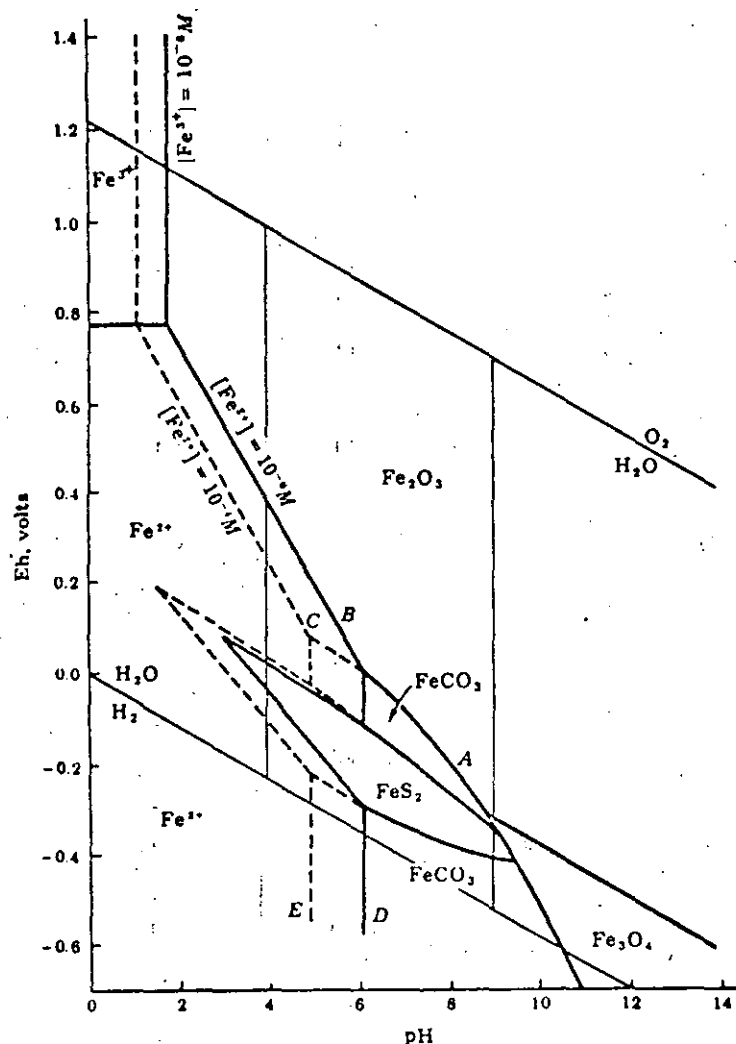


Figure 9-5 Eh-pH diagram showing stability fields of common iron minerals. Total activity of dissolved carbonate, 1M, of dissolved sulfur, $10^{-6}M$. Solid field boundaries on left side of diagram are for total dissolved iron = $10^{-6}M$, dashed lines for $10^{-4}M$. (After Garrels and Christ, 1965, page 224.)

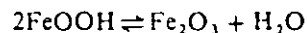
The concentration of CO_3^{2-} would then be expressed as a function of total carbonate and pH, and substitution in this equation gives values of $a_{Fe^{2+}}$. Lines D and E in Fig. 9-5, showing equilibrium Fe^{2+} activities of $10^{-6}M$ and $10^{-4}M$ in the siderite field, are parallel to the Eh axis, since the equation involves no oxidation or reduction.

The Eh-pH relations in Fig. 9-5 may be interpreted as follows: Hematite is the stable mineral of iron in all moderately and strongly oxidizing environments. In reducing environments the stable mineral may be pyrite, siderite, or magnetite, depending on concentrations of sulfur and carbonate in the solution. For the conditions of high total carbonate (1M) and low total sulfur ($10^{-6}M$) shown in Fig. 9-5, siderite has two fields of stability separated by the field of pyrite, and magnetite is stable only in contact with strongly basic solutions. If dissolved carbonate is smaller and dissolved sulfur is higher, the field of pyrite expands until it fills nearly all the lower part of the diagram; a small field in which pyrrhotite is stable may appear at the extreme lower edge of the natural Eh range. If both carbonate and sulfur are very low, the field of magnetite extends into near-neutral environments. All the mineral transitions involving oxidation are favored by basic solutions, so that, for example, hematite may form from siderite in response to an increase in either pH or Eh. The occurrence of siderite is practically restricted to neutral and basic solutions; it can precipitate from weakly acid solutions only if the concentration of dissolved iron is abnormally high. Within narrow ranges of Eh and pH most pairs of iron minerals are stable together—magnetite-hematite, hematite-siderite, magnetite-siderite, siderite-pyrite. Even the pair hematite-pyrite, although forbidden by the low total sulfur of Fig. 9-5, has a stable existence in environments with higher sulfur. Most of these conclusions are familiar enough as geologic deductions based on field associations of iron minerals, but the diagram displays the underlying chemistry and makes the conclusions more quantitative.

Possible modifications of Fig. 9-5, constructed by varying the concentrations of sulfur, carbonate, and silicate, are explored in great detail in Garrels and Christ (1965), from which Fig. 9-5 is taken. One feature of the diagrams is particularly noteworthy, since it conflicts with older geologic literature: the prediction that magnetite and pyrrhotite under some conditions can occur as sedimentary minerals. Several recent papers have presented good evidence for the rare occurrence of these minerals as primary constituents of sediments—a striking confirmation of predictions from the thermodynamic data.

Thus an Eh-pH diagram is a convenient device for summarizing in quantitative fashion a body of chemical information, and for making predictions about reactions and associations among sedimentary minerals. Use of the diagrams is subject to the usual limitations encountered in applying quantitative chemistry to geologic problems, limitations imposed by (1) the greater number of variables in geologic situations and (2) the assumption of equilibrium. The nature of the limitations is nicely illustrated by Fig. 9-5. This figure displays relations among iron minerals in terms of two variables, acidity and oxidation potential. Two other geologically important variables, the total concentrations of carbonate and sulfur species in solution, are given arbitrary fixed values. To show the variation with either one of these, a three-dimensional diagram could be constructed with total sulfur or total carbon as the third axis; but, three-dimensional diagrams are not easy to use, and relations are more clearly exhibited by constructing several two-dimensional plots with different fixed values for carbon and sulfur. For a complete chemical picture of iron in sediments we would need still other dia-

grams, to show the effects of such variables as dissolved silicate and phosphate. A notable omission from the diagram is a field for goethite (a major constituent of limonite), which is certainly an important iron mineral in sediments; its relation to hematite is shown by the reaction



The relative stability of the two minerals is evidently dependent on the vapor pressure (or activity) of water, which should therefore be yet another variable on our overloaded diagrams. Even if this variable is represented, however, the results will not be realistic because the hematite-goethite reaction is very slow, and attainment of equilibrium is not assured; it seems best to ignore this reaction and simply to note that the field of limonite on an Eh-pH diagram is approximately the same as that of hematite. In addition to all these variables must be added temperature and pressure. The usual Eh-pH diagram is drawn for conditions of 25°C and 1 atm total pressure, and of course its field boundaries will shift as either of these variables changes.

The list of provisos regarding the use of Eh-pH diagrams is still not ended. We should note, for example, that the stability fields in Fig. 9-5 are for pure iron compounds. Isomorphous substitution of other metals for iron is common, particularly magnesium and manganese in siderite and magnetite, and these impurities would change the field boundaries. The concentrations of Fe^{2+} and Fe^{3+} are correct, but for strict accuracy they should be supplemented by other iron ions: FeOH^+ , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; it just happens that in this case these other substances are negligible in comparison with the simple ions. And finally, changes from one iron mineral to another are slow enough that we must expect occasionally to find a compound persisting metastably under conditions where the equilibrium relations shown on the diagram would not permit it.

With all these qualifications and restrictions, are Eh-pH diagrams for geologic purposes worth the time and effort they take to construct? The same question can be asked about any quantitative representation of geologic relations based on laboratory data for simple compounds and solutions. The answer must come from experience: Do the diagrams in fact summarize geologic observations realistically, and do they lead to predictions that can be tested against field occurrences? For Eh-pH diagrams the answer is a qualified "yes." This kind of plot is used increasingly in recent literature to display chemical relations in weathering and sedimentation, but correspondence with geologic observation is far from perfect.

PROBLEMS

- 1 Arrange the following, insofar as possible, in order of (a) decreasing pH and (b) decreasing Eh. In places where the order is ambiguous, explain why.
 - A. Seawater from near the surface in the tropics.
 - B. Soil water from the A horizon of a podzol.
 - C. Water from a temporary playa lake in Death Valley.

- D. Soil water from the A horizon of a chernozem.
- E. Water from a lake in New York State.
- F. Water in a small stream draining an area of schist containing abundant pyrite.
- G. Water from a swamp in northern Canada.

2 Which of the following can be formed and continue to exist in near-surface environments? For those which cannot, give reasons to justify your answer.

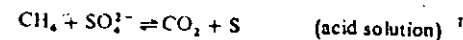
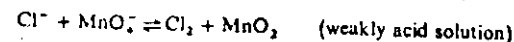
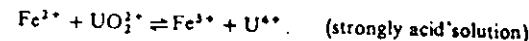
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	MnO_4^-	CoCl_2	Ag
UO_2^{2+}	K_2S	H_2CO_3	SiO
SO_4^{2-}	Zn	Al^{3+}	Mn

3 On an Eh-pH diagram like Fig. 9-4, plot curves for the following half-reactions:

- (a) $\text{I}^- - \text{IO}_3^-$
- (b) $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{CrO}_4^{2-}$
- (c) $\text{Sn} - \text{Sn}^{2+}$ and $\text{Sn} - \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$
- (d) $\text{V}^{3+} - \text{VO}^{2+}$ and $\text{V}(\text{OH})_3 - \text{VO}(\text{OH})_2$
- (e) $\text{H}_2\text{S} - \text{S}$, $\text{HS}^- - \text{S}$, and $\text{S}^{2-} - \text{S}$
- (f) $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ and $\text{SO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$

Where it is necessary to assume a concentration for some ion other than H^+ and OH^- , use $10^{-3}M$.

4 Complete and balance the following oxidation-reduction equations. (One method for balancing such equations is outlined in Appendix X.)



5 From the data of Appendix IX, find E° and calculate ΔG° for the following reactions:

- (a) $\text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cu}$
- (b) $\text{MnO}_2 + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{PbO}_2$
- (c) $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
- (d) $3\text{HgS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Hg}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + 3\text{S}$
- (e) $2\text{Ag}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$

6 In lake water at a pH of 5 and a redox potential of +0.30 volt, what concentration of cupric ion could exist in contact with metallic copper?

7 What redox potential must an environment possess in order for the activities of Fe^{2+} and Fe^{3+} to be equal?

8 The following questions refer to Fig. 9-5:

- (a) Describe the sequence of iron minerals that would form from a solution at a constant Eh of -0.2 volt, if its pH increases slowly from an initial value of 4.
- (b) Describe the sequence of oxidation products of siderite in contact with a solution whose pH is maintained at 9 while oxidation occurs.
- (c) Does the simple ferric ion, Fe^{3+} , play a role in ordinary near-surface solutions? In what sort of geologic environment might its concentration become appreciable?

9 The letters A, B, C, and D on Fig. 9-2 represent extreme conditions of Eh and pH sometimes found in natural environments. For each, suggest geologic situations in which these extreme conditions might be encountered.

UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR

FRED A. SEATON, *Secretary*

GEOLOGICAL SURVEY

Thomas B. Nolan, *Director*

CONTENTS

	Page
Abstract.....	1
Introduction.....	1
General features of iron chemistry.....	2
Theoretical approach to iron chemistry.....	3
Form of iron in solution.....	3
Stability-field diagram.....	4
Possible existence of Fe(OH) ₂ , aqueous and Fe(OH) ₃ , aqueous.....	8
Maximum solubility of iron.....	10
Occurrence of ferrous iron in natural waters.....	10
Experiments with solutions of ferric and ferrous iron.....	12
Use of Eh and pH measurements to evaluate iron systems.....	13
Origin of ferrous iron in water.....	16
Computation of Eh in ground-water aquifers.....	17
Experiments with synthetic water samples.....	20
Effects of other dissolved constituents on ferrous iron.....	22
Occurrence of ferric iron in natural waters.....	23
Suspended ferric iron.....	23
Ferric complex ions.....	26
Laboratory procedures.....	28
Conclusions.....	28
Selected bibliography.....	29
Index.....	31

ILLUSTRATIONS

FIGURE 1. Stability-field diagram for aqueous ferric-ferrous system.....	5
2. Relation of total activity of iron in water to pH and Eh.....	11

TABLES

TABLE 1. Equilibrium constants.....	3
2. Free energy data.....	4
3. Eh, pH, and ferrous ion concentration measurements on prepared solutions.....	13
4. Nernst equation and theoretical calculations of ferrous ion oxidized by potassium permanganate.....	15
5. Ferric ion concentrations calculated by two independent methods.....	16
6. Chemical analysis, Granite Spring near Boulder, Colo.....	17
7. The stability of waters containing ferrous iron.....	19
8. Eh and iron concentrations measured at various depths in lakes.....	22
9. The nonpredictable behavior of ferric hydroxide suspensions.....	25
10. The filtration of ferric hydroxide suspensions.....	25
11. The stability of ferrous iron in the presence of chloride.....	27

CHEMISTRY OF IRON IN NATURAL WATER

SURVEY OF FERROUS-FERRIC CHEMICAL EQUILIBRIA AND REDOX POTENTIALS

By J. D. HEM and W. H. CROPPER

ABSTRACT

Amounts of iron in solution in natural water at equilibrium are related to the pH and Eh of the solution. Important ionic species present include Fe^{+++} , $FeOH^{++}$, $Fe(OH)^{+}$, Fe^{++} , and $FeOH^{+}$. A stability field diagram shows the Eh and pH values at which each of these predominates. $Fe(OH)_2(aq)$ may be present as part of the dissolved iron in natural water at alkaline pH, and $Fe(OH)_2(aq)$ may exist at pH 10 and above. The total solubility of iron at pH levels from 4 to 9 is shown graphically by seven curves for Eh values from -0.10 to $+0.50$. The amounts of iron that theoretically could be present in solution are mostly below 0.01 ppm if pH is between 5 and 8, and Eh between 0.30 and 0.50. The content of Fe^{++} could exceed 100 ppm, however, at pH 5 and Eh 0.30.

Solutions containing 12 to 24 ppm of iron in various proportions of Fe^{++} to Fe^{+++} were unstable when exposed to air. Changes in the Eh values of these solutions, measured with the platinum and calomel electrodes, indicate that equilibrium is not reached in such mixtures at the end of a week when the initial pH is 3.6 to 4.1.

A natural ground water containing 16 ppm of ferrous iron when collected, and 9 artificial solutions containing from about 12 to about 26 ppm of ferrous iron at pH 5.8 to 6.7, lost iron by oxidation and precipitation of ferric hydroxide at a rate governed by the diffusion of oxygen through the water. An aliquot of the natural water, acidified to pH 1.6, lost no ferrous iron after 3 months.

If equilibrium is assumed in ground water in its natural environment, determinations of pH in the field and of iron concentration in samples of the water form a basis for computing the Eh within aquifers where this property cannot be measured directly.

In aerated waters whose pH is above about 5, ferric iron can be present in excess of 0.01 ppm only as a suspension of oxide or hydroxide. The particles may be of colloidal size or larger. Complexing effects of chloride and fluoride are important in strongly acid solutions of ferric iron, but they do not seem to have much effect on the behavior of iron in waters in the range of pH 5 to 8. Organic complexing effects were not studied.

INTRODUCTION

This report covers a preliminary phase of research by the Geological Survey into the chemistry of iron in natural waters. The report provides a brief introduction to theoretical aspects of dilute aqueous

solutions that contain iron, affords a basis for better understanding of the chemical principles which control such solutions, and illustrates the use of theory to explain observed characteristics of natural water.

The results of further research on the occurrence of iron in water will be covered in additional reports. The laboratory work and the interpretation in this report were done in the Water Resources Division research laboratory, Denver, Colo., under the general supervision of S. K. Love, chief, Quality of Water Branch.

The manuscript was reviewed by colleagues of the authors in the Geological Survey, and by others. Especially helpful suggestions were furnished by Prof. R. M. Garrels, Harvard University.

GENERAL FEATURES OF IRON CHEMISTRY

Iron is relatively abundant in the earth's crust. Rankama and Sahama (1950) report that in igneous rocks the only metal more abundant than iron is aluminum. In this discussion, we are concerned only indirectly with the solid-state occurrence of iron in rocks. The element is a principal constituent of many igneous rocks, especially those containing basic silicate minerals. Divalent iron links the chains of silicon-oxygen tetrahedra in minerals such as pyroxenes and amphiboles and links individual tetrahedra in the structure of fayalite. Trivalent iron replaces aluminum in a few silicate minerals. Iron is common also in the form of oxide and sulfide.

Sedimentary rocks contain iron in various forms, but ferric oxides are perhaps the more common. Geochemical data show that iron weathered out of solid minerals is not long retained in solution in water but is redeposited in solid oxides or hydroxides. This research is concerned primarily with the behavior of iron in solution.

Iron occurs in two oxidation states, the divalent or ferrous form and the trivalent or ferric form. Iron in aqueous solution is subject to hydrolysis. The iron hydroxides formed in these reactions, especially the ferric form, have very low solubility. The retention of iron in solution is consequently affected by the pH of the solution. In most natural waters, the pH is not low enough to prevent hydroxides from forming, and under oxidizing conditions, practically all the iron is precipitated as ferric hydroxide.

Another important feature of the chemical behavior of iron in solution is its tendency to form complex ions with inorganic as well as with organic material. These ions may be considerably more stable than the uncomplexed iron and more may remain in solution that might otherwise be the case.

THEORETICAL APPROACH TO IRON CHEMISTRY

FORM OF IRON IN SOLUTION

The most common species of ferric iron in natural waters is ferric hydroxide, Fe(OH)₃ (or more correctly, Fe₂O₃·3H₂O). At equilibrium in the pH range of 5 to 8, this compound is largely in the solid state, the solubility being very low. Relatively stable colloidal suspensions of Fe(OH)₃ can exist in much of this pH range, as will be discussed later. Ferric hydroxide is a weak base and ionizes as Fe(OH)₂⁺, FeO⁺, FeOH⁺⁺, and Fe⁺⁺⁺. If the pH is sufficiently high, anions such as ferrite, FeO₂⁻, are formed. Higher oxidation states are also possible, FeO₄⁻ being the best known of these species. Ferric iron is a powerful former of complexes. The inorganic complexes most likely to be found in natural waters are those formed with chloride, fluoride, phosphate, sulfate, and carbonate ions. Organic complexes also may be present.

The ferrous oxidation state, less strong in its complexing properties than the ferric, forms few inorganic complexes. Ferrous hydroxide, Fe(OH)₂, is a stronger base than ferric hydroxide. The ionization products include FeOH⁺ and Fe⁺⁺. Ferrous anions such as hypoferrite, FeO₂⁻, form in strongly alkaline solutions. But, ferrous iron probably occurs most frequently in natural waters as the simple Fe⁺⁺ ion.

Although the array of iron species is formidable, thermodynamic calculations show that those ions which predominate in dilute solutions under conditions which are commonly found in natural waters constitute a much smaller group. The pertinent thermodynamic data available for this purpose are given in tables 1 and 2.

TABLE 1.—Equilibrium constants

[Dissolved species indicated by (aq); solid phase by (c)]

Equilibrium	Equilibrium constant	Source of data
Fe(OH) ₃ (aq) = FeOH ⁺ + OH ⁻	2 × 10 ⁻⁴	Computed.
FeOH ⁺ = Fe ⁺⁺ + OH ⁻	4.5 × 10 ⁻⁴	Leussing and Kolthoff, 1953.
Fe(OH) ₃ (c) = Fe ⁺⁺ + 3OH ⁻	1.8 × 10 ⁻³⁹	Lattimer, 1952.
Fe(OH) ₃ (c) = FeOH ⁺ + OH ⁻	4 × 10 ⁻¹⁹	Leussing and Kolthoff, 1953.
Fe(OH) ₃ (c) = FeO ₂ ⁻ + H ⁺	5 × 10 ⁻¹⁹	Schrager, 1929.
Fe(OH) ₃ (aq) = Fe(OH) ₂ ⁺ + OH ⁻	2.5 × 10 ⁻³	Computed.
Fe(OH) ₂ ⁺ = FeOH ⁺ + OH ⁻	4.5 × 10 ⁻¹⁰	Lattimer, 1952.
FeOH ⁺ = Fe ⁺⁺ + OH ⁻	2.7 × 10 ⁻¹¹	Do.
Fe(OH) ₂ (c) = Fe ⁺⁺ + 2OH ⁻	6 × 10 ⁻³⁶	Elder, 1939; Lattimer, 1952.
Fe(OH) ₂ (c) = FeOH ⁺ + OH ⁻	1 × 10 ⁻¹⁹	Jellinek and Gordon, 1924.
Fe(OH) ₂ (c) = FeO ₂ ⁻ + H ⁺	3.2 × 10 ⁻³⁴	Evans and Pryor, 1919.
Fe(OH) ₂ (c) = Fe ⁺⁺ + 2OH ⁻	1 × 10 ⁻¹⁶	Pourbaix, 1949.
Fe(OH) ₃ (c) = Fe(OH) ₂ ⁺ + OH ⁻	5.3 × 10 ⁻¹⁷	Lattimer, 1952.
Fe(OH) ₃ (aq) = Fe ⁺⁺ + 3OH ⁻	4.0 × 10 ⁻³⁹	Do.
Fe ⁺⁺ + Cl ⁻ = FeCl ⁺	33	Do.
FeCl ₂ ⁺ + Cl ⁻ = FeCl ₂ (aq).....	1	Do.

TABLE 2.—Free energy data

[Dissolved species indicated by (aq), solid phase by (c)]

Species	Free energy (kilocalories)	Source of data
Fe ⁺⁺⁺ (aq)	-2.53	Latimer, 1952
FeOH ⁺⁺ (aq)	-53.91	Do.
Fe(OH) ₂ ⁺ (aq)	-100.2	Do.
Fe(OH) ₂ (aq)	-154.4	Computed
Fe(OH) ₂ (c)	-103.0	Latimer, 1952
Fe ⁺⁺ (aq)	-172.7	Fourbair, 1949
Fe ₂ O ₃ (aq)	-111.8	Do.
Fe ₂ O ₃ (c)	-211.8	Do.
Fe ⁺ (aq)	-21.3	Do.
FeOH ⁺ (aq)	-65.2	Leussing and Kolthoff, 1953
Fe(OH) ₂ (aq)	-102.6	Computed
Fe(OH) ₂ (c)	-115.6	Latimer, 1952
FeO ₄ ²⁻ (aq)	-93.2	Fourbair, 1949
FeCl ₂ (aq)	-97.1	Latimer, 1952
FeCl ₂ (c)	-80.4	Do.
FeCl ⁺ (aq)	-35.9	Do.
FeCl ₂ ⁺ (aq)	-68.1	Do.

STABILITY-FIELD DIAGRAM

The intensity of oxidizing or reducing conditions in a solution is commonly represented by its "redox potential" (reduction-oxidation potential) or Eh. This value is expressed in volts compared to the normal hydrogen electrode, and in this paper the European sign convention is used (increasingly oxidizing conditions are represented by increasing positive values of Eh). Under conditions of chemical equilibrium in a solution containing ferric and ferrous iron, the redox potential is a function of the relative activities of the oxidized and reduced forms of iron that are present.

Again, under equilibrium conditions, the degree of dissociation of the ferric or ferrous hydroxide is a function of the hydrogen-ion concentration or pH of the solution.

A convenient means of representing these relationships is the stability-field diagram. This diagram is a plot of pH against Eh on which areas may be blocked out by thermodynamic computations to show under what conditions specific ionic species dominate. Figure 1 is a stability-field diagram for dilute solutions of iron, prepared from data in tables 1 and 2.

Calculations show that theoretically, in areas at the top and bottom of the diagram, water itself would be oxidized or reduced, respectively. Therefore, the possible conditions in water solution are in that part of the diagram where water is stable.

A value of 2×10^{-7} molal was selected arbitrarily for the total activity of iron in the system shown in the diagram. This value represents about 0.01 ppm, the lower limit of detection by methods commonly used in water analysis. It should be noted, however, that effective concentrations, or activities, are used in the diagram. These are some-

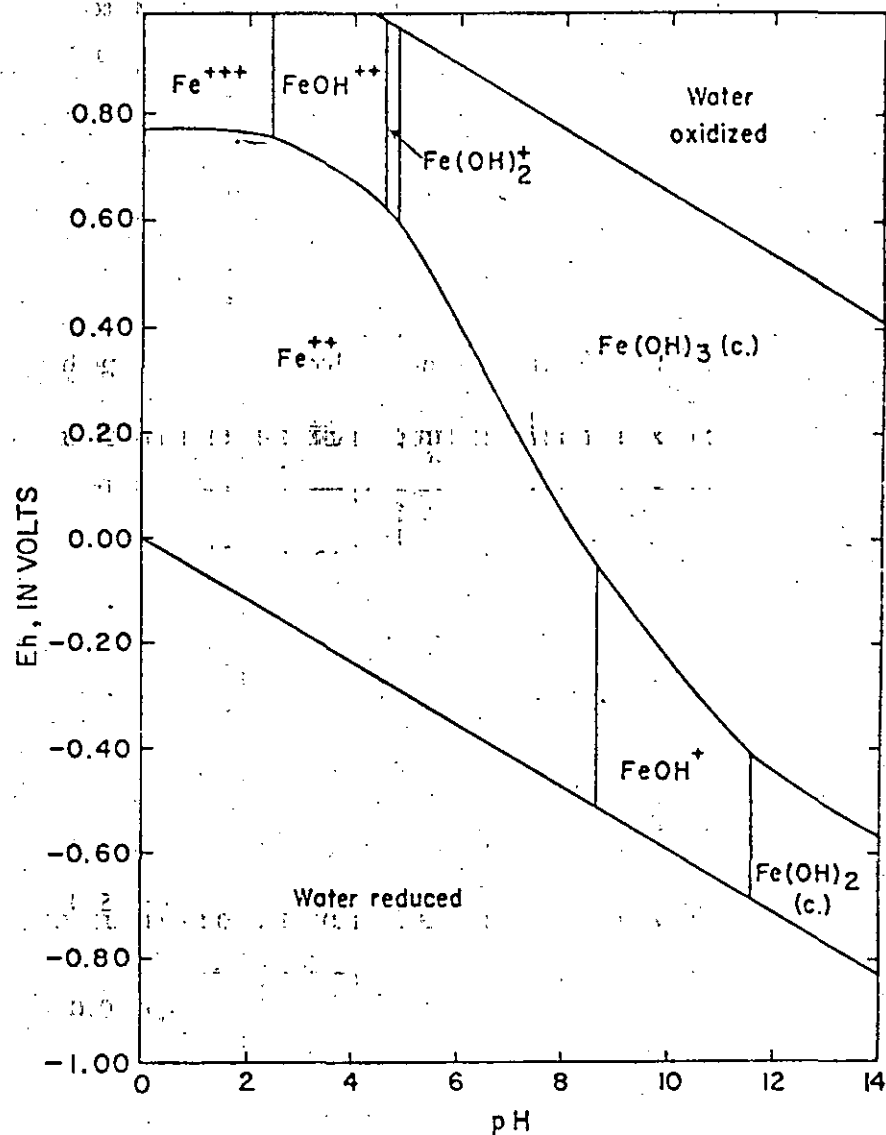


FIGURE 1.—Stability-field diagram for aqueous ferric-ferrous system.

what smaller than the actual concentrations that would be reported in chemical analyses, but the difference is minor in very dilute solutions.

The fundamental relationship which fixes the position of the line dividing oxidized from reduced species is the Nernst equation:

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{\text{ox.}}}{A_{\text{red.}}}$$

TABLE 2.—Free energy data

[Dissolved species indicated by (aq), solid phase by (c)]

Species	Free energy (kilocalories)	Source of data
Fe ⁺⁺⁺ (aq)	-2.53	Latimer, 1952
FeOH ⁺⁺ (aq)	-55.91	Do.
Fe(OH) ⁺ (aq)	-106.2	Do.
Fe(OH) ₂ (aq)	-154.4	Computed
Fe(OH) ₂ (c)	-166.0	Latimer, 1952
FeO ₂ (aq)	-172.7	Pourbaix, 1949
FeO ₂ (c)	-111.8	Do.
Fe ⁺⁺ (aq)	-241.8	Do.
Fe ⁺⁺ (aq)	-29.3	Do.
FeOH ⁺ (aq)	-65.2	Leussing and Kolthoff, 1953
Fe(OH) ₂ (aq)	-169.6	Computed
Fe(OH) ₂ (c)	-115.6	Latimer, 1952
FeO ₂ H ⁻ (aq)	-93.2	Pourbaix, 1949
FeCl ₂ (aq)	-97.1	Latimer, 1952
FeCl ₂ (c)	-59.4	Do.
FeCl ⁺ (aq)	-35.9	Do.
FeCl ₂ ⁺ (aq)	-66.1	Do.

STABILITY-FIELD DIAGRAM

The intensity of oxidizing or reducing conditions in a solution is commonly represented by its "redox potential" (reduction-oxidation potential, or Eh). This value is expressed in volts compared to the normal hydrogen electrode, and in this paper the European sign convention is used (increasingly oxidizing conditions are represented by increasing positive values of Eh). Under conditions of chemical equilibrium in a solution containing ferric and ferrous iron, the redox potential is a function of the relative activities of the oxidized and reduced forms of iron that are present.

Again, under equilibrium conditions, the degree of dissociation of the ferric or ferrous hydroxide is a function of the hydrogen-ion concentration or pH of the solution.

A convenient means of representing these relationships is the stability-field diagram. This diagram is a plot of pH against Eh on which areas may be blocked out by thermodynamic computations to show under what conditions specific ionic species dominate. Figure 1 is a stability-field diagram for dilute solutions of iron, prepared from data in tables 1 and 2.

Calculations show that theoretically, in areas at the top and bottom of the diagram, water itself would be oxidized or reduced, respectively. Therefore, the possible conditions in water solution are in that part of the diagram where water is stable.

A value of 2×10^{-7} molal was selected arbitrarily for the total activity of iron in the system shown in the diagram. This value represents about 0.01 ppm, the lower limit of detection by methods commonly used in water analysis. It should be noted, however, that effective concentrations, or activities, are used in the diagram. These are some-

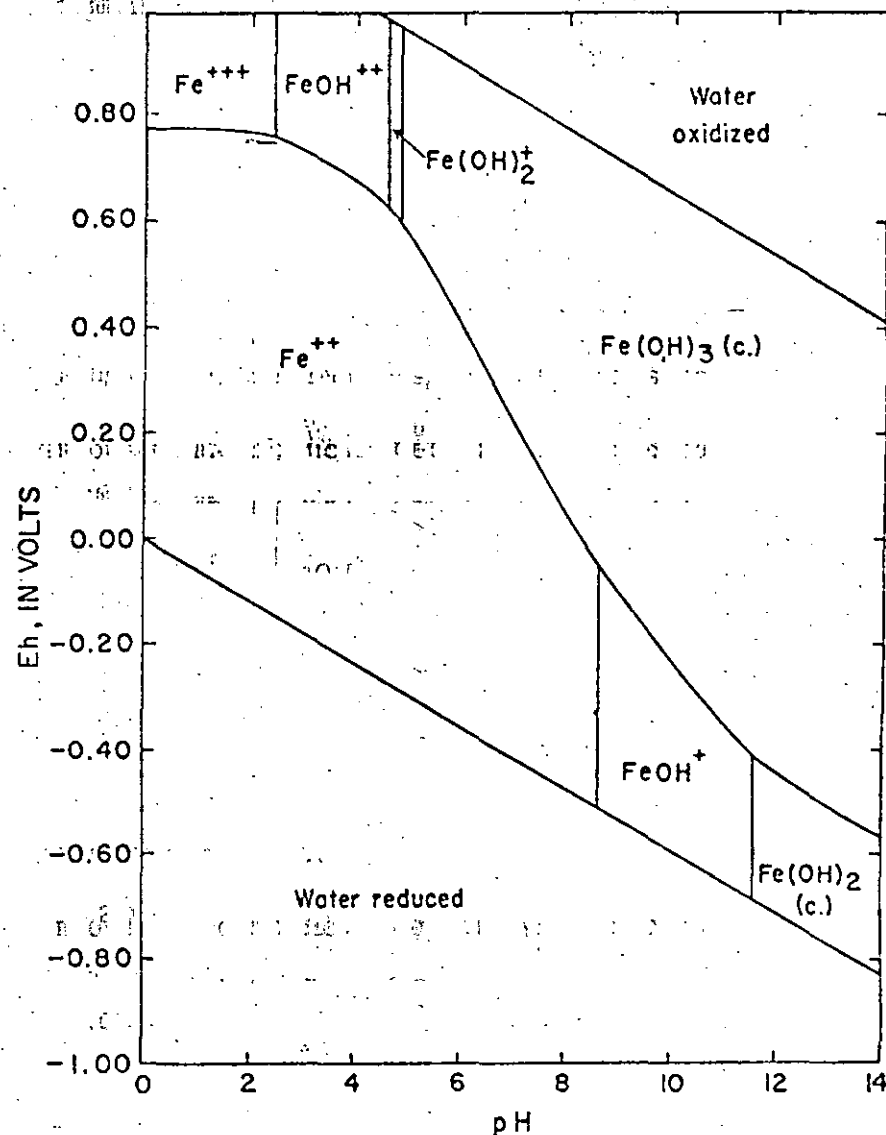


FIGURE 1.—Stability-field diagram for aqueous ferric-ferrous system.

what smaller than the actual concentrations that would be reported in chemical analyses, but the difference is minor in very dilute solutions.

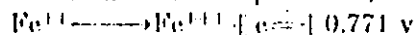
The fundamental relationship which fixes the position of the line dividing oxidized from reduced species is the Nernst equation:

$$E_h = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{\text{ox.}}}{A_{\text{red.}}}$$

where

E_h = redox potential

E° = standard oxidation potential; for



R = universal gas constant (1.987 calories/degree mole)

T = temperature in degrees Kelvin

n = number of electrons involved in chemical reaction

F = Faraday constant (96,484 absolute coulombs)

A_{ox} = activity of oxidized form of ions

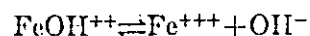
A_{red} = activity of reduced form of ions

For the ferrous-ferric system at 25° C, the equation becomes

$$E_h = 0.771 + 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

The pH of the solution affects the activity of the ions involved, both through formation of hydroxide complexes and through precipitation of solid hydroxides.

The positions of lines on figure 1 representing boundaries between different ferric species are independent of E_h and were calculated from dissociation constants in table 1. For example, for



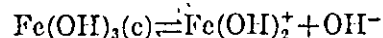
the value of K is 2.7×10^{-12} . Hence

$$\frac{[\text{Fe}^{+++}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^{++}]} = 2.7 \times 10^{-12}$$

and when

$$\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{FeOH}^{++}]}$$

has a value of unity (equal activities of each being present), the activity of OH^- will be 2.7×10^{-12} , and the pH of the solution is 2.4. A similar computation gives the position of the $\text{FeOH}^{++} - \text{Fe}(\text{OH})_2^+$ boundary as pH 4.6. The $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ - \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{c})$ boundary is located from the equilibrium constant for



assuming half the iron present, 1×10^{-7} moles per liter, is in the $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ form. This computation gives a pH value of 4.8. The pH range over which the $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ species predominates, therefore, is very narrow.

Similar computations based on data for ferrous species fix the $\text{Fe}^{++} - \text{FeOH}^+$ boundary at pH 8.7 and the $\text{FeOH}^+ - \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{c})$ boundary at pH 11.6.

The position of the line separating ferric and ferrous species was found by computing the E_h for unit values of pH from 0 to 14, using the Nernst equation. The activities of Fe^{+++} and Fe^{++} were computed for each value of pH. The maximum amount of either that can be present is 10^{-7} moles per liter. The contents of ferric and ferrous ions, however, are lowered by formation of hydroxides. The interplay of these effects, as the different hydroxides form at different pH levels, is represented in the diagram by a line whose slope changes as it passes each of the pH levels at which a change in dominant ferric or ferrous species occurs.

A general technique for computing the position of the ferrous-ferric boundary is indicated by the following computations. From pH 0 to about 1.0

$$[\text{Fe}^{+++}] = 10^{-7} - [\text{FeOH}^{++}]$$

$$[\text{FeOH}^{++}] = \frac{[\text{Fe}^{+++}][\text{OH}^-]}{2.7 \times 10^{-12}}$$

Combining these equations and substituting a value for $[\text{OH}^-]$ computed from the assumed pH, the value of $[\text{Fe}^{+++}]$ may be computed. At pH 0, the computed value is 0.99×10^{-7} for $[\text{Fe}^{+++}]$. Similar computations are required to give the value of $[\text{Fe}^{++}]$. However, at pH values below about 7.0, the amount of the FeOH^+ form is negligibly small. At pH 0, we may obtain the value of E_h from the Nernst equation

$$E_h = E^\circ + 0.0592 \log \frac{0.99 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}}$$

For all practical purposes, E_h at this pH is equal to E° , or 0.771 volts.

At higher pH levels, the less completely dissociated hydroxides also must be taken into account where appropriate. At pH 4, for example, the $[\text{Fe}^{+++}]$ value is affected by both the dissociation reactions



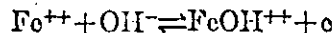
and



In the range above pH 5, however, the corrections for other ionic forms of ferric iron are minor compared to the effect of the low solubility of ferric hydroxide. The values for $[\text{Fe}^{+++}]$ in that range can be computed directly from the solubility product, here taken as 6×10^{-38} (Latimer, 1952).

An alternate and perhaps simpler method for computing the position of the ferrous-ferric boundary suggested by R. M. Garrels (written communication) and similar to that of Pourbaix (1949) uses the stand-

ard potentials for the redox couples which predominate at the various pH levels. For example, between pH 2.4 and 4.6, the predominant ferric form is FeOH^{++} and the predominant ferrous form is Fe^{++} . The couple involving these ions is



The standard free energy change ΔF° for this reaction can be computed from free energy values given in table 2, subtracting the total free energy of reactants from that of the product, and is equal to +1.99 kilocalories. The standard potential, E° , for the reaction can be computed from the free energy change by means of the relation

$$E^\circ = \frac{\Delta F^\circ}{n \times 23.06}$$

where n is the number of electrons shown in the couple as written. The standard potential for the reaction here has a value of +.086 volt. The Eh for any point on the ferrous-ferric boundary between pH 2.4 and 4.6 can now be computed from the Nernst equation which takes the form

$$\text{Eh} = 0.086 + 0.0592 \log \frac{[\text{FeOH}^{++}]}{[\text{Fe}^{++}][\text{OH}^-]}$$

or, because ferrous and ferric contents are equal at the boundary,

$$\text{Eh} = 0.086 + 0.0592 (14 - \text{pH})$$

At very high pH, anionic forms of iron may exist, but that possibility was not taken into account in preparing figure 1 because such pH values are not attained in natural waters.

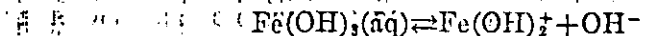
The stability-field diagram helps to summarize the theoretical aspects of the chemistry of iron in dilute solutions. Departures from behavior predicted on theoretical grounds may occur in natural waters. Some of these deviations result from the chemical instability of waters removed from their original environments. Other factors not considered in the diagram include formation of other types of complex ions and the existence of colloids or suspensions of solid-phase iron.

POSSIBLE EXISTENCE OF $\text{Fe}(\text{OH})_3$ AQUEOUS AND $\text{Fe}(\text{OH})_2$ AQUEOUS

Detectable amounts of iron occur in many natural waters whose pH and Eh plot in the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (c) field in figure 1, although theoretical considerations indicate that the amount in solution should be far below the limits of detection by standard procedures. Some of the iron in these waters could be present as dissolved undissociated hy-

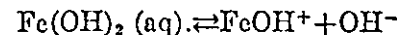
dioxide. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aq) and $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (aq) are not specifically mentioned in most of the published literature, but some experimental data do exist from which computations can be made to indicate the possible importance of these two forms of iron.

The work of Lamb and Jacques (1938) on the hydrolysis of ferric chloride in dilute solutions indicates that solutions containing ferric hydroxide generally are supersaturated. They showed that the rate at which $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was precipitated from such solutions decreased as the concentration decreased, reaching zero at a concentration of 2×10^{-9} molar. They give this value as the solubility of ferric hydroxide in undissociated form (p. 1220), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aq). A value for K for the equilibrium



can be computed from this value for total solubility, assuming a neutral pH and amounts to 2.5×10^{-8} .

Oka (1940) gives 1.3×10^{-3} molar as the total solubility of ferrous hydroxide in pure water, and Schragar (1929) gives 3.5×10^{-3} molar as the solubility in a solution 1.375 N in OH^- . The amounts of Fe^{++} and FeOH^+ present at high pH, computed from equilibrium constants in table 1, are substantially less than these solubilities, which suggests the possible presence of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (aq). A value for K for the equilibrium



estimated from these data, is about 2×10^{-3} .

The thermodynamic properties of the dissolved molecular species differ from those of the solid-phase material, and if the existence of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aq) and $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (aq) had been assumed in the preparation of figure 1, the position of some of the lines would have been somewhat different. The most marked differences would occur at high pH. Data used in preparing figure 1 were taken from Latimer (1952). The existence of dissolved, undissociated species was not assumed.

More experimental work would be required to establish the prevalence of undissociated dissolved species in natural water. Their practical significance, in any event, is not great because the dissolved $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aq) would be below the limits of detection by ordinary means, and the ferrous species could exist only at pH levels far above those of natural water.

An explanation of the phenomena reported by Lamb and Jacques (1938) might be that stable colloidal or subcolloidal systems of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ are found. The existence of such systems in natural water is described on page 25.

MAXIMUM SOLUBILITY OF IRON

The maximum activity of iron that can be present in solution is a function of Eh and pH, and the form of the dissolved iron also is a function of those properties. The theoretical relative proportions of the various forms of iron can be calculated for any pH or Eh, and the maximum activities of iron that could be present can then be computed. Figure 2 represents the results of such computations for Eh values of +0.50, +0.40, +0.30, +0.20, +0.10, 0, and -0.10 volts.

In preparing the diagram, the proportion of $[\text{Fe}^{+++}]$ to $[\text{Fe}^{++}]$ was computed for each Eh by substituting that value for Eh in the Nernst equation. Over most of the pH-Eh range, the ferric species are only very slightly soluble. Values for $[\text{Fe}^{+++}]$ were computed for two or more pH values for each Eh, using solubility product and dissociation constants, as was done in preparing figure 1. The $[\text{Fe}^{+++}]$ value being known, the $[\text{Fe}^{++}]$ value was computed from the Nernst equation relationship for that Eh. The dissociation constant was then used to compute $[\text{FeOH}^+]$. The sum of the amounts of all forms is the total activity of iron.

In most of the area of the diagram, the lines for the different Eh values have a steep, negative slope and are essentially parallel. This expresses the rapid decrease in solubility of ferric iron with increasing pH, and through much of the pH range, the solubility product of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is the dominant factor in the solubility calculation. The slope of the lines for Eh=0 and -0.10 decreases slightly at higher pH values because of the presence of some FeOH^+ . At low pH, the slope of the 0.50 Eh line also decreases because of the formation of ferric hydroxide complexes.

The solubilities given by figure 2 are activities and are less than actual concentrations. Techniques for computing activity from concentration values are given in another report.¹

OCCURRENCE OF FERROUS IRON IN NATURAL WATERS

The area bounded by pH 5.0 and 8.0 and by Eh 0.3 and 0.5 on figure 1 includes most of the range that has been observed in natural waters exposed to the atmosphere. About two thirds of this area lies in the ferric part of the field, and only in waters that plot in the remaining one third of the area should there be detectable amounts of iron in solution. If waters plotted in this area are high in iron, most of it should be in the ferrous state. By extrapolation of figure 2, a maximum of somewhat more than 100 ppm of ferrous iron could be present at Eh 0.3 and pH 5.0.

¹ Hem, J. D., Chemistry of iron in natural water—Restrictions on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate, redox potential, and pH; U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1459-B in preparation.

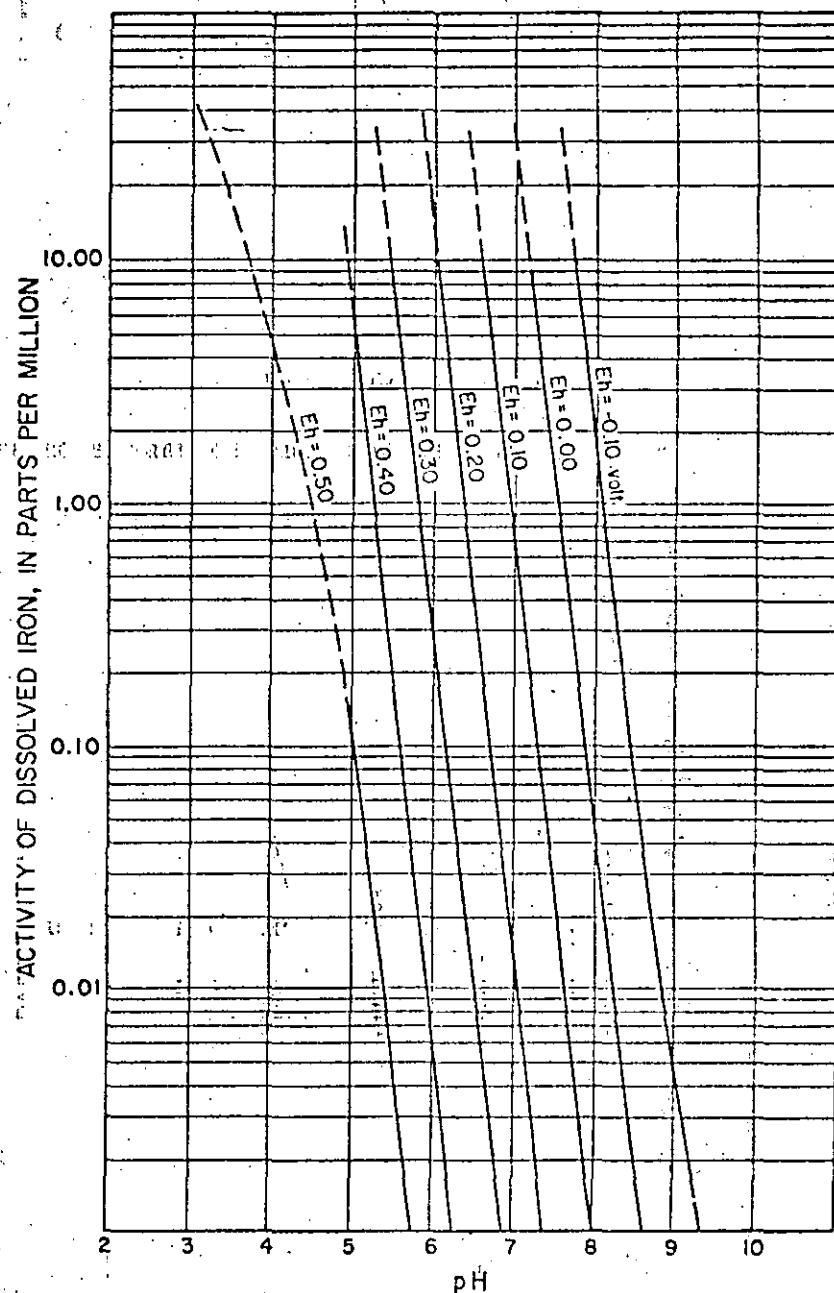


FIGURE 2.—Relation of total activity of iron in water to pH and Eh.

Waters that are high in iron generally contain it in the ferrous form. However, dissolved ferrous iron would be oxidized to the ferric state by atmospheric oxygen under the pH-Eh conditions that are ordinary in natural waters near the surface of the ground. At low pH, the reaction is slow. It has been investigated in a low pH range by Lamb and Elder (1931). Oxidation half-lives for the reaction at various pH's are listed as follows:

pH	Half life (days) Initial (Fe ⁺⁺) = ±0.15 molal
-0.48	105
.00	83
.30	85
.64	86
1.36	69
1.92	43
2.1	22

At pH's much above 2.1, ferric hydroxide begins to precipitate, and the kinetic situation becomes considerably more complicated. The reaction has not been investigated elsewhere for the pH range of present interest (approximately 5-8), but qualitative data have been obtained in this investigation.

EXPERIMENTS WITH SOLUTIONS OF FERRIC AND FERROUS IRON

Five solutions were made up with distilled water and various proportions of ferric and ferrous chloride, and the pH, Eh, and iron concentrations in the solutions were measured at intervals for about a week. The results of these measurements are given in table 3.

The solutions having an initial pH of 3.4 (solutions 2, 3, and 5) had a relatively high initial Eh, and were the three solutions whose initial ratio

$$\frac{\text{ppm Fe}^{+++}}{\text{ppm Fe}^{++}}$$

was 1.0 or higher. The value determined for Eh decreased with time for all three solutions.

Solutions 1 and 4 contained more ferrous iron than ferric and had higher initial pH's and lower Eh's than the other three. In these two solutions, the Eh increased with time.

Considerably more Fe⁺⁺⁺ was added to each solution than could be retained at the pH that existed in the solution. The observed changes in Eh represent an approach to equilibrium in the solutions exposed to air. The ferrous iron content did not change much in any of the solutions except No. 5; hence, most of the adjustment to reach equilibrium in the Fe⁺⁺⁺/Fe⁺⁺ relationship must have occurred in the

TABLE 3.—Eh, pH, and ferrous ion concentration measurements on prepared solutions

Initial iron concentration	Time (hours)	Ferrous ion concentration (ppm)	pH	Measured Eh (volts)
<i>Solution 1</i>				
	0.7	10.8	4.5	0.453
	2.2	11.0	4.5	.453
± 12 ppm Fe ⁺⁺	5.2	10.1	4.5	.474
± 2 ppm Fe ⁺⁺⁺	26.0	11.9	4.5	.491
	53.9	10.6	4.4	.503
	145	10.8	4.3	.503
<i>Solution 2</i>				
	4.7	13.8	3.4	0.628
	0.8	13.8	3.4	.627
± 12 ppm Fe ⁺⁺	24.0	13.5	3.4	.610
± 12 ppm Fe ⁺⁺⁺	47.8	13.8	3.4	.604
	126.2	13.8	3.4	.597
	145	13.8	3.1	.593
<i>Solution 3</i>				
	4.7	1.23	3.4	0.691
± 2 ppm Fe ⁺⁺⁺	6.8	1.22	3.4	.687
± 12 ppm Fe ⁺⁺⁺	24.0	1.20		.672
	47.8			.663
	126.2			.651
<i>Solution 4</i>				
	1.0	11.9	5.0	0.425
± 12 ppm Fe ⁺⁺	2.7	11.4	5.0	.434
± 0.2 ppm Fe ⁺⁺⁺	4.9	11.0	5.0	.443
	26.6	11.0	4.8	.461
	119	10.5	4.4	.497
<i>Solution 5</i>				
	1.0	0.20	3.4	0.741
± 0.2 ppm Fe ⁺⁺⁺	2.7	.28	3.4	.732
± 12 ppm Fe ⁺⁺⁺	4.9	.23	3.4	.723
	26.6	.18	3.5	.699
	119		3.4	.681

ferric form. This instability of ferric iron is indicated also by the fact that all the solutions except No. 5 plot in the Fe⁺⁺ field in figure 1.

Measured Eh and pH values for these solutions, when plotted in figure 2, do not coincide with the iron concentrations added to the solutions when they were made up. This fact and the changing Eh also suggest nonequilibrium conditions.

Another factor that affected these solutions was the rate of oxygen diffusion through the solution, and a source of some uncertainty is the fact that the oxygen couple is not reversible. As a result, true Eh values of this couple are hard to measure.

The behavior of iron in natural ground waters has some similarity to that in solutions 1 and 4. Natural waters tend to have a low Eh that rises to a value near 0.50 v in samples that are removed from the source and stored for a time in contact with air.

USE OF Eh AND pH MEASUREMENTS TO EVALUATE IRON SYSTEMS

The iron in samples of iron-bearing ground waters is generally not in equilibrium. Ferric hydroxide precipitation has not reached the level predicted by the solubility product, and the reaction between the ferrous ion and oxygen has not had sufficient time to establish constant ferric and ferrous ion concentrations. Very likely, all other important reactions are essentially in equilibrium.

49

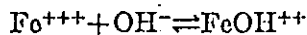
One approach to a system which is not entirely in equilibrium, is to use the Nernst equation and Eh measurements. The validity of these calculations, however, cannot be taken for granted. In the first place, it may not be certain that reversible conditions are present at the electrode. Secondly, activity coefficient corrections may be important. Several experiments have been made to show, as quantitatively as possible, that theoretical calculations check the results from Eh-Nernst equation calculations.

One method used was similar to that described by Lamb and Elder (1931). Measured quantities of a solution of standard potassium permanganate were added to acidified solutions containing FeCl₂ and FeCl₃. The change in concentration of ferrous ion was calculated from the permanganate volume; this was then checked against a calculation for the same quantity using the Nernst equation. The results of the calculations are given in table 4. The agreement is as good as can be expected considering the inaccuracies in the Eh readings and in the determination of iron, and the way in which the inaccuracies are magnified by the calculations. These results show that Eh readings will follow accurately the change in concentration of Fe⁺⁺ during its oxidation in acid solution.

Another experiment was made for a similar purpose at higher pH's. A good theoretical check is more difficult under these conditions, and significant results were not obtained above pH 4.1. The procedure was to calculate the concentration of ferric ion, first from Eh data and measured values for the ferrous-ion concentration. This was done by means of the Nernst equation. Then the quantity was calculated by an independent method, using measured values for the pH and the total concentration of ferric species. Results are given in table 5. Considering the uncertainties in the ionization constants and the analytical data, the agreement between [Fe⁺⁺⁺] values from the two calculations is reasonable. It is interesting to note that [Fe⁺⁺⁺], calculated by these methods, is consistently higher than that calculated from the solubility expression

$$[Fe^{+++}] [OH^-]^3 = 6 \times 10^{-38}$$

Close agreement is not to be expected because of the various ionic species present, and also because equilibrium probably had not been reached in the Fe(OH)₃ precipitation reaction. It might be noted also that the above calculations assume that the two reactions involved in hydrolysis



have reached equilibrium. The success of these calculations is further evidence that the hydrolyses are rapid and reach equilibrium quickly.

TABLE 4.—Nernst equation and theoretical calculations of ferrous ion oxidized by potassium permanganate¹

Volume KMnO ₄ added 0.0004970 N (milliliters)	Δ E uncorrected (millivolts)	Δ E corrected (millivolts)	Δ C calculated from Nernst equation (ppm)	Δ C calculated from volume of KMnO ₄ (ppm)
Solution 1 ²				
0.01	0	0	0	0
2.00	7	7	0.6	1.2
4.00	19	18	1.8	3.3
6.00	30	29	3.1	4.8
8.00	41	39	4.4	6.4
10.00	48	44	5.1	7.9
12.00	59	54	6.4	9.0
14.00	66	61	7.2	9.9
16.00	73	72	8.5	10.1
18.00	90	84	9.2	
Solution 2 ³				
0.00	0	0	0	0
2.00	5	5	2.8	1.1
4.00	7	6	3.5	2.2
6.00	11	9	5.3	3.3
8.00	12	9	5.3	4.5
10.00	15	10	5.8	5.6
15.00	21	15	9.0	8.3
20.00	27	20	12.2	11.2
25.00	32	22	13.6	14.0
30.00	37	26	16.2	16.8
35.00	41	29	18.2	19.6
Solution 3 ⁴				
0.00	0	0	0	0
2.00	5	2	1.5	1.1
4.00	2	4	2.6	2.2
6.00	8	6	3.9	3.3
8.00	10	7	4.6	4.5
10.00	13	8	5.3	5.6
12.00	16	11	7.4	8.7
14.00	17	11	7.4	7.8
16.00	19	13	8.7	8.9
21.00	26	20	13.4	11.7
26.00	31	21	14.1	14.5
31.00	37	26	17.4	17.3

¹ Various acidified solutions of FeCl₂-FeCl₃ were oxidized with measured quantities of standard KMnO₄ solution. Calculations were made in two ways for the amount of Fe⁺⁺ oxidized per liter (ΔC): First, using the Nernst equation and measured changes in the Eh (ΔE); second, using the volume of the KMnO₄ and its normality (0.0004970). ΔE correction after Lamb and Elder (1931).

² Characteristics of solution 1:

Fe⁺⁺ = 11.25 ppm
Fe⁺⁺⁺ = 2.50 ppm
pH = 1.6

Original volume before addition of KMnO₄ = 50.00 ml

³ Characteristics of solution 2:

Fe⁺⁺ = 48.5 ppm
Fe⁺⁺⁺ = 19.5 ppm
pH = 1.6

Original volume of solution = 50.00 ml

⁴ Characteristics of solution 3:

Fe⁺⁺ = 43.5 ppm
Fe⁺⁺⁺ = 26.8 ppm
pH = 1.6

Original volume of solution = 50.00 ml

50

Table 5.—Ferric ion concentrations calculated by two independent methods

Total Fe ⁺⁺⁺ concentration (ppm)	pH	Fe ⁺⁺⁺ concentration (ppm)	Eh (volts)	[Fe ⁺⁺⁺] calculated from total ferric concentration and pH (molar)	[Fe ⁺⁺⁺] calculated from ferrous concentration and Eh (molar)	[Fe ⁺⁺⁺] calculated from solubility product (molar)
8.1	3.6	2.5	0.707	3.0×10^{-4}	3.2×10^{-4}	1.2×10^{-7}
6.1	3.6	9.8	.668	2.7×10^{-4}	3.2×10^{-4}	1.2×10^{-7}
1.7	4.1	10.6	.580	1.0×10^{-7}	1.6×10^{-7}	5.9×10^{-8}
1.4	4.1	42.5	.535	3×10^{-8}	8×10^{-8}	5.9×10^{-8}

No method was found for investigating nonequilibrium iron systems at higher pH's. Huber and Garrels (1953) have taken Eh and pH data in FeCl₂ solutions under a wide variety of conditions. In their experiments, [Fe⁺⁺] was high enough to produce equilibrium rather quickly. They found good agreement between results from the Nernst equation and from equilibrium calculations.

The experiments that have been described and the interpretation of results, seem to show that the Nernst equation is effective for defining an iron system in a natural water provided that certain rather restrictive conditions are met. The system must be stable under the conditions in which the properties of the water are being measured, so that the iron system will be in equilibrium; complicating factors, including complexing or chelation and deviations from assumed activity coefficients, must be insignificant or known. To be measured accurately, the Eh must be set by a reversible electrode system. Many natural waters do not fit these conditions. However, the Nernst equation may be useful for estimating the Eh of ground waters in their natural environments where that property cannot be directly measured. This use will be discussed later in this report.

ORIGIN OF FERROUS IRON IN WATER

Using the assumptions developed, a qualitative explanation can be formulated for the origin of ferrous iron in wells and springs. Water below the land surface and not in contact with air probably has Eh values of 0.20 volts or less and a relatively low pH (less than 6) if enough excess carbon dioxide is present. Under these conditions, ferrous solutions as high in iron as 50 ppm are permanently stable. As the water approaches the surface of the ground and dissolves oxygen from the air, the nonequilibrium situation described above sets in. Water low in Eh and high in Fe⁺⁺ is continually supplied. Ferrous-ion oxygenation and ferric-hydroxide precipitation both continue. If the low-Eh water is supplied rapidly enough, the level of the ferrous-ion concentration will remain high, even though the

Eh at the surface may be considerably above what equilibrium calculations indicate is compatible with the presence of dissolved ferrous ion.

COMPUTATION OF Eh IN GROUND-WATER AQUIFERS

Granite Spring in the foothills of the Front Range a few miles west of Boulder, Colo., discharges natural ferrous-iron bearing water. The spring issues from a fissure in granite and forms a small pool enclosed by a wooden shelter. The water is high in bicarbonate, sulfate, and sodium (see table 6) and also contains about 16 ppm of iron. The measured pH and Eh of water in the spring pool were 6.3 and 0.34 volts, respectively, at a temperature of 19° C. The flow of the spring is about a gallon a minute, or less, and the water was very clear. Samples were obtained in two 1-gallon Pyrex bottles and several 4-ounce polyethylene bottles, all of which were tightly stoppered. One of the 1-gallon samples was acidified with hydrochloric acid to a pH of about 1.5. The 4-ounce samples were not acidified. All the samples were allowed to stand stoppered in the laboratory; and the concentration of ferrous iron, the Eh, and the pH were measured from time to time. Results of the tests on the untreated samples only are given in table 7.

The acidified sample retained all the original ferrous iron after 90 days of storage. The untreated samples became noticeably turbid

Table 6.—Chemical analysis, Granite Spring near Boulder, Colo.¹

[Parts per million except as indicated]

Constituent	July 27, 1950	
	ppm	epm
Silica (SiO ₂)	62	—
Iron (Fe)	16	—
Manganese (Mn)	—	.45
Calcium (Ca)	536	26.73
Magnesium (Mg)	97	7.93
Sodium (Na)	1,580	68.73
Potassium (K)	51	1.39
Bicarbonate (HCO ₃)	2,010	32.94
Carbonate (CO ₃)	0	.00
Sulfate (SO ₄)	2,220	40.22
Chloride (Cl)	880	24.82
Fluoride (F)	2.0	.11
Nitrate (NO ₃)	.4	.01
Phosphate (PO ₄)	.00	—
Dissolved solids:		
Calculated	6,420	—
Residue on evaporation at 180° C	6,410	—
Hardness as CaCO ₃	1,740	—
Noncarbonate hardness as CaCO ₃	90	—
Specific conductance (micromhos at 25°C)	8,190	—
pH	6.5	—
Color	5	—
Percent sodium	66	—

¹ Source: spring pool at enclosure; location: Boulder County, Colo. (5 mi. NE of Boulder); discharge: One-half gpm flow (est.); temp: 69° F; appearance: very slight opalescence; Water-bearing formation: igneous granite; owner: Mrs. M. L. Champlin, 7800 W. Colfax, Denver, Colo. Remarks: Few gas bubbles in water.

overnight and in a few days had a considerable precipitate of red ferric hydroxide.

Do the field data on pH and Eh represent water of Granite Spring as it existed underground? Figure 1 indicates that these values of pH and Eh intersect at the edge of the Fe^{++} area, but figure 2 shows that the solubility of iron under these conditions is only about 0.01 ppm. The ferrous iron in the water, therefore, is unstable. Presumably, the underground conditions in which the water occurred favored retention of all the iron in solution in ferrous form without instability. The water is strongly buffered by the presence of carbon dioxide and HCO_3^- ; consequently, the pH of 6.3 measured in the spring pool probably is essentially the same as the water had before it reached the land surface. The measured Eh probably represents non-equilibrium conditions. However, the Eh of this water before it reached the land surface can be computed by means of the Nernst equation. To do this, all the iron is assumed to be present as Fe^{++} , and the amount of Fe^{+++} is computed from the pH. This computation gives an Eh value of about 0.14. About the same result can be obtained from figure 2, where the intersection of pH 6.3 and 16 ppm of iron gives an Eh value midway between 0.10 and 0.20 v. A more refined calculation requires use of activities rather than concentrations of iron and would give a result nearer 0.20 volts.

The studies of Granite Spring suggest that the Eh of a ground water measured in the field does not necessarily represent conditions at depth in the ground-water body. However, if certain assumptions are made, the Eh in the underground environment can be estimated from the pH determined in the field, and from the iron content of the water determined in the laboratory. This procedure avoids the difficult task of measuring Eh in aquifers.

Assumptions required in computing Eh are:

1. That chemical equilibrium exists in the aquifer so far as oxidizing and reducing conditions and solution and deposition of iron are concerned.
2. That the aquifer contains an excess of solid-phase iron available for solution.
3. That complexing by organic or other materials is absent or negligible.
4. That pH is maintained by a buffer system so that it does not change appreciably when the water leaves the aquifer, and that the sample represents the iron content of the water in the aquifer. Whether all iron remains in solution until the sample is analyzed is immaterial, however.

The water should be relatively dilute. Activity corrections can be applied to waters of moderately high dissolved solids, but the procedure is not applicable to brines.

Many ground waters come reasonably close to fulfilling the assumed conditions. If the iron content is less than about 0.25 ppm, however, the accuracy of the determination may be low, and the validity of assumption 2 (above) is questionable.

TABLE 7.—The stability of waters containing ferrous iron

Time (days)	Ferrous concentration (ppm)	pH	Eh (volts)	Time (days)	Ferrous concentration (ppm)	pH	Eh (volts)
Granite Spring sample 1				Solution 6 ^a			
0	14.5	6.3	0.34	0.1	17.9	5.6	0.30
1.0	7.5			2.8	14.4	5.6	.43
2.0	3.8			3.8	13.1	5.8	.30
5.0	1.4			4.8	11.9	5.8	.40
7.0	.7			5.8	9.5	5.8	.43
9.0	.2	6.7	.42	6.8	8.5	5.8	.52
12.0	.0			11.8	4.4	5.7	.46
				20.8	2.0	5.6	.56
				29.0	1.1	5.4	.52
Prepared sample: Solution 1 ^b				Solution 7 ^c			
0.0	16.9	6.51	0.16	0.0	16.0	6.4	0.32
3.0	11.4	6.5	.19	2.8	6.5	6.4	.39
5.5	11.6	6.5	.20	3.8	2.9	6.4	.26
21.0	9.3	6.5	.20	4.7	.95	6.4	.37
30.0	8.1	6.7	.20	5.7	.01	6.6	.54
94.5	.0	6.7	.20				
Prepared sample: Solution 2 ^b				Solution 8 ^d			
0.1	7.7	6.8	0.17	0.0	17.9	6.2	0.35
3.7	.0	6.9	.20	1.0	12.5	6.4	.30
23.8	.0	6.9	.32	1.8	9.1	6.2	.35
				2.8	4.6	6.3	.44
				3.8	2.0	6.5	.43
				8.8	.0	6.6	.48
Solution 3 ^e				Solution 9 ^f			
0.0	26.2	6.2	0.23	0.2	11.4	6.3	0.25
1.0	14.4	6.3	.31	.0	9.5	6.3	.33
3.9	1.5	6.6	.32	1.9	4.9	6.3	.36
6.9	.0	6.6	.39	6.9	.3	6.4	.51
Solution 5 ^g				Solution 10 ^h			
0.0	13.8	6.4	0.21	0.25	11.8	6.7	0.45
1.9	1.1	6.6	.27	.50	9.0	6.5	.37
4.8	.0	7.0	.41	21.5	.22	6.2	.51

^a Granite Spring sample (Denver Lab. No. 1690; collected 10/17/56; temperature of water at source, 10° C; allowed to stand with very little mixing or agitation);

(HCO_3^-) = 1,990 ppm; (SO_4^{--}) = 2,210 ppm; specific conductance = 8,170 μ mhos

^b Solution 1, prepared sample; allowed to stand with a minimum of mixing and agitation;

(HCO_3^-) = 1,490 ppm; (SO_4^{--}) = 0.0 ppm

^c Solution 2, prepared sample; identical with Solution 1 except that frequent mixing and agitation was effected.

^d Solution 3; little mixing;

(HCO_3^-) = 1,660 ppm; (SO_4^{--}) = \pm 2,000 ppm

^e Solution 5; little mixing;

(HCO_3^-) = 2,000 ppm; (SO_4^{--}) = \pm 2,000 ppm

^f Solution 6; little mixing;

(HCO_3^-) = 23 ppm; (SO_4^{--}) = \pm 50 ppm; specific conductance: 543 μ mhos

^g Solution 7:

(HCO_3^-) = 1,830 ppm; (SO_4^{--}) = \pm 2,000 ppm; specific conductance: 6,400 μ mhos

^h Solution 8:

(HCO_3^-) = 1,860 ppm; (SO_4^{--}) = \pm 2,000 ppm; specific conductance: 6,670 μ mhos

ⁱ Solution 9:

(HCO_3^-) = 1,880 ppm; (SO_4^{--}) = 0.0 ppm

^j Solution 10: Identical to solution 6 except that initial pH is lower.

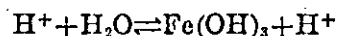
The Eh can be estimated from figure 2 by noting the position of the intercept of pH and total iron content with respect to the Eh lines, or the Eh can be computed from the Nernst equation. If this procedure were used, all the iron present could be assumed to be ferrous, unless the pH were very low. The ferric-ion concentration could be computed from the pH. For the most accurate results, activity corrections should be applied to the iron-concentration data. Temperature and pressure effects and other sources of error besides departures from the assumed conditions may affect Eh computations sometimes. Unconfined ground waters may decrease in Eh with depth below the top of the zone of saturation, especially if water levels fluctuate, so a sample may not represent conditions in the whole aquifer. More field experience is needed to see if the proposed procedure gives consistent results.

EXPERIMENTS WITH SYNTHETIC WATER SAMPLES

Some factors that affect the stability of ferrous iron in solution were studied by experiments with synthetic samples. Samples of distilled water were boiled for 30 minutes to expel dissolved oxygen, and various amounts of ferrous iron, bicarbonate, sulfate, and chloride were added. After a solution was prepared, it was placed in a stoppered bottle, but no attempt was made to exclude air during further work with the sample. The samples, with one exception, were not stirred or agitated.

The rate of oxidation should depend mainly on the rate at which oxygen from the air diffuses through the solution. Although the conditions of the experiment precluded accurate measurement of reaction rates or comparisons among samples, increasing the amount of mixing and thus of aeration speeded up the rate of reaction. This fact is shown by results for solutions 1 and 2 in table 7.

The concentrations of various anions do not seem to affect the stability of ferrous ions significantly. Bicarbonate, however, does affect observed changes in pH. The oxidation of ferrous iron produces ferric iron, which hydrolyzes in three steps, liberating H^+ , and finally precipitates as the hydroxide



These H^+ ions react with HCO_3^- in the solution to give water and carbon dioxide.



These equilibria that involve carbonate also control the pH in most natural waters; and H^+ liberated in such a water, as in the hydrolysis of Fe^{+++} , becomes involved in the equilibrium reaction above. If the amount of H^+ is rather large compared to other components of the system, the pH may be considerably lowered and, in extreme cases, all the HCO_3^- may be removed from solution. Where the water contains much bicarbonate, the amount of H^+ needed to change the pH is considerably greater.

In several of the solutions listed in table 7, and in the water from Granite Springs, an analysis of which is also listed in table 7, nearly 2,000 ppm of bicarbonate was present initially. In order to maintain this concentration, the water must be exposed either to an atmosphere containing a higher percentage of carbon dioxide than the air, or must be under greater than atmospheric pressure, or is subject to both conditions. Therefore, when these waters were exposed to the air, they were unstable and lost carbon dioxide by evolution to the atmosphere. The loss of carbon dioxide causes the equilibrium to shift to the right and the H^+ concentration to decrease (raise the pH). Solutions 1-3, 5, and 7-9 all increased in pH while they were being studied as a result of the above effect, and this increase more than offset the tendency for the pH to decrease owing to Fe^{+++} hydrolysis reactions.

Although initial pH and Eh values for most of these solutions plot in the Fe^{++} area of figure 1, the iron systems would not be stable when exposed to air. Water exposed to the air would normally reach a stable Eh level of about 0.50 volts, owing to solution of oxygen. At this Eh, the amount of ferrous iron that could be present in equilibrium would be less than 0.01 ppm, unless the pH is below about 5.4.

The two most stable solutions studied were 1 and 6. Each retained considerable ferrous iron after 30 days. The slowness of oxidation of ferrous iron probably results from different characteristics of these solutions. Solution 1 had a low initial Eh and contained considerable bicarbonate and carbon dioxide. Solution 6 was low in dissolved solids and low in initial pH. Both plot farther from the Fe^{++} - $Fe(OH)_2$ boundary in figure 1 than the other solutions. One would expect ferrous iron to be oxidized more rapidly in those environments where pH and Eh values were nearer the $Fe(OH)_2$ area, and the behavior of the solutions is in general agreement with this anticipation.

Another factor which probably is involved in stabilizing solution 1 is the presence of excess carbon dioxide in solution. Evolved carbon dioxide probably formed a layer of impure carbon dioxide at the air-water interface which inhibited entry of oxygen in the solution. This effect would be eliminated by agitation of the water, as was shown by results with solution 2.

Another factor that tends to stabilize ferrous iron in solution 6 was the decrease in pH that occurred on standing. If the pH and Eh both increase with time, and they did in all solutions except 6 and 10, the ferrous iron should be increasingly unstable with the passage of time; at any rate, the changing conditions would encourage the reaction to go to completion. In solution 6, however, the increasing concentration of H^+ as the reaction proceeded tended to decrease the stability of ferric hydroxide. The pH and Eh of solution 10 were high enough to plot in the $Fe(OH)_3$ area of figure 1.

EFFECTS OF OTHER DISSOLVED CONSTITUENTS ON FERROUS IRON

The availability of oxygen in natural water is an important factor controlling the occurrence of dissolved iron. Ground waters and some types of surface-water bodies have limited access to air for a supply of dissolved oxygen. At appreciable distances below the surface in some surface-water bodies, the amount of oxygen in solution is below saturation. This condition is especially likely where oxidizing reactions, such as the ferrous-ion oxygenation reaction occur at depth, and in reducing environments such as decaying organic sediment.

Data from Hutchinson and others (1938) showing differences at depth in lakes are quoted in table 8. Dissolved iron (presumably in the ferrous state) increases and Eh decreases as the dissolved oxygen decreases. These tendencies are in agreement with the preceding discussion.

TABLE 8.—Eh and iron concentrations measured at various depths in lakes

[First set of data taken from Linsley Pond, North Branford, Conn. on September 16, 1938; second set taken from Jobs Pond, Conn. on October 4, 1938. Source Hutchinson and others (1938)]

Depth (meters)	Temp. (° C)	Dissolved oxygen concentration (ppm)	Ferrous iron concentration (ppm)	Eh (volts)
First set of data				
0	20	8.0	0.0	0.47
2	20	7.8	.0	.47
5	15.2	4.0	.0	.50
7	9.5	1.0	1.4	.38
9	8.5	1.0	2.5	.30
11	8.0	.8	4.0	.20
13	7.8	.5	5.0	.17
Second set of data				
0	16.7	7.9	0.0	0.40
8.5	10.5	7.7	.0	.46
10.0	10.2	8.0	.0	.46
11.0	11.0	8.2	.0	.48
12.0	10.0	4.8	.1	.48
13.0	8.4	3.0	1.5	.35
14.0	8.0	1.8	5.7	.22

The oxidation of the ferrous ion can be catalyzed and affected by the presence of other ions. Data given by Lamb and Elder (1931), Weiss (1953), and Cherr and Davidson (1955) show these effects. The positive catalytic effect of the cupric ion is especially interesting, pronounced effects being possible at quite low Cu^{++} concentrations.

Lamb and Elder (1931) reported that ferrous sulfate was oxidized more rapidly in a solution 0.023 molar in sodium pyrophosphate than in solutions containing sulfuric acid, but this effect may well be associated with the alkaline pH of phosphate solutions.

OCCURRENCE OF FERRIC IRON IN NATURAL WATERS

Theoretical and experimental data have been cited which indicate that many natural waters have pH and Eh values which preclude the presence of measurable amounts of ferrous iron. In many more natural waters, ferrous iron may be stable while the water remains in an environment out of contact with air but, on exposure to the air, the iron is wholly or partly oxidized to the ferric state.

In the pH range 5-8, the total amount of ferric iron that can remain in solution in the form of Fe^{+++} , $FeOH^{++}$, and $Fe(OH)^+$ ions is generally below 0.01 ppm. Therefore, measurable amounts of ferric iron in water in this range of pH must be either undissolved or combined in complex ions. In either case, the simplified theoretical approach is inapplicable.

SUSPENDED FERRIC IRON

A series of experiments demonstrated that synthetic water samples containing iron and other dissolved materials and having pH values near 7.0, lost iron by precipitation of ferric hydroxide. On standing for 11 to 17 days, nearly all this precipitate settled out of the solution and iron could not be detected in the supernatant liquid in two of the samples. Filtration through millipore filters having pore openings 0.45 microns in diameter lowered the iron content of these solutions to a point below the detection limit. Results of the settling-rate experiments were as follows:

Solution A, 330 ppm HCO_3^- , 8.0 ppm Fe, pH 7.0, specific conductance 1440 micromhos.

Time (days)	Fe present as suspended $Fe(OH)_3$ (ppm)
0	8.0
8	1.4
1.8	.46
3.8	.08
6.0	.07
7.0	.03
17.0	.00

Solution B, 18 ppm HCO_3^- , 0.4 ppm Fe, pH 7.3, specific conductance 76 micromhos.

Time (days)	Fe present as suspended $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ppm)
0	0.28
2.0	0.28
2.9	0.27
4.2	0.20
5.2	0.15
15.2	0.01

Solution C, 48 ppm HCO_3^- , 1.0 ppm Fe, pH 7.4.

Time (days)	Fe present as suspended $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ppm)
0	1.1
.8	1.1
2.1	.46
3.0	.25
11.0	.00

The rate of settling can be speeded by centrifuging. The centrifugation procedure was as follows: Samples were removed from the solutions after various periods of settling and centrifuged at 1500 rpm for periods of 5 minutes to 1 hour. Often this was not sufficient to settle all suspended material, and a longer period of settling followed by more centrifuging was required. Several solutions were treated in this manner. Amounts of iron present as suspended $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in one of these solutions after various periods of centrifuging and settling were as follows:

- 0.36 ppm after 1-day settling; centrifuging 5 min.
- .05 ppm after 1-day settling; centrifuging 30 min.
- .04 ppm after 2-day settling; centrifuging 20 min.
- .02 ppm after 3-day settling; centrifuging 40 min.
- .00 ppm after 5-day settling; centrifuging 40 min.

Similar treatment of 9 other solutions showed that all the suspended iron could be removed by centrifuging, and 5 days or less of settling.

The rate of settling of ferric hydroxide from the solutions is rather fast, and suspensions formed in this manner cannot be used to explain the origin of suspensions in natural samples, where concentrations at least as high as 0.3 ppm (and probably higher) are stable for months. Apparently the particle size of ferric hydroxide is finer in natural water than in the prepared samples. More data on particle size and better methods for laboratory preparation of the suspensions would be necessary for simulating the conditions of suspensions of natural samples.

Because these suspensions are metastable, their behavior is not accurately predictable. Table 9 shows data for six solutions made

up in three pairs having essentially identical composition. The solutions were subjected to identical periods of settling and centrifuging.

TABLE 9.—The nonpredictable behavior of ferric hydroxide suspensions

Solution	pH	HCO_3^- (ppm)	F ⁺ (ppm)	Initial Fe (ppm)	Final Fe as suspended $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ppm)
30	7.9	322	4.0	8.0	0.00
30D	8.0	531	4.0	8.0	.11
32	5.0	20	4.0	8.0	.15
32D	5.4	23	4.0	8.0	.06
33	7.0	322	0	8.0	.04
33D	7.0	320	0	8.0	.00

Another means of removing suspended ferric hydroxide is filtration through a molecular membrane filter, Millipore type HA. These filters, capable of retaining particles as small as 0.5 micron in diameter, removed suspended ferric hydroxide from all but one of the prepared and natural samples investigated. The single exception, sample 1279, table 10, had an especially low pH and may have had a considerable quantity of dissolved ferric iron. It is interesting to note that Whatman No. 54 filters, typical of good, low-retentivity paper filters, do not remove all this material. Data for this filter are also included in table 10. Since the latter filters pass particles smaller than ca. 4 microns, they indicate roughly the particle size in these suspensions (0.5–4 micron).

TABLE 10.—The filtration of ferric hydroxide suspensions

[All solutions are prepared samples except 1708, 1690, and 1279, which are field samples]

Solution	Before filtration (ppm)	Suspended ferric hydroxide, in ppm, after filtration with a Millipore HA filter
A	0.08	0.00
B	.28	.00
C	.46	.00
30D	.11	.00
32	.04	.00
33D	.04	.00
42	.01	.00
44	.01	.00
1708	.27	.00
1690	.03	.00
1279	30.0	21.2

Solution C was also filtered through a Whatman No. 54 paper filter with a result of 0.37 ppm of suspended ferric hydroxide after filtration.

A few experiments were made to check the possibility of determining the amount of dissolved ferric iron in the presence of suspended ferric iron. The technique followed consisted of adding buffer-reductant to the aliquot, adjusting the pH to 5.0, and immediately adding the

Faint, illegible text at the top of the left page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text on the left page, appearing as several lines of a letter or document.

Third block of faint, illegible text at the bottom of the left page, possibly a signature or closing.

Faint, illegible text at the top of the right page, continuing the document's content.

Second block of faint, illegible text on the right page, showing more of the document's body.

Third block of faint, illegible text at the bottom of the right page, likely the end of the document.

but containing no iron did not exhibit an increased Eh at high chloride concentrations.

No work was done on ferrous complexes, another aspect of complexing that probably is important in natural-water chemistry. Certain organic molecules may form complexes with ferric iron or ferrous iron. Probably some of these complexes are chelates, and their behavior is controlled by the organic part of the complex. No work has been done with these materials.

LABORATORY PROCEDURES

The iron determinations were made by the bipyridine method described by Moss and Mellon (1942) and a Beckman Model B spectrophotometer. In general, the methods were similar to or the same as those commonly used with water by the Geological Survey. For determining ferrous iron in the presence of suspended ferric iron, the aliquot was kept at a pH of 5.0 to avoid any possibility of solution of ferric iron, and the color was read immediately after addition of bipyridine. The procedure has not been studied sufficiently to be certain it is un-affected by suspended ferric iron under all conditions.

The optical density-iron concentration curve was checked while the experiments were in progress with a series of FeCl_3 standards. The latter were prepared by dissolving clean, dried iron wire in HCl.

Eh and pH measurements were made on Beckman Model H2 and N pH meters, using a calomel reference electrode and a platinum electrode for the Eh measurements. The value $\text{Eh} = 0.246$ volts was used for the calomel electrode (ZoBell, 1946).

The pH meter was calibrated for Eh measurements with a solution M/300 in $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, M/300 in $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, and M/10 in KCl. This solution has an Eh of 0.430 volts at 25° C (ZoBell, 1946).

CONCLUSIONS

The theoretical considerations and the experiments here described lead to the following generalizations:

1. The amounts and kinds of dissolved ions or molecules containing iron in the ferrous and ferric states are related to the pH and Eh of the water in which they occur. Quantitative expressions of these relationships can be made using the Nernst equation and appropriate equilibrium constants.
2. Ferric iron can be present in true solution in amounts greater than 0.01 ppm only at pH levels below about 5.0. Hence, in most natural waters, iron in true solution must be mostly in the ferrous state. The ferrous iron is oxidized to ferric when the waters are exposed to air. This reaction is slow in strong acid, but can be rapid in the normal range of pH for natural water.

3. The Nernst equation, field pH, and iron content of waters provide a basis for estimating Eh of ground waters in their natural environment, a property that cannot be measured with present equipment.
4. Waters that are in contact with air, such as surface waters and stored samples of ground waters, may contain ferric iron in a metastable suspension. Particle size is often greater than the upper limit for the colloidal state, and iron in such waters can be removed by centrifuging or filtration to a point where the remainder is below detection.
5. Inorganic complex ions with ferric iron affect the behavior of iron at low pH. The pH values involved for fluoride and chloride complexes are considerably below the range of bicarbonate-carbon dioxide buffering and are not generally attained in natural water.
6. The effect of organic complexing or chelating agents is probably important but has not yet been studied in this investigation.

SELECTED BIBLIOGRAPHY

- Babko, A. K., and Kleiner, K. E., 1947, Ferric fluoride complexes in solution: Zhur. Obshchei Khimii SSSR, v. 17, p. 59.
- Cher, Mark and Davidson, Norman, 1955, The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solution: Am. Chem. Soc. Jour., v. 77, p. 793.
- Cooper, L. H. N., 1937, Oxidation-reduction potential in sea water: Marine Biol. Assoc. of the United Kingdom Jour., v. 22, p. 167.
- Elder, L. W., Jr., 1930, A comparison of certain hydrogen ion indicator electrodes in the presence of ferric iron: Am. Electrochem. Soc. Trans., v. 57, p. 383.
- Evans, U. R., and Pryor, M. J., 1949, Passivity of metals. IX. The solubility product of freshly precipitated ferric hydroxide: Chem. Society Jour. (London), pt. 5, p. 157-160.
- Huber, N. K., and Garrels, R. M., 1953, Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation: Econ. Geology, v. 48, p. 337.
- Hutchinson, G. E., Deevey, E. S., Jr., and Wallack, A., 1938, The oxidation-reduction potential of lake waters and their ecological significance: U.S. Natl. Acad. Sci. Proc., v. 25, p. 87.
- Jellinek, K. and Gordon, H., 1924, Complexity of some metal tartrate ions and the solubility products of certain metallic hydroxides and sulfides: Zeitschr. Physik. Chemie, v. 112, p. 207-249.
- Lamb, A. B. and Elder, L. W., Jr., 1931, The electromotive activation of oxygen: Am. Chem. Soc. Jour., v. 52, p. 137.
- Lamb, A. B. and Jacques, A. O., 1938, The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution. II. The change in hydrogen-ion concentration: Am. Chem. Soc. Jour., v. 60, p. 1215.
- Lutimer, W. M., 1952, Oxidation potentials: New York, Prentice-Hall, 2d. ed., 392 p.
- Leussing, D. L. and Kolthoff, I. M., 1953, The solubility product of ferrous hydroxide and the ionization of the aquo-ferrous ion: Am. Chem. Soc. Jour., v. 75, p. 2746.

