

2016

Teoría-Trabajos Prácticos



2^{do} Semestre

Cátedra de
Geoquímica

Profesora Titular

Lic. Claudia Cavarozzi (cavarozzi@cig.museo.unlp.edu.ar)

Profesora Adjunta

Dra. Eleonora Carol (eleocarol@fcnym.unlp.edu.ar)

Jefe de Trabajos Prácticos

Lic. Claudia Di Lello (cdilello@fcnym.unlp.edu.ar)

Ayudantes Diplomados

Lic. Valeria García

Lic. Martino Julia

Lic. Sandra Jurado

Lic. Lucía Santucci

Ayudante Alumno

Alan Santamarina

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 8

Regla de Fases I

La regla de las fases permite interpretar y seguir los cursos de cristalización y fusión en sistemas de dos y tres componentes (regla de fases I y II, respectivamente), lo que nos permite demostrar el Principio de Reacción de Bowen, el cual es empírico.

La formulación de la regla es la siguiente:

$$F + L = c + 2$$

Siendo **F** = número de fases presentes.

L = número de grados de libertad.

c = número de componentes.

Cada uno de los términos se define como sigue:

F = fase, es toda porción del sistema separada del resto por una superficie límite y con propiedades fisicoquímicas intensivas en cada punto de la misma. Por ejemplo:

- * un sistema constituido por hielo, agua líquida y vapor de agua, tiene tres fases presentes y un solo componente (agua);
- * un sistema compuesto por agua y aceite tiene dos fases y dos componentes;
- * un sistema compuesto por agua y vinagre, que es solución verdadera, tiene una sola fase y dos componentes;
- * un magma con cristales de olivina y plagioclasa tiene tres fases.

L = grados de libertad: es el número de variables independientes a especificar para poder conocer las características de un sistema en equilibrio que pueden cambiar dentro de ciertos límites, sin alterar el equilibrio del sistema. Estas son: temperatura, presión y diferentes términos de composición.

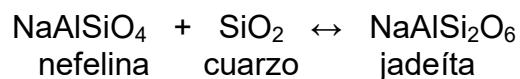
c = componentes: número de fórmulas químicas necesarias para determinar la composición global del sistema. En general, queda expresado por:

$$c = \text{Nº de fórmulas químicas de minerales} - \text{Nº ecuaciones que las vinculan}$$

Ejemplos:

- 1- Sistema dióxido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), no hay ecuaciones que las vinculen, por lo tanto **c = 2**.

2- Sistema cuarzo (SiO₂) - jadeita (NaAlSi₂O₆)



$c = 3 - 1$ ecuación = **2** componentes

Generalmente, y salvo que esté presente una fase gaseosa, se trabaja a una presión constante, con lo cual el número de variables se reduce en una, esta es la “**regla de las fases condensada**”, que toma la forma:

$$\boxed{F + L = c + 1}$$

Las F serán máximas cuando los L sean mínimos:

$$L_{\min} = 0 \quad \text{luego} \quad F_{\max} = c + 1$$

Por otro lado, **L es máximo cuando está presente el mínimo número de F:**

$$F_{\min} = 1 \quad \text{luego} \quad L_{\max} = c + 1 - 1 = c$$

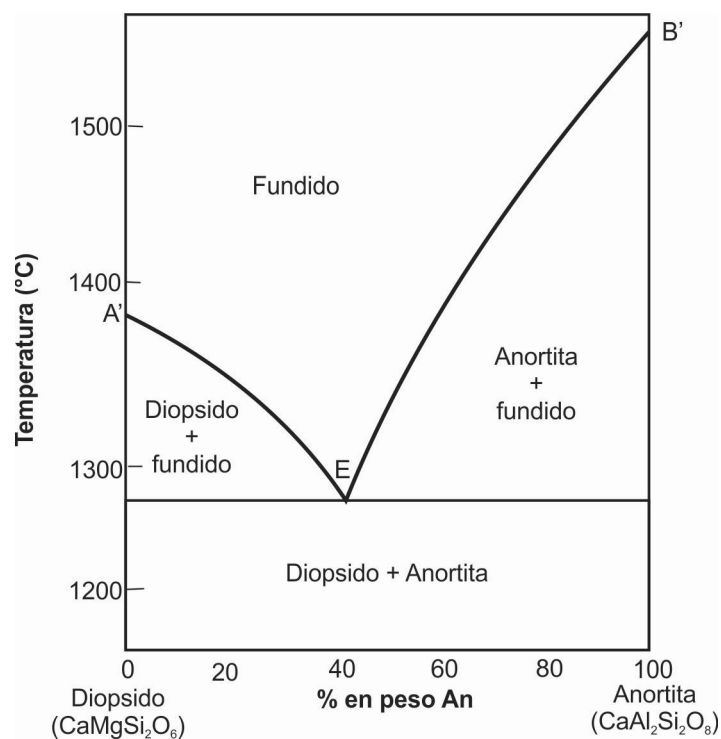
$$L_{\max} = c$$

A continuación se describirán los desarrollos de procesos de cristalización y fusión en equilibrio para diferentes sistemas de dos componentes.

1- Sistema con eutéctico simple:

El **punto eutéctico** corresponde a la **menor temperatura a la que puede fundir una mezcla**, y tiene una composición determinada de cada uno de los componentes.

Como ejemplo de un sistema binario de este tipo estudiaremos el de **diópsido-anortita**.



A' = punto de fusión o cristalización del diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

B' = punto de fusión o cristalización de la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

E = punto eutéctico.

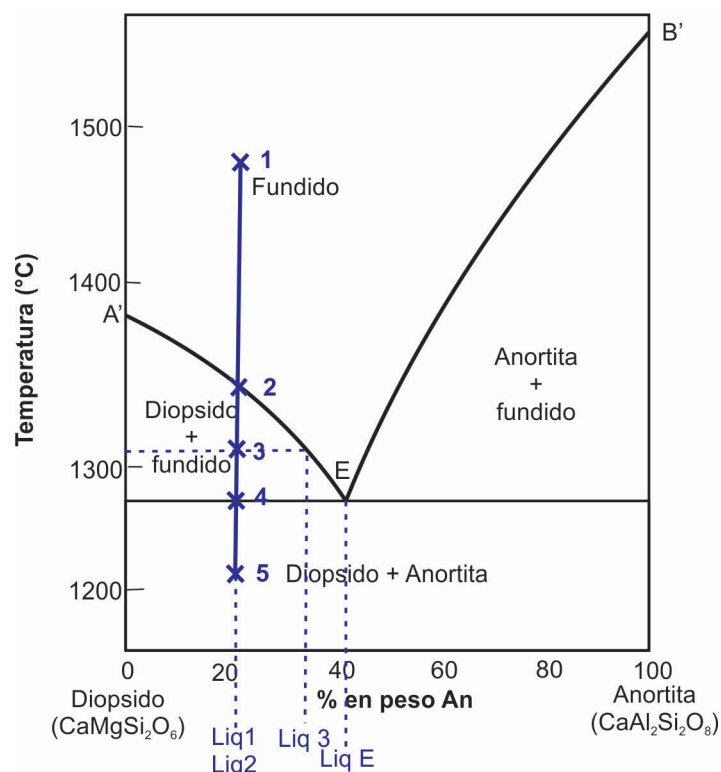
P = constante

$$F + L = c + 1$$

Siendo $c = 2$, diópsido (Dp) y anortita (An),

$$L = 3 - F$$

Curso de un proceso de cristalización



(1) $L = 3 - 1$ (líq₁) = 2 (T y composición). Hay que especificar la temperatura y la composición para definir el sistema. Ambas pueden ser modificadas al mismo tiempo, dentro de ciertos límites, sin que cambie ese estado de equilibrio.

(2) $L = 3 - 2$ (líq₂ ≈ líq₁ + cristales de Dp) = 1 (T o composición). Si se conoce la temperatura o la composición se puede definir el sistema. Solo se puede modificar una variable, la otra depende de la anterior.

(3) $L = 3 - 2$ (líq₃ + cristales de Dp) = 1 (T o composición)

A medida que desciende la T y comienza a cristalizar diópsido, el fundido se enriquece proporcionalmente en anortita, lo que se evidencia al observar la diferencia en la composición entre el líq₁ y el líq₃.

(4) $L = 3 - 3$ (líq_E + cristales de Dp + cristales de An) = 0

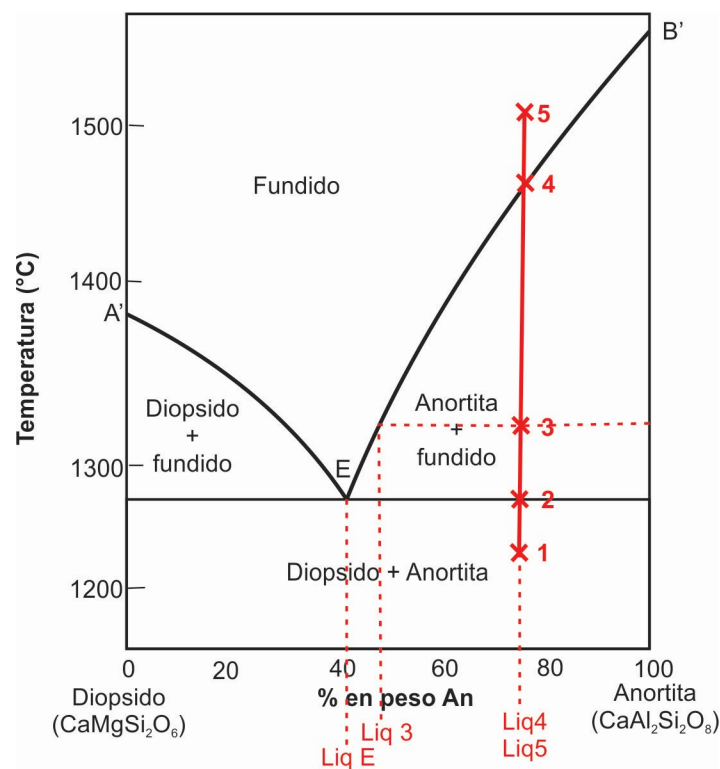
A la temperatura del **punto eutéctico** aparece el **número máximo de fases** (F = 3) ya que además de estar presente el fundido y los cristales de diópsido ya formados, comienza a cristalizar la anortita. El punto eutéctico es un punto invariante (no tiene grados de libertad), esto significa que está dado a una única combinación de T y composición, por lo tanto es isotérmico.

Para salir del punto invariante es necesario que desaparezca una fase y así recuperar un grado de libertad, y de ese modo puede descender la T° . Durante un proceso de cristalización de este tipo la fase que **desaparece es la fase fundida**. Así, recuperamos un grado de Libertad y saldremos de allí con un sólido compuesto por dos fases: **diópsido y de anortita, en la proporción del fundido inicial** (cristalización en equilibrio). El punto 5 será de menor temperatura que el 4 y con las mismas fases y en la misma proporción que el 4 y que el fundido inicial.

$$(5) \quad L = 3 - 2 \text{ (cristales de Dp + cristales de An)} = 1 \text{ (T o composición)}$$

Esto nos permite entender la aparición simultánea de minerales de alto PF correspondientes a las series discontinua y continua de Bowen.

Curso de un proceso de fusión



$$(1) \quad L = 3 - 2 \text{ (cristales de Dp + cristales de An, en la proporción inicial o 1)} = L = 1 \text{ (T o composición)}$$

A la T del eutéctico:

$$(2) \quad L = 3 - 3 \text{ (líq E + cristales de Dp + cristales de An)} = 0$$

A esta T° los cristales de ambos componentes: **Dp y An comienzan a fundir al mismo tiempo**, ya que, como fue definido, el punto Eutéctico es la menor temperatura de fusión de una mezcla sólida.

Nuevamente es necesario que desaparezca una fase para recuperar un grado de Libertad. Al estar en un proceso de fusión, **la fase que desaparece es la de los cristales que están en defecto con respecto a la composición del Eutéctico**. Es decir, ambos tipos de cristales funden simultáneamente, se consumen primero los que están en menor proporción. Para esta composición inicial lo será el diópsido, cuyos individuos cristalinos terminarán de fundir antes que se hayan consumido los cristales de la plagioclasa cálcica (An). Cuando el clinopiroxeno desaparece por fusión, se recupera un L y la T^o se eleva nuevamente y continúa fundiendo lo que queda de anortita:

(3) $L = 3 - 2 (\text{líq}_3 + \text{cristales de An}) = 1$ (T o composición)

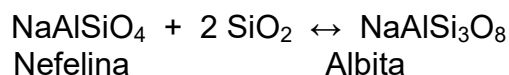
(4) $L = 3 - 2 (\text{líq}_4 + \text{cristales de An}) = 1$ (T o composición)

(5) $L = 3 - 1$ (líq₅ de composición = al sólido inicial₁) = 2 (T y composición)

2- Sistema de dos componentes que forman un compuesto intermedio y doble eutéctico

Veremos como ejemplo de este tipo de diagrama el de **Nefelina-Sílice** (en términos generales).

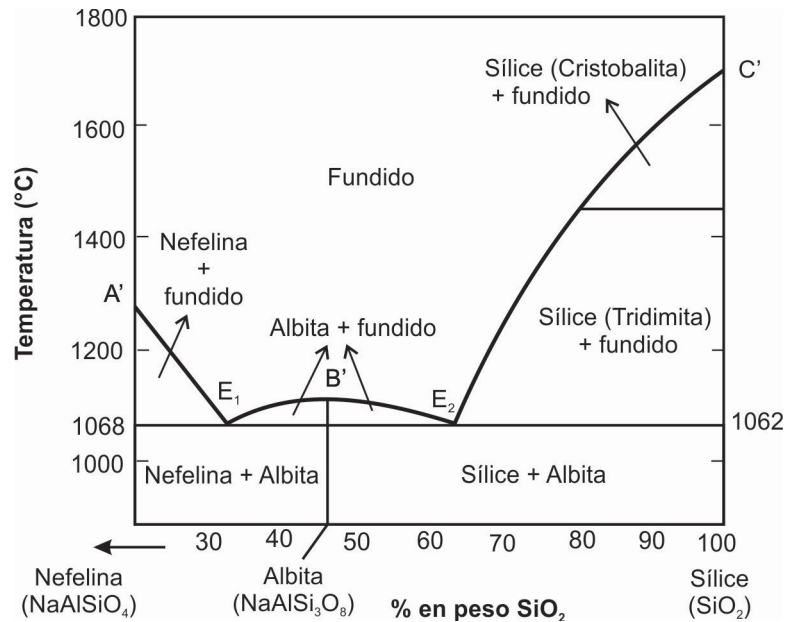
Ecuaciones que las vinculan:



Por lo tanto: $c = 3 - 1 = 2$

Dado que $F + L = c + 1$, la ecuación utilizada para aplicar la regla de las fases, nuevamente será:

$$L = 3 - F$$



Este diagrama se maneja como si fueran dos **diagramas con eutéctico simple unidos a lo largo de la línea de composición del compuesto intermedio (albita)**. Para su manejo ver la explicación correspondiente al diagrama anterior.

En el diagrama, tenemos:

A' = Temperatura de fusión o de cristalización de nefelina (Ne).

B' = Temperatura de fusión o de cristalización de albita (Ab).

C' = Temperatura de fusión o de cristalización de sílice.

E_1 y E_2 = puntos eutécticos.

Si la cristalización comienza con un fundido de la composición exacta de la plagioclasa (Ab), al descender la T y tocar la curva, cristalizará albita, sin que la trayectoria del proceso se desvíe hacia uno u otro eutéctico.

En el caso de un proceso de fusión la albita fundirá en su PF (1118 °C) sin verse afectada por la presencia de los dos eutécticos, ya que como allí no hay mezcla de minerales, éstos no van a existir.

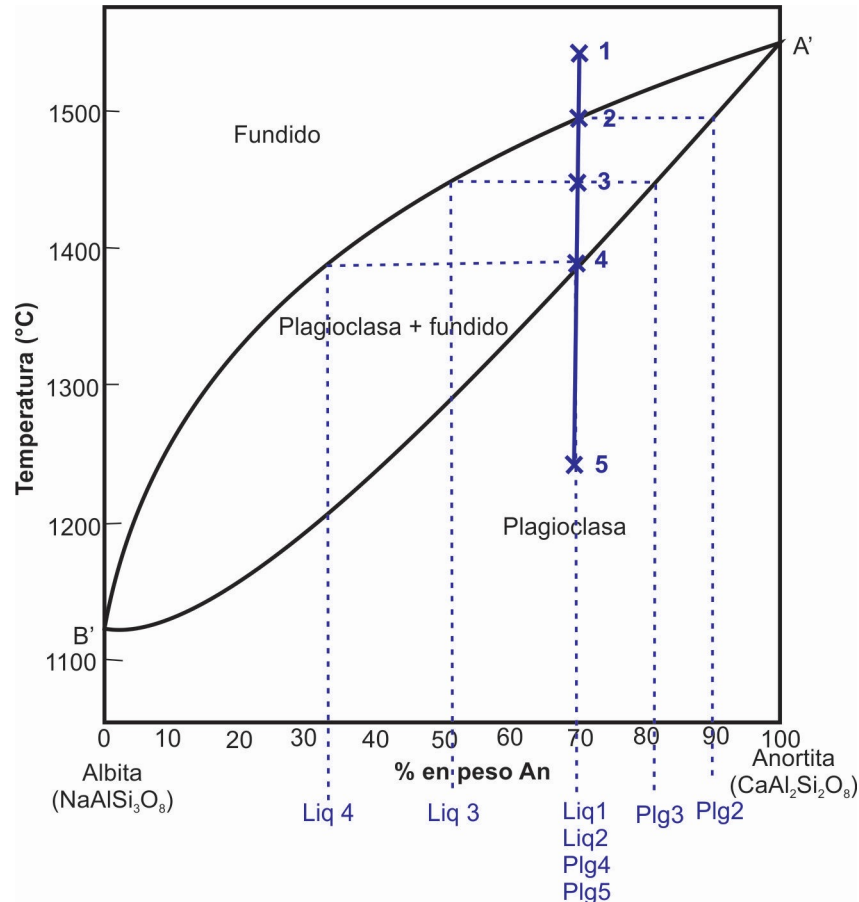
Este sistema permite demostrar la incompatibilidad entre minerales insaturados y SiO_2 .

3- Sistemas de soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son sólidos homogéneos donde existe una sustitución diadósica entre 2 elementos en un rango dado de T° , por ejemplo Na^+ por Ca^{++} o por K^+ , Fe^{++} por Mg^{++} . Por lo tanto, forman 1 sola fase mineral.

En estos sistemas, **a medida que desciende la T, se va incorporando a los cristales el componente de menor punto de fusión, sin que aparezca un eutéctico** (por ejemplo: olivinas, plagioclasas, piroxenos).

Como ejemplo podemos ver el diagrama de las **plagioclasas**.



P = constante

A' = Temperatura de fusión o de cristalización de anortita 100%.

B' = Temperatura de fusión o de cristalización de albita 100%.

En una cristalización en equilibrio el fundido inicial (Líq₁) es igual al sólido final (Plg₅).

$$F + L = c + 1$$

$$c = 2 \text{ (anortita y albita)}$$

$$L = 3 - F$$

Curso de un proceso de cristalización

- (1) $L = 3 - 1 (\text{líq}_1) = 2$ (T y composición)
- (2) $L = 3 - 2 (\text{líquido}_2 \approx \text{líquido}_1 + \text{cristales de plagioclasa } 2 = \text{plg}_2) = 1$ (T o composición)
- (3) $L = 3 - 2 (\text{líq}_3 + \text{cristales de plagioclasa } \text{plg}_3) = 1$ (T o composición)
- (4) $L = 3 - 2 (\text{líq}_f + \text{cristales de plagioclasa } \text{plg}_4 \approx \text{líq}_1) = 1$ (T o composición)
- (5) $L = 3 - 1 (\text{plg}_5 = \text{líq}_1) = 2$ (T y composición)

En este sistema, al **no haber un punto eutéctico, no hay $L = 0$** , pues en ningún momento coexisten tres fases.

Curso de un proceso de fusión

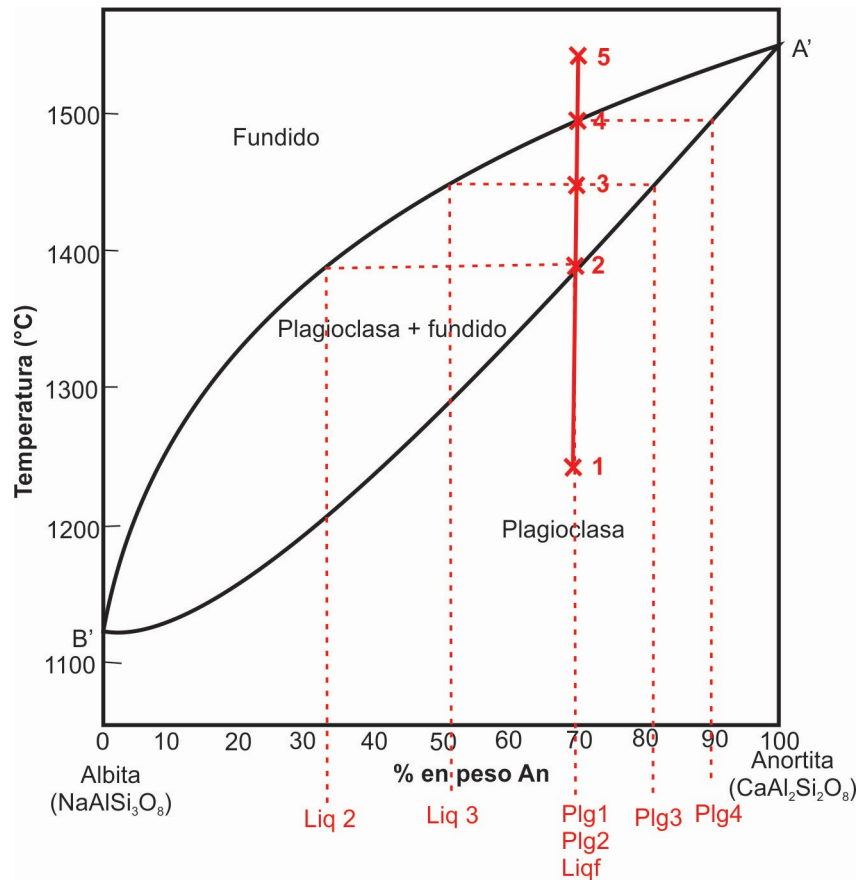
El proceso de fusión en equilibrio es siempre el inverso al de cristalización, para cualquier diagrama. Así, comenzando con un sólido de composición inicial (1) que es igual al sólido final (5) de la cristalización anterior.

- (1) $L = 3 - 1 (\text{Plg}_1) = 2$ (T y composición)
- (2) $L = 3 - 2 (\text{cristales del } \text{Plg}_2 \approx \text{Plg}_1 + \text{líquido}_2) = 1$ (T o composición)
- (3) $L = 3 - 2 (\text{cristales del } \text{Plg}_3 + \text{líquido}_3) = 1$ (T o composición)
- (4) $L = 3 - 2 (\text{líquido}_4 \approx \text{líquido}_f + \text{cristales del sólido final} = \text{Plg}_4) = 1$ (T o composición)

En este punto funden los últimos cristales, y que fueron los primeros en cristalizar en el proceso inverso (de cristalización). Estos cristales tienen su Punto de Fusión más alto que todos los que fundieron en los puntos 2 y 3.

- (5) $L = 3 - 1 (\text{líquido}_f = \text{composición que la } \text{Plg}_1) = 2$ (T y composición)

La composición del fundido final será igual a la del sólido inicial, siempre y cuando el proceso de fusión se haya llevado a cabo en condiciones de equilibrio. Este sistema permite justificar la serie continua de Bowen.



En las cristalizaciones bajo **condiciones de no equilibrio**, en donde **los cristales que se van formando se separan del contacto con el fundido** es posible, teóricamente, **finalizar con cristales muy ricos en el componente de menor temperatura** del sistema, en este caso albita. Otro caso de pérdida de equilibrio es la zonación que se observa en algunas plagioclasas.

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 9

Regla de Fases II

En este trabajo práctico se verán diagramas pertenecientes a sistemas de dos componentes de mayor complejidad que los vistos en el trabajo anterior, y diagramas de tres componentes.

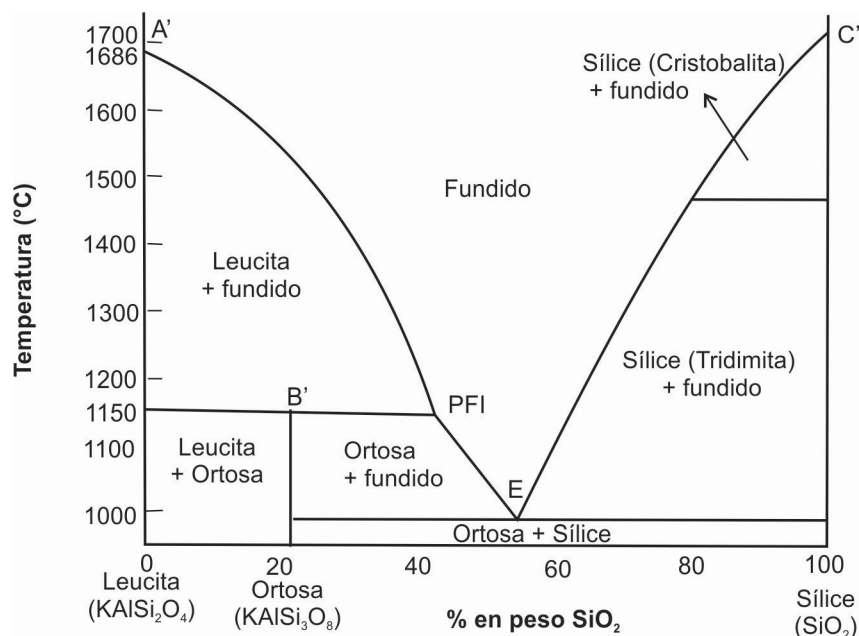
Sistemas binarios complejos

1- Sistema de dos componentes, que forman un compuesto intermedio, con un punto de fusión incongruente (PFI):

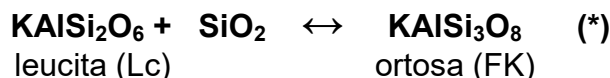
Un **punto de fusión incongruente** es aquel en el que el **sólido que funde lo hace dando**, por un lado, **un fundido** y por otro, dejando atrás un **residuo sólido**, **ambos de distinta composición a la del sólido inicial**.

Veremos como ejemplo el diagrama correspondiente al sistema **Leucita-Sílice**. Cabe aclarar que este tipo de diagrama se ajusta también a otros sistemas como forsterita- sílice.

Los puntos A', B' y C' corresponden a los puntos de fusión (o cristalización) de la leucita, ortosa y sílice, respectivamente.



En este caso



Luego:

$$c = 3 \text{ (especies químicas: Lc-SiO}_2\text{-FK) - 1 (ecuación que los vincula) = 2}$$

$$c = 2 \rightarrow \text{sistema de dos componentes}$$

Aplicando la regla de las fases condensada:

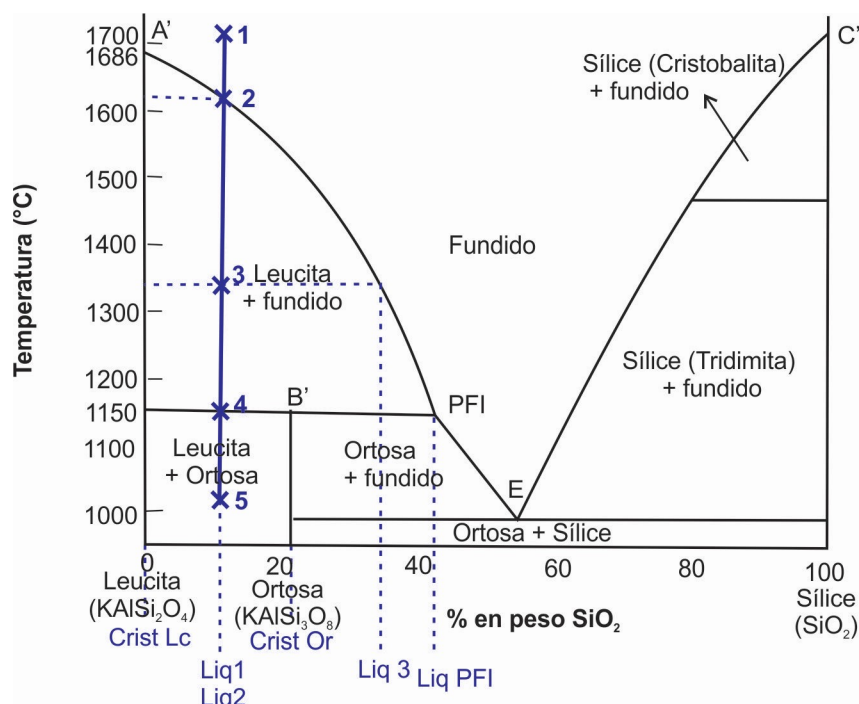
$$F + L = 2 + 1 = 3$$

$$L = 3 - F$$

Se considerarán diferentes casos posibles para el proceso de cristalización:

- a-** Una mezcla fundida de composición entre leucita (Lc) y el feldespato alcalino (FK).
- b-** Una mezcla donde el fundido inicial tiene la composición del feldespato potásico.
- c-** El fundido inicial se encuentra entre la composición del feldespato potásico y la del Punto de Fusión Incongruente.
- d-** La composición del fundido inicial tiene la composición del Punto de Fusión Incongruente (PFI).
- e-** Entre PFI y SiO₂.

a-Fundido con una composición entre leucita y el feldespato potásico

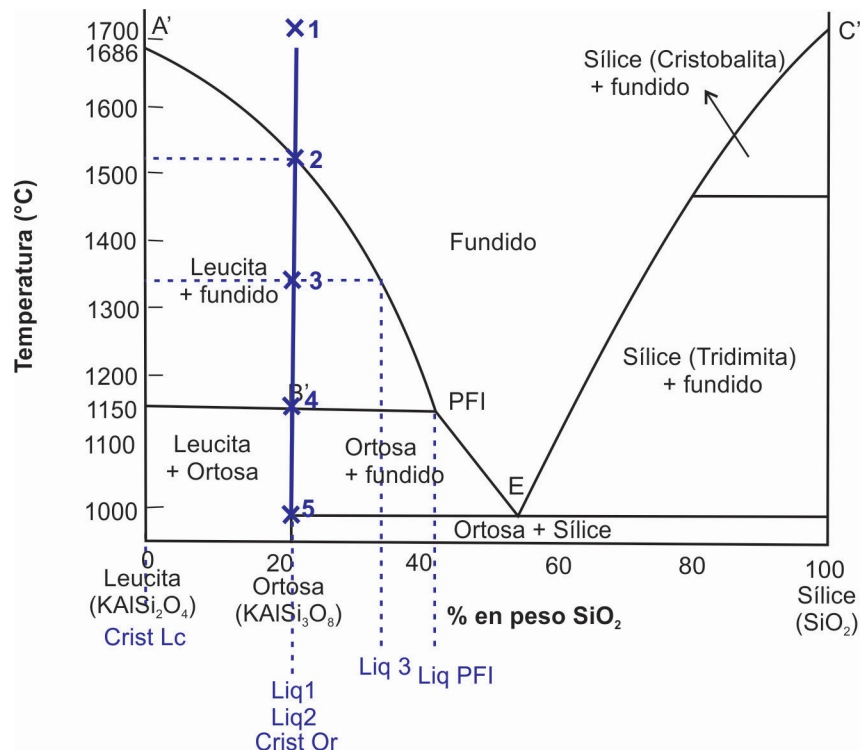


- (1) $L_1 = 3 - 1 (\text{líq}_1) = 2$ (T y composición)
- (2) $L_2 = 3 - 2 (\text{líq}_2 \approx \text{líq}_1 + \text{cristales de Lc}) = 1$ (T o composición)
- (3) $L_3 = 3 - 2 (\text{líq}_3 + \text{cristales de Lc}) = 1$ (T o composición)
- (4) $L_4 = 3 - 3 (\text{líq}_{\text{PFI}} + \text{cristales de Lc} + \text{cristales de Or}) = 0$ (a la T del PFI)

Para salir de un punto invariante necesariamente debe desaparecer una fase y así se recupera un grado de libertad y asciende la T° . En ese punto, los cristales de leucita formados entre 2 y 4, reaccionan con el fundido, que se ha ido enriqueciendo en sílice. Fruto de esta reacción se forman cristales de feldespato potásico (ver reacción *), que en este punto también cristalizan a partir del fundido cris. Como el líquido inicial tiene una composición entre leucita y feldespato alcalino, el fundido se consume antes de haber transformado todos los cristales del feldespatoide en feldespato. Al consumirse el fundido desaparece una fase, se recupera un grado de libertad y así:

- (5) $L_5 = 3 - 2 (\text{cristales de Lc} + \text{cristales de Or}) = 1$ (T o composición)

b-Una mezcla donde el líquido inicial tiene la composición de la ortosa



- (1) $L_1 = 3 - 1$ (líq₁) = 2 (T y composición)
- (2) $L_2 = 3 - 2$ (líq₂ ≈ líq₁ + cristales de Lc) = 1 (T o composición)
- (3) $L_3 = 3 - 2$ (líq₃ + cristales de Lc) = 1 (T o composición)
- (4) $L_4 = 3 - 3$ (líq_{PFI} + cristales de Lc + cristales de Or) = 0 (a la T del PFI)

En este punto sucede, lo mismo que en el caso anterior, los cristales de leucita reaccionan con el fundido dando feldespato potásico, pero aquí el punto de composición inicial tiene la composición del feldespato. Así, el fundido se consume cuando todos los cristales de leucita se han transformado en feldespato potásico y la cristalización termina con cristales de feldespato, como producto final.

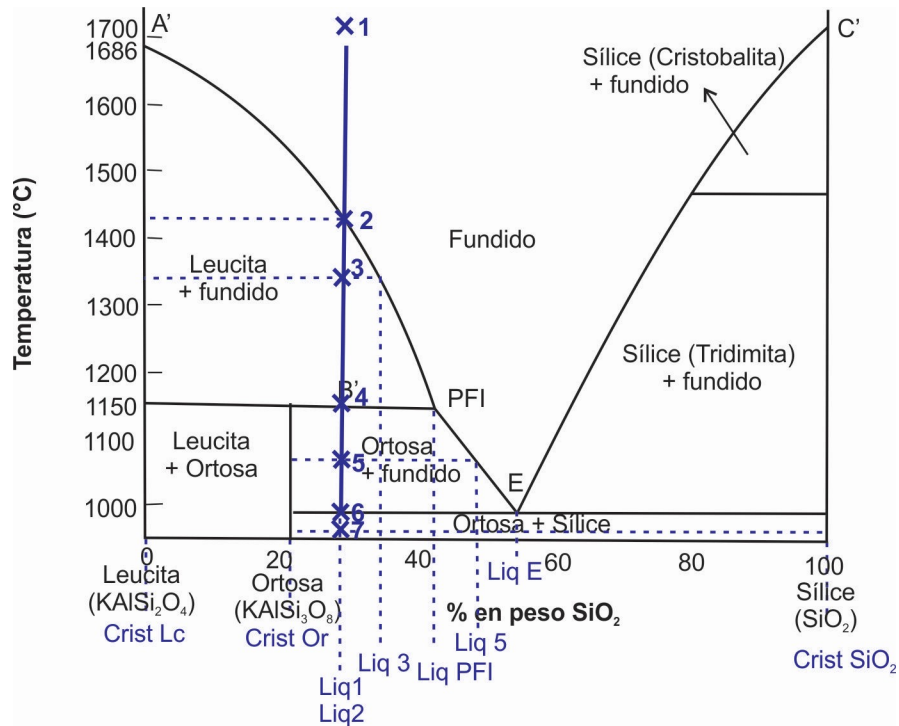
- (5) $L_5 = 3 - 1$ (cristales de FK) = 2 (T y composición)

c-Fundido inicial con composición entre la ortosa y el PFI

- (1) $L_1 = 3 - 1$ (líq₁) = 2 (T y composición)
- (2) $L_2 = 3 - 2$ (líq₂ ≈ líq₁ + cristales de Lc) = 1 (T o composición)

$$(3) \quad L_3 = 3 - 2 (\text{líq}_3 + \text{cristales de Lc}) = 1 \quad (T \text{ o composición})$$

$$(4) \quad L_4 = 3 - 3 (\text{líq}_{\text{PFI}} + \text{cristales de Lc} + \text{cristales de Or}) = 0 \quad (\text{a la } T \text{ del PFI})$$



A esta temperatura (T_{PFI}) el fundido ataca los cristales de leucita transformándolos en ortosa. Pero como el líquido inicial tiene más del 22% de SiO_2 lo cual excede la concentración necesaria para formar el feldespato, toda la leucita se ha transformado en ortosa y aún hay fundido presente. Así, la fase que desaparece es la del feldespatoide y la cristalización continúa. Obsérvese que siendo un proceso de cristalización, desaparece una fase sólida

$$(5) \quad L_5 = 3 - 2 (\text{líq}_5 + \text{cristales de Or}) = 1 \quad (T \text{ o composición})$$

$$(6) \quad L_6 = 3 - 3 (\text{líq}_E + \text{cristales de Or} + \text{cristales de } \text{SiO}_2) = 0 \quad (\text{a la } T \text{ del Eutético})$$

Para salir de un punto invariante debe desaparecer una fase, en este caso lo será el fundido, y:

$$(7) \quad L_7 = 3 - 2 (\text{cristales de Or} + \text{cristales de } \text{SiO}_2) = 1 \quad (T \text{ y composición})$$

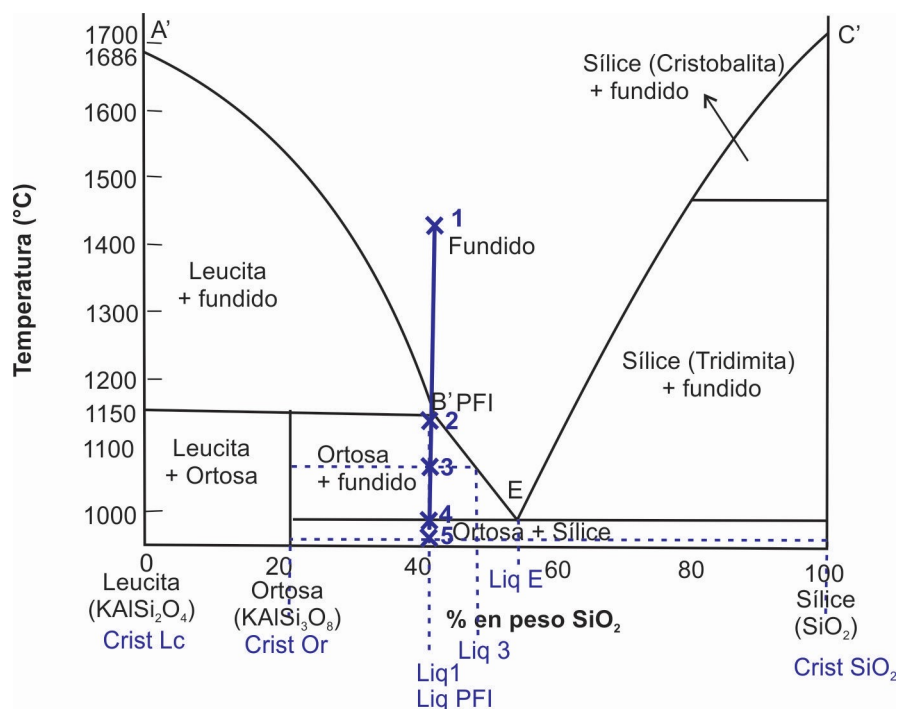
d- Fundido inicial con composición del PFI

(1) $L_1 = 3 - 1 (\text{líq}_1) = 2$ (T y composición)

Desciende la T hasta el PFI y allí cristalizan juntos ortosa y leucita.

(2) $L_2 = 3 - 3 (\text{líq}_{\text{PFI}} + \text{cristales de Lc} + \text{cristales de Or}) = 0$ (a la T del PFI)

Aquí desaparece la fase leucita, transformándose en ortosa, y al descender la T continúa la cristalización como en el caso anterior, terminando el proceso con cristales de ortosa y SiO_2 , en la proporción del líquido inicial.



e- Fundido inicial con composición más silíceo que la del PFI Los fundidos evolucionarán como se vio en Regla de Fases I, para diagramas correspondientes a sistemas con un eutéctico simple.

Para composiciones de hasta el 22% de SiO_2 , la ortosa funde únicamente de manera incongruente dejando un residuo sólido de leucita y un fundido más ácido que su composición. En tanto que, para contenidos mayores que este porcentaje y hasta la composición del PFI, la ortosa funde a la T° del PE de manera congruente y los cristales que quedan sin fundir lo harán a la T° del PFI de manera incongruente. Para composiciones aún más ácidas este mineral funde solo de manera congruente.

Las **fusiones en equilibrio** serán exactamente los **procesos inversos** a las cristalizaciones correspondientes a cada caso.

2- Sistema de dos componentes que dan soluciones sólidas con un punto de fusión mínimo

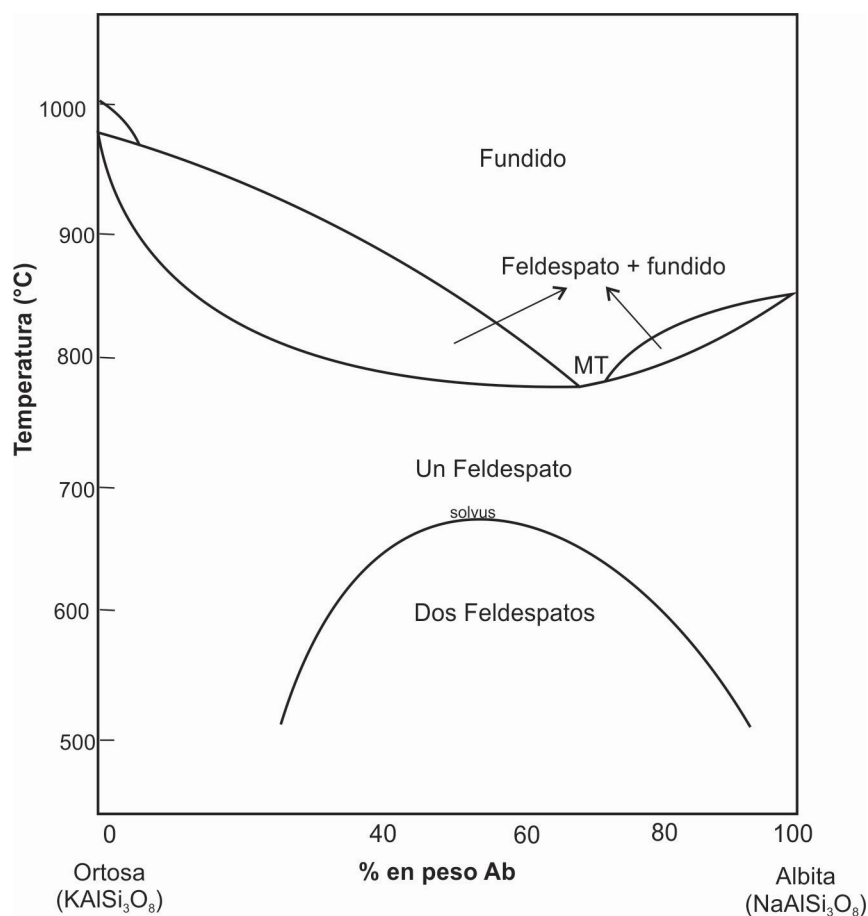
Aplicando la regla de las fases condensada:

$$F + L = C + 1$$

$$F + L = 2 + 1 = 3$$

$$L = 3 - F$$

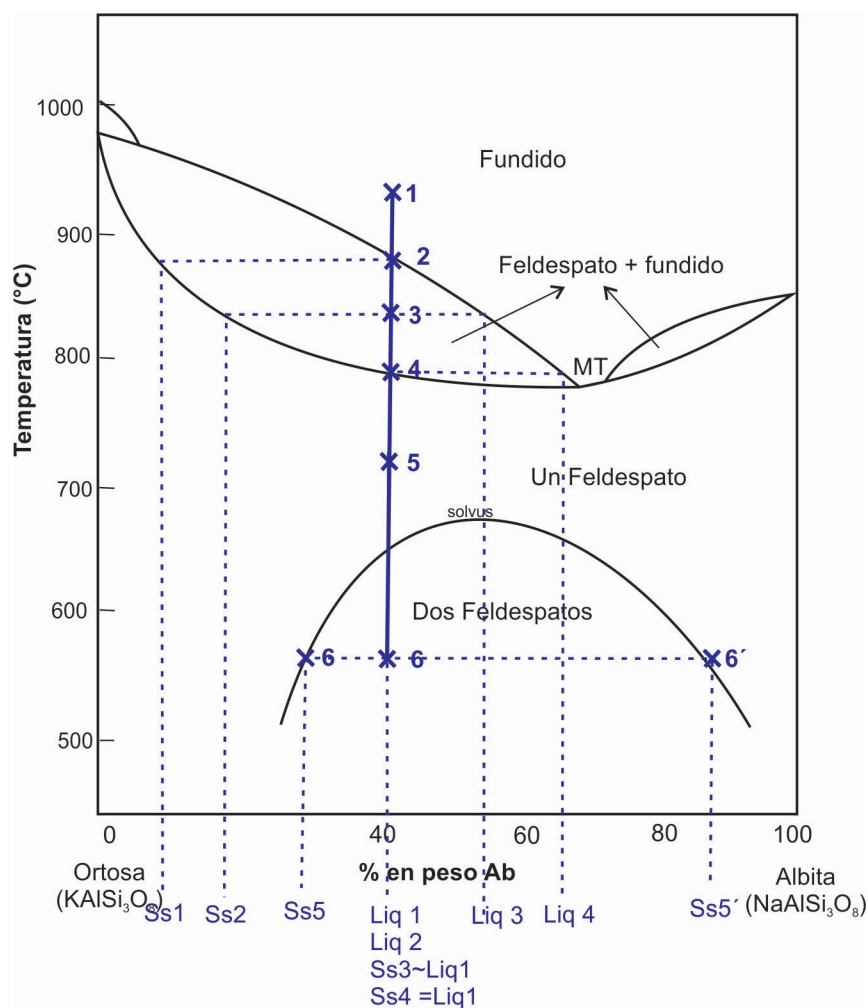
Como ejemplo se estudiará el sistema constituido por los **feldespatos alcalinos**: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y feldespato potásico (KAlSi_3O_8).



Este diagrama se maneja como si fueran dos diagramas de soluciones sólidas: las composiciones comprendidas entre el 100% de albita y el **mínimo térmico** indicado como MT, evolucionarán en esa porción del diagrama, sin poder progresar hacia la otra porción del mismo. Lo mismo sucederá para los puntos situados entre el M.T. y el 100% de feldespato potásico. Esto es debido a que a ambos lados del M.T. las temperaturas comienzan a ascender (Ver diagrama de soluciones sólidas en Regla de Fases I).

Una diferencia importante es que puede existir una **curva de exolución** al estado sólido.

a-Desarrollo de un proceso de cristalización



(1) $L_1 = 3 - 1 (lq_1) = 2$ (T y composición)

(2) $L_2 = 3 - 2 (lq_2 \approx lq_1 + \text{cristales de la solución sólida}_1) = 1$ (T o composición)

- (3) $L_3 = 3 - 2 (\text{líq}_3 + \text{cristales de la solución sólida}_2) = 1$ (T o composición)
- (4) $L_4 = 3 - 2 (\text{líq}_f + \text{cristales de la solución sólida}_3) = 1$ (T o composición)
- (5) $L_5 = 3 - 1$ (cristales de la solución sólida₄ = comp. líq₁) = 2 (T y composición)
- (6) $L_6 = 3 - 2$ (cristales de la solución sólida₅ + cristales de la solución sólida₅) = 1 (T o composición)

Lo que ocurre es que **al descender la temperatura por debajo de un cierto valor, el Na⁺ y el K⁺ no pueden coexistir en una misma red cristalina**, por diferencias en el tamaño entre ambos, y **comienza la separación en dos fases**. Una fase más rica en albita y la otra más rica en feldespato potásico, la proporción entre ambas depende de la composición inicial. A medida que la temperatura desciende se hace más notable la exolución o desmezcla, pero nunca llega a ser completa (la curva solvus no llega a los minerales puros).

Si el proceso se ve interrumpido por un **descenso brusco de la temperatura** (por ejemplo en una extrusión volcánica) cuando la fase ya cristalizada se encuentra aún en el campo de **un sólido** (por ejemplo en el punto 5), la mezcla queda “congelada” **y no se produce exolución**. Para que este proceso ocurra el enfriamiento debe ser lento, permitiendo la redistribución de los iones en la red cristalina. Pero ello no solo ocurre en feldespatos de origen plutónico sino también en aquellos volcánicos pero que cristalizaron ya hace muchos millones de años (Precámbrico). Esto evidencia que para que podamos ver el resultado de esta separación no solo es cuestión del nivel de emplazamiento de la roca sino también del tiempo que ha transcurrido desde su formación.

Cuando se parte de 2 fases minerales sometidas a un aumento de T°, el proceso de redistribución de iones por sustitución diadósica se produce al estado sólido.

Un proceso de **fusión en equilibrio** será, como siempre, el **proceso inverso**.

Sistemas ternarios

Estos sistemas están formados por tres sistemas binarios, pero de acuerdo a cuáles sean éstos, sus diagramas correspondientes podrán tener un punto eutéctico ternario, una curva cotética o un punto mínimo térmico.

En los **sistemas ternarios las composiciones de todas las fases fundidas estarán dentro de los respectivos triángulos** debido a que los fundidos son producto de la fusión de los **3** componentes de cada sistema.

1- Sistema de tres componentes con un eutéctico ternario o triple

En este caso **cada uno de los tres sistemas binarios** que conforman el sistema ternario **posee su punto eutéctico** respectivo.

Aquí se representará en un plano un diagrama que es tridimensional. Así, **las temperaturas estarán perpendiculares al plano del papel**. Las líneas cotécticas graficadas, son en realidad, **valles térmicos** hacia las que confluyen las áreas por ellas delimitadas. El **Eutéctico ternario (E_3) es el punto de menor temperatura** del diagrama (“pozo térmico”).

Para este tipo de diagrama la última gota de fundido de todos los procesos de cristalización se halla en E_3 (por lo cual tendrán su composición), **y también será donde comienzan todos los procesos de fusión** (recordar la definición de punto eutéctico).

El primer componente en cristalizar será el correspondiente al vértice del campo donde se ubica la composición de la mezcla fundida.

La regla de las fases condensada toma los siguientes valores:

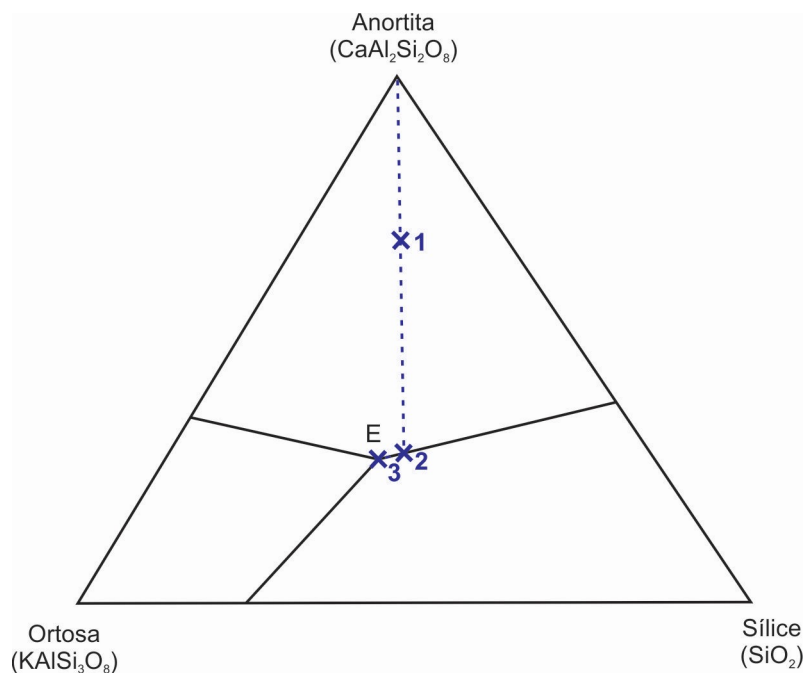
$$L = 4 - F$$

Ejemplificaremos este tipo de diagrama con el de **anortita-feldespatos alcalino-sílice**.

Curso de un proceso de cristalización

Cuando **toda la mezcla está fundida el punto se encuentra por encima del plano** de dibujo, en estas condiciones:

$$(0) \quad L_0 = 4 - 1 (\text{líq}_0) = 3 \text{ (T y 2 términos de composición)}$$



La temperatura desciende hasta tocar el plano en el punto de la composición dada, allí comienza a cristalizar el mineral correspondiente al vértice del campo donde se encuentra (1) (en este caso anortita).

$$(1) \quad L_1 = 4 - 2 (\text{líquido} \approx \text{líquido} + \text{cristales de anortita}) = 2 \text{ (T y 1 composición)}$$

Para conocer la trayectoria que seguirá el fundido en su proceso de cristalización, **se debe unir el vértice correspondiente al componente del campo donde haya caído la composición original**, con dicho punto. Esta línea se debe prolongar **hasta alcanzar la línea cotéctica**.

Se efectúa este procedimiento de acuerdo con el enunciado del **Teorema de Tales**:

“Si tres o más paralelas son cortadas por dos transversales, dos segmentos correspondientes sobre una de ellas son proporcionales a los correspondientes de la otra”.

A medida que cristaliza anortita, el líquido se va enriqueciendo proporcionalmente en feldespatos potásicos y sílice. Al llegar a la **curva cotéctica comienza a cristalizar el componente del campo colindante** con esta curva, en este ejemplo, será SiO_2 (**junto con anortita**).

$$(2) \quad L_2 = 4 - 3 (\text{líquido} + \text{cristales de An} + \text{cristales de SiO}_2) = 1 \text{ (T o 1 comp)}$$

Al continuar descendiendo la temperatura, el curso de la cristalización sigue desplazándose **a lo largo de la línea cotéctica**, cristalizando SiO_2 y anortita, y

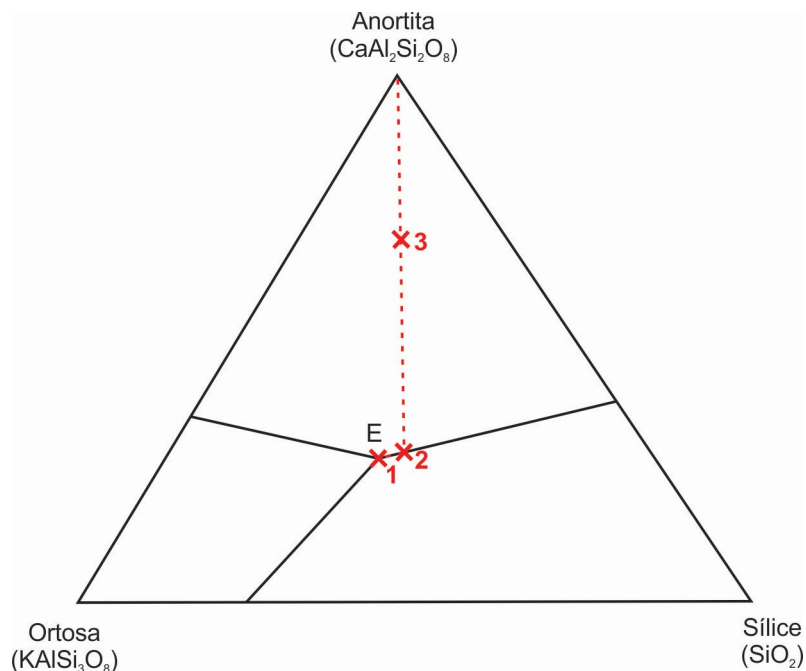
enriqueciéndose el líquido proporcionalmente en feldespato potásico. Cuando se alcanza el punto **E₃**(punto de menor temperatura) cristalizará feldespato potásico:

$$(3) \quad L_3 = 4 - 4 (\text{líquido} + \text{crist. de An} + \text{crist. de SiO}_2 + \text{crist. de FK}) = 0$$

E₃ es un punto invariante ($L = 0$), por lo tanto es necesario que se consuma una fase para que se pueda recuperar un grado de libertad, y así recién descenderá la temperatura. En el caso de una **cristalización en equilibrio**, la fase que **desaparece es el fundido**; cuando éste se consume se recupera un L y la cristalización concluye con un sólido **constituido por tres fases**: cristales de SiO_2 , feldespato potásico y anortita, en la proporción del líquido original. Este punto está ubicado **por debajo del plano del dibujo y en el mismo sitio donde se ubicaba el líquido inicial**, no debajo del punto eutéctico.

$$(4) \quad L_4 = 4 - 3 (\text{crist. de An} + \text{crist. de SiO}_2 + \text{crist. de FK}) = 1 \quad (T \text{ o } C)$$

Curso de un proceso de fusión



Un proceso de **fusión en equilibrio** para el punto de composición (1), por debajo del plano del dibujo, donde hay 3 fases sólidas: SiO_2 , anortita y feldespato potásico, será **exactamente a la inversa** del desarrollo descrito para el proceso de cristalización. El mismo **comenzará a la temperatura del E₃**, allí **fundirán al mismo tiempo SiO_2 , anortita y feldespato potásico**, dando un fundido cuya

composición será la del punto E₃. Allí habrá 4 fases y los grados de Libertad serán igual a 0. Para que ascienda la temperatura se debe recuperar un grado de libertad y para ello es necesario que desaparezca una fase. En este caso **fundirá el feldespató potásico**, que está en defecto con respecto a la composición del eutéctico. Al no haber más feldespató potásico quedarán los cristales de anortita y SiO₂ y el fundido producto de la fusión. Habrá 3 fases y un solo grado de libertad (T o composición).

La temperatura del sistema se elevará y el proceso se desplazará **por la línea cotéctica fundiendo SiO₂ y anortita simultáneamente**, hasta llegar a (2). Allí terminará de fundir la SiO₂ y quedarán 2 fases: cristales remanentes de anortita y fundido (2 grados de libertad: T y composición). Continua elevándose la T y el sistema se desplazará **de (2) a (3)**, fundiendo solamente anortita. En el punto (3) **funde el último cristal de plagioclasa**, quedando una única fase: **el líquido, de composición igual a la del sólido inicial** (L = 3, T y dos términos de composición). Este último punto se ubica **en la composición (1), pero por encima del plano** del dibujo.

2- Sistema de tres componentes en el que uno de los sistemas binarios que lo componen es un sistema de soluciones sólidas

El sistema que se utiliza para ejemplificar este caso es **anortita-albita-dióxido**.

La regla de las fases condensada toma los siguientes valores:

$$F + L = 3 + 1 = 4$$

$$L = 4 - F$$

Entre dióxido (Dp) y anortita (An) hay un eutéctico binario, al igual que entre dióxido y albita (Ab), pero el par anortita-albita es un sistema de soluciones sólidas.

Curso de una Cristalización

Caso 1

Cuando **toda la mezcla está fundida** el punto se encuentra **por encima del plano** de dibujo, en estas condiciones:

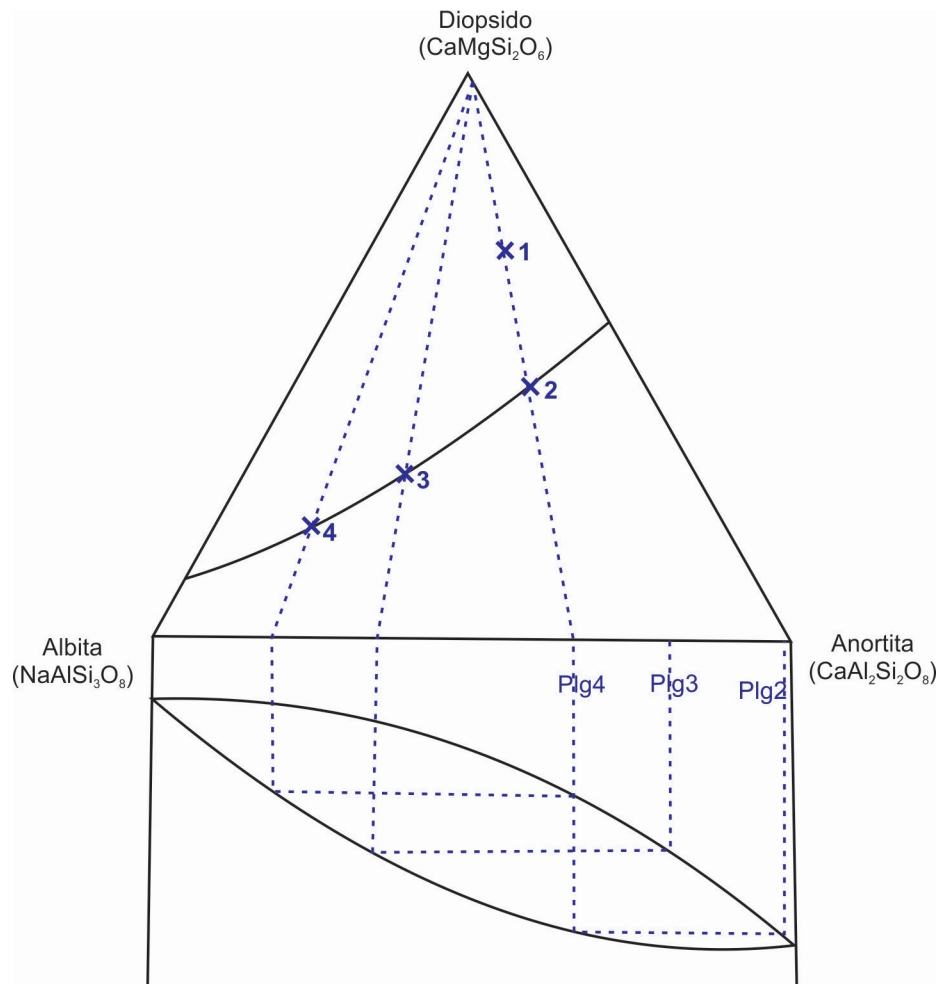
$$(0) \quad L_0 = 4 - 1 (\text{líq}_0) = 3 \text{ (T y 2 términos de composición)}$$

Al descender la T, el sistema **toca el plano del dibujo en el punto (1)**, allí:

$$(1) \quad L_1 = 4 - 2 (\text{líq}_1 \approx \text{líq}_0 + \text{cristales de dióxido}) = 2 \text{ (T y 1 composición)}$$

Al igual que en el diagrama anterior, **se une el punto de 100% de Diópsido con el punto (1)** a fin de obtener la dirección por la que se arriba a la línea cotéctica. Esta es la trayectoria en donde se va produciendo el cambio de composición del fundido, a medida que va cristalizando diópsido (Dp).

Entre los puntos (1) y (2) cristaliza diópsido y el fundido se enriquece relativamente en plagioclasa. Al llegar a **(2) comienza a cristalizar la plagioclasa (solución sólida)**, pero no serán ni cristales de anortita ni albita.



Para **determinar su composición se prolonga el segmento Dp-(2) hasta llegar a la base del triángulo (An-Ab), y desde este punto se traza la perpendicular a la misma hasta interceptar la línea de líquidos en el diagrama binario auxiliar An-Ab** (y al estar éste rebatido, la línea mencionada queda por debajo). **Desde este punto se traza una línea paralela a An-Ab hasta cortar la curva de los sólidos, de allí se sube perpendicularmente hasta la base, y en ese punto se marca la composición del primer cristal de la solución sólida que se ha formado (plagioclasa del punto 2 = Plg₂).** El fundido en equilibrio con los

crisales está constituido por los tres componentes, por lo tanto su composición estará dentro del triángulo, y se utiliza su proyección sobre el diagrama binario para establecer cuál es el cristal de la solución sólida que está en equilibrio con él a una determinada temperatura. Los crisales que se van formando permanecen en contacto con la mezcla fundida, reaccionando con ella. Así:

$$(2) \quad L_2 = 4 - 3 (\text{líq}_2 + \text{crist. Dp} + \text{crist. Plg}_2) = 1 \text{ (T ó 1 composición)}$$

Como en este tipo de diagrama **no hay punto eutéctico triple** no sabemos **dónde terminará el proceso de cristalización o dónde comenzará el de una fusión** para una composición determinada y en equilibrio. Para ello utilizamos el **diagrama anexo** inferior de la solución sólida. Dibujamos **una paralela a la base An-Ab desde la intersección de la línea que da la composición del fundido (x_1) con la curva de sólidos del diagrama auxiliar hasta cortar la curva de líquidos** (esto es porque si el sistema está en equilibrio todo el líquido debe cristalizar). **De allí ascendemos perpendicularmente hasta An-Ab, este punto se une con el vértice Dp, dando una recta que corta a la línea cotéctica en (x_4). Este último punto es en donde existe una fase líquida = líq₄):**

$$(4) \quad L_4 = 4 - 3 (\text{líq}_4 + \text{crist. Dp} + \text{crist. Plg}_4) = 1 \text{ (T ó 1 composición)}$$

Una vez que se consume la última gota de fundido **quedan 2 fases sólidas** (no 3 fases, dado que no se trata de tres componentes independientes). Este punto se **ubica por debajo del plano del dibujo y exactamente bajo la composición del primer líquido (líq₀):**

$$(5) \quad L_5 = 4 - 2 (\text{crist. Dp} + \text{crist. Plg}_5) = 2 \text{ (T y 1 composición)}$$

Para obtener la composición de los crisales de la solución sólida en cualquier punto intermedio como el 3, se une dicho punto con el extremo del Dp, se baja hasta la base An-Ab y se repite el procedimiento explicado para los puntos (2) y (4).

Este diagrama no tiene $L = 0$, pues no hay E_3 y por lo tanto no existe un punto donde coexistan 4 fases.

Si el proceso fuese en **no equilibrio**, es decir, si los crisales formados se retiraran del contacto con el fundido, teóricamente el proceso podría terminar con una mezcla de crisales de Dp y el componente de la serie de soluciones sólidas de menor temperatura, en este caso Ab.

Para determinar la marcha de un **proceso de fusión en equilibrio**, se realiza la marcha de una cristalización y se invierten los pasos seguidos: **lo último que cristaliza es lo primero que funde**. Si la composición corresponde al punto (5) (por debajo del plano) con dos fases sólidas (Plg y Dp) comenzará el proceso de

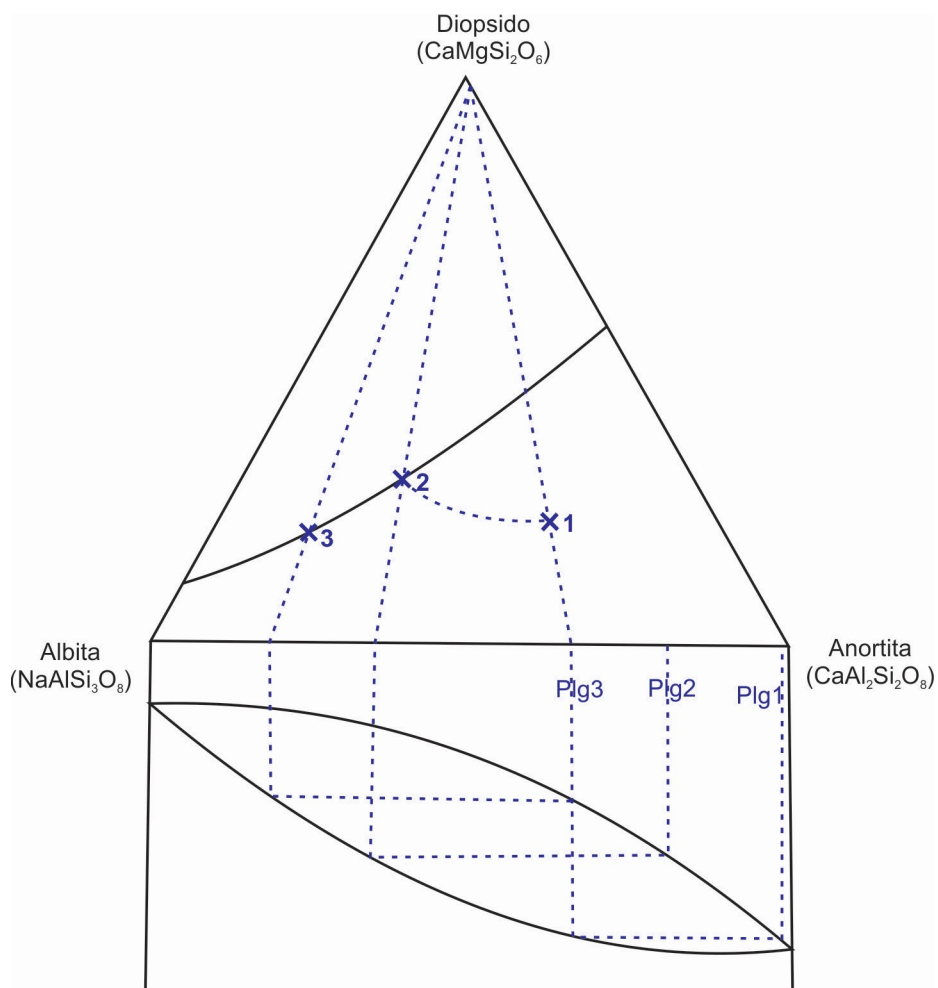
fusión en el punto (4), se desplazará por la curva cotéctica hasta (2), a medida que se va elevando la temperatura, fundiendo ambas fases sólidas (los cristales de Dp y los de la solución sólida, estos últimos, cada vez más ricos en el componente de mayor temperatura). En (2) funde el último cristal de la solución sólida, entre (2) y (1) van fundiendo los cristales remanentes de Dp, y en el punto (1) funde el último cristal de Dp, en el punto (0) el material está completamente fundido (este punto se ubica por encima del plano del dibujo, exactamente sobre la composición del primer sistema de dos fases sólidas situado en el punto (5)).

Caso 2

Graficaremos un proceso para una **composición dentro del plano cotéctico de la solución sólida**.

Dada una mezcla fundida de composición (1), por encima del plano del papel (punto 0), el número de grados de libertad será:

$$(0) \quad L_0 = 4 - 1 \text{ (líq}_0\text{)} = 3 \text{ (T y 2 términos de composición)}$$



Al tocar el plano del dibujo, por descenso de la temperatura, **comienza a cristalizar un componente de la solución sólida**, cuya composición se determina en el diagrama auxiliar, como se ha visto en el Caso 1. Para ello **se une el vértice Dp (no los vértices An o Ab porque son parte de la solución sólida) con el punto (x_1)**, se continua la línea con la misma pendiente, hasta cortar la base An-Ab. Se traza la perpendicular a esta última hasta interceptar la línea de líquidos del diagrama auxiliar, desde allí la paralela a An-Ab. En la intersección con la línea de sólidos se traza una perpendicular al eje composicional An-Ab, obteniéndose así la composición de los primeros cristales de la solución sólida (Plg₁).

$$(1) \quad L_1 = 4 - 2 (\text{líq}_1 \approx \text{líq}_0 + \text{cristales de Plg}_1) = 2 \text{ (T y 1 composición)}$$

Al continuar el descenso de temperatura, siguen formándose cristales de la solución sólida, cada vez más ricos en Na⁺ (que es el componente de menor PF de la solución sólida). En este caso **la trayectoria que sigue el fundido desde el punto (x_1), en dirección a la curva cotética no es una línea recta**, ya que si así fuera todos los sólidos formados a partir de la solución sólida tendrían igual composición y esto, como se ha visto en el diagrama binario correspondiente, no es así. En cada T hay un par ss-fundido de diferentes composiciones. Por esta razón **la trayectoria describe una curva que va de (x_1) a (x_2), y que refleja la composición que tienen los fundidos en el diagrama auxiliar**. Al llegar a (x_2) comienza a cristalizar Dp conjuntamente con la solución sólida (Plg₂), ambas fases en equilibrio con el fundido:

$$(2) \quad L_2 = 4 - 3 (\text{líq}_2 + \text{crist. Dp} + \text{crist. Plg}_2) = 1 \text{ (T ó 1 composición)}$$

La cristalización en equilibrio terminará en (3), punto que se determina sobre la línea cotética a partir de la composición del fundido inicial (líq₁), ya que éste se habrá transformado completamente en sólido (sólido final). De este modo también se puede determinar la **composición del fundido de menor T° posible**, que, como todas las composiciones de los fundidos, cae dentro del triángulo. Para ello **el punto obtenido sobre la línea An-Ab se une al vértice Dp y la línea así formada intercepta a la curva cotética, ese punto corresponde a la composición del fundido final**:

$$(3) \quad L_3 = 4 - 3 (\text{líq}_3 + \text{crist. Dp} + \text{crist. Plg}_3) = 1 \text{ (T ó 1 composición)}$$

Una vez que se consume el fundido, el proceso finaliza con **una mezcla de cristales de diópsido y plagioclasa, en la proporción del fundido inicial (líq₀)** y, exactamente, **debajo de este punto, por debajo del plano del papel**. Allí:

$$(4) \quad L_4 = 4 - 2 (\text{crist. Dp} + \text{crist. Plg}_4) = 2 \text{ (T y 1 composición)}$$

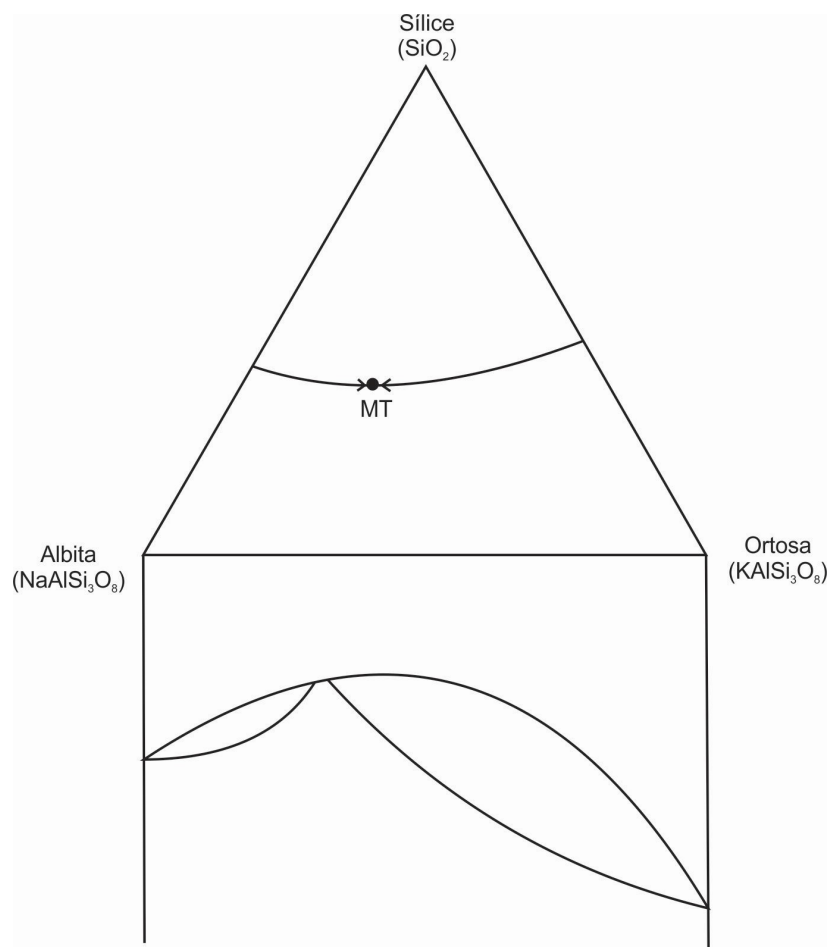
El proceso de **fusión en equilibrio** será exactamente el **inverso**, según fue detallado para el *Caso 1*.

3- Sistema de tres componentes en el que uno de los diagramas binarios está formado por un diagrama de dos componentes que dan soluciones sólidas con un mínimo térmico

El mínimo térmico (M.T.) indicado sobre la cotéctica divide a la línea cotéctica en dos porciones (derecha e izquierda del mismo), y esto se debe a que a ambos lados la temperatura aumenta hacia los lados del triángulo. Por ello marca el punto de menor temperatura del diagrama, entonces todas las cristalizaciones terminarán en las cercanías del M.T. y las fusiones comenzarán también en esa zona.

No hay ningún punto con $L = 0$, ya que no existe ningún punto en donde puedan coexistir 4 fases.

En las clases teóricas se estudiará el comportamiento de este sistema (“granito”) sometido a altas presiones.



Bibliografía

* Cox, K.J., Bell, J.D. and Pankhurst, R.J. The interpretation of Igneous Rocks. London, 1978.

* Mason, B. (1960). "Principios de Geoquímica". Ed. Omega, Barcelona.

* Krauskopf, K. Introduction to Geochemistry. Ed. Custom, New York, 2003.

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 10

Termodinámica

La Termodinámica es la parte de la Fisicoquímica que estudia el intercambio energético, expresado como calor, que se produce en las reacciones químicas o en los procesos físicos.

En las ecuaciones termodinámicas se incluye el **estado de la materia de productos y reactivos**: sólido, líquido o gaseoso; si las especies al estado sólido pueden cristalizar en más de un sistema cristalino, o son amorfas, este hecho también debe especificarse, pues los contenidos energéticos serán diferentes, por ejemplo: $S_{\text{rómico}} - S_{\text{monoclínico}}$ (el $S_{\text{rómico}}$ tendrá un $\Delta H = 0$ y $\Delta F = 0$, no así el monoclínico); SiO_2 como ópalo, tridimita, cristobalita, etc. También debe especificarse la temperatura a la cual se realiza la reacción. Las tablas de valores termodinámicos los dan para $T = 298K$ ó $25^\circ C$.

La Termodinámica consta de **tres principios**, de los cuales, en los trabajos prácticos, se verán los dos primeros.

Termodinámica I se referirá a la aplicación del primer principio conocido como **“Principio de la conservación de la energía”**, que expresa que:

“En todo sistema cerrado y sus inmediaciones la cantidad de energía permanece constante”.

(Recordemos que un sistema cerrado y sus inmediaciones conforman un universo)

La energía puede cambiar de una forma a otra, por ejemplo energía química a energía calórica; energía potencial a energía cinética; energía calórica a energía mecánica, etc., **pero el total de energía debe permanecer constante**, es decir, **no se puede crear ni destruir energía**.

De la aplicación de estos principios surgen los llamados **“parámetros termodinámicos”**, éstos miden en general los **cambios energéticos** y se expresan como diferencias (Δ) de energía **entre dos estados distintos del sistema** estudiado. El primer principio involucra dos de estos parámetros: la **energía interna (E o U)**, que es el contenido **de energía total del sistema**, esto es, la energía cinética más potencial de los componentes principales del sistema: átomos, moléculas, partículas subatómicas. Está representada por la traslación de átomos y moléculas, por la rotación de las moléculas y vibración de los átomos (dentro de E no está incluida la energía cinética del movimiento de todo el sistema en conjunto), y la **entalpía (H)**, que es el **contenido calórico del sistema**.

Como se ha dicho se miden los cambios que sufren estos parámetros entre dos estados distintos del sistema y así se habla de ΔE (o ΔU) y ΔH , para **cambios finitos** y cuando la diferencia entre un estado y otro se hace tan mínima que puede ser considerada como **sucesivos estados de equilibrio** se utiliza la **notación diferencial** y se habla de dE (o dU) y dH .

Los parámetros termodinámicos son “**funciones de estado**” del sistema o sea que **dependen solamente del estado inicial y final** del mismo y son independientes de como se hayan alcanzado tales estados, lo que permite manejar las ecuaciones termoquímicas como si fueran ecuaciones algebraicas. Los parámetros termodinámicos son, además, **propiedades extensivas** o sea **depende de la cantidad** de masa involucrada y en general se expresan en unidades calóricas por mol (Kcal/mol; cal/mol) aunque también la masa puede expresarse en gramos.

Además deben especificarse las **condiciones** bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones, por ejemplo:

a **T = cte** se trata de una reacción **isotérmica**.

a **P = cte** se trata de una reacción **isobárica**.

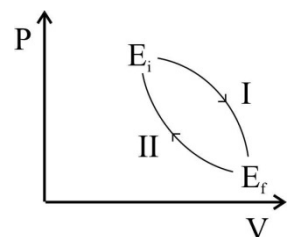
a **V = cte** se trata de una reacción **isocórica**.

sin intercambio calórico, reacción **adiabática**.

Energía interna y entalpía

E_i = energía interna del sistema en el estado inicial.

E_f = energía interna del sistema en el estado final.



La **variación de energía interna** entre ambos estados estará dada por:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

independientemente del cambio seguido al pasar del estado inicial al final.

En una transformación en la que un sistema pasa de un estado a otro puede **realizar trabajo (w)**, disminuyendo su energía en la proporción del trabajo realizado (no pierde energía, sino que ésta se transforma en trabajo, que es otra forma de energía) y absorbe calor (Q), así:

$$\Delta E = Q - w \quad (1)$$

si el proceso se realiza en forma **infinitamente lenta**, de manera tal que el sistema se encuentre **siempre en equilibrio de P y T con el exterior**, ésta será una **transformación termodinámicamente reversible** y

$$dE = \delta Q - \delta w$$

la diferencia en los símbolos de diferencial se debe a que para E, que depende sólo del estado final e inicial, será una diferencial total, en tanto que los valores de Q y w dependerán del camino y el símbolo significa diferencial parcial.

Como se ha dicho más arriba es importante definir en qué condiciones se opera el cambio. Así, si la transformación es **isotérmica** (T constante):

$$Q = w \text{ y } \Delta E = 0$$

Es decir, **la energía interna del sistema no sufre ningún cambio** por lo que **toda la energía entregada al mismo se transforma en trabajo**.

Si la transformación es **adiabática**, no habrá intercambio calórico (pero sí puede haber cambio de T), por lo tanto:

$$Q = 0 \text{ y } \Delta E = -w$$

Si la transformación se realiza de modo tal que el volumen no cambie, entonces será una transformación **isocórica**, de modo que siendo $\Delta E = Q - P\Delta V$ y:

$$\Delta V = 0 \text{ y } \Delta E = Q_v$$

De la ecuación (1) se puede despejar el calor Q, así:

$$Q = \Delta E + w$$

y si el trabajo es una expansión o una contracción a **P constante**, Q será:

$$Q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Reemplazando ΔE y ΔV :

$$Q_p = (E_f - E_i) + P(V_f - V_i)$$

Reagrupando:

$$Q_p = (E_f + PV_f) - (E_i + PV_i)$$

En los paréntesis quedan agrupados los términos correspondientes al estado final e inicial para E y V, siendo $P = \text{cte}$. Luego **cada paréntesis es una nueva función de estado**, denominada **entalpía o contenido calórico**, que se designa como **H**, y así:

$$Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

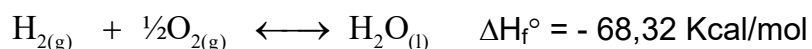
El estudio de estos **cambios calóricos en las reacciones químicas** es lo que se conoce como **Termoquímica** y se efectúa a **P constante**.

En una reacción química los contenidos calóricos de los productos son, en general, diferentes a los de los reactivos y así los cambios químicos estarán acompañados por cambios energéticos, que pueden manifestarse como calor. Cuando el sistema, al reaccionar químicamente, **libera calor** (los productos tienen menor contenido energético que los reactivos), la reacción es **exotérmica** y el ΔH de la misma será **negativo**. Estas reacciones son **espontáneas**, pues el sistema tiende a favorecer un contenido energético más bajo, para ser más estable.

Si es necesario **aportar energía** para que la reacción se produzca ésta será **endotérmica** y el ΔH **positivo**. Cuando la variación de entalpía tiene signo positivo pero pequeño en valor absoluto, la reacción puede producirse “espontáneamente” (sin intervención de un operador), tomando energía de las inmediaciones del sistema. Así, **el signo de ΔH no es totalmente definitorio de la espontaneidad o no de una reacción**. El valor numérico de ΔH , sin ser concluyente, de alguna manera habla de la cinética de la reacción química: ΔH (-) grandes implican reacciones espontáneas rápidas; ΔH (-) pequeños reacciones espontáneas lentas.

El cambio de entalpía en una reacción química se denomina en general “calor de reacción” y representa para cualquier sustancia en un estado físico definido, la diferencia de contenido calórico entre productos y reactivos a P constante y a una T definida.

En consecuencia se considera como “**calor de formación**” (ΔH_f°) al calor puesto en juego **cuando se forma un compuesto a partir de sus elementos constituyentes, en estado normal o estándar** (forma estable de una sustancia a 25°C y 1 atm de presión). Se lo denomina entonces “entalpía de formación”. Por ejemplo:



Los valores de los **contenidos calóricos para los elementos en sus estados estándar** se consideran, por convención, iguales a **cero** (dado que no se requiere ninguna energía para producirlos a partir de sí mismos, en las mismas condiciones de P y T).

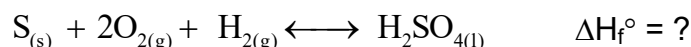
Se habla de “**calor de combustión**”, para la combustión completa de un mol de sustancia; “**calor de hidratación**”, para la hidratación de un mol de compuesto, etc.

Ley de Hess

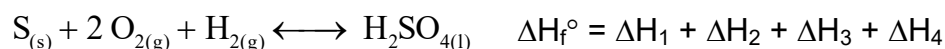
En 1840 G.H. Hess determinó que **el cambio de entalpía de una reacción es el mismo, suceda éste en una o en varias etapas**. Esto concuerda con el hecho de que ΔH es una función de estado, depende sólo de los estados inicial y final del sistema, por lo tanto:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

En el caso de que estos calores de reacción no puedan medirse directamente, como en una reacción muy exotérmica, cuyo $\Delta H_{\text{reacción}}$ (-) fuera tan grande que pudiera ser explosiva, se pueden utilizar **etapas intermedias** con valores conocidos de ΔH o al menos, fácilmente medibles. Por ejemplo: ΔH_f° del H_2SO_4 , a partir de la combustión de $\text{S}_{(\text{s})}$ a $\text{SO}_{2(\text{g})}$, oxidación de éste a SO_3 (con Pt como catalizador) e hidratación del SO_3 .



Esta es la ecuación de la cual se desea conocer su contenido calórico y se sabe que:



$$\Delta H_f^\circ = (-70,96 \text{ Kcal/mol}) + (-23,49 \text{ Kcal/mol}) + (-31,14 \text{ Kcal/mol}) + (-68,32 \text{ Kcal/mol})$$

$$\Delta H_f^\circ = -193,91 \text{ Kcal/mol}$$

Si fuera necesario **las ecuaciones pueden invertirse, cambiando los signo de sus ΔH , o multiplicarse** por coeficientes adecuados, en cuyo caso **el ΔH correspondiente se multiplicará por el mismo coeficiente**.

Capacidad calorífica y calor específico

La **capacidad calorífica (C)** a **P constante** se denomina C_p y es la **“cantidad de calor necesario para elevar en un grado (K o °C) la temperatura de una determinada cantidad de sustancia”** Es una **propiedad extensiva** y las unidades son $J/°C$.

Asimismo el **calor específico (c)** es **“la cantidad de calor necesario para elevar en un grado la temperatura de un gramo de sustancia”** Es una **propiedad intensiva** y las unidades son $J/g°C$. Así, la **caloría (cal)** está definida como **“la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua, entre 14,5°C y 15,5°C”**.

La relación entre la capacidad calorífica y el calor específico está dado por:

$$C = m c$$

Para obtener el calor específico a partir de la capacidad calorífica se multiplica ésta por el peso molecular de la sustancia en cuestión.

$$C_p = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad \text{pero a } P = \text{cte} \quad Q = Q_p = \Delta H$$

$$\text{por lo tanto: } C_p = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \quad \text{ó} \quad C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T_p} \quad \text{ó} \quad C_p = \frac{dH}{dT_p}$$

De aquí se obtiene otro modo de calcular ΔH , cuando se conoce C_p :

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \quad \text{ó} \quad d(\Delta H) = C_p \cdot dT$$

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

Para poder integrar es necesario conocer como varía C_p en función de la temperatura. Pueden existir tres casos:

a) $C_p = \text{cte}$ entre T_1 y T_2 . En este caso la integral será directa:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

b) C_p **varía** en forma tal que se puede tomar un **valor medio C_p** , entre T_1 y T_2 :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

c) C_p **varía con la temperatura** según una **serie numérica**:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

donde a, b y c son coeficientes numéricos característicos de cada reacción o sustancias; generalmente disminuyen muy rápidamente su valor, con lo que no es necesario considerar más términos de la serie).

Integrando:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = a (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

Segundo Principio

El **segundo principio** de la Termodinámica permite ***predecir con certeza si una reacción se producirá o no.***

Se enuncia del siguiente modo:

“Todos los procesos espontáneos que se producen sin interferencias externas son irreversibles”.

Otra forma de enunciar el segundo principio es la siguiente:

“El calor no puede transformarse en una cantidad equivalente de trabajo sin producir cambios en alguna parte del sistema”.

Lo que también indica que **toda reacción espontánea sea irreversible.**

De este segundo principio surgen dos nuevos parámetros termodinámicos:

S, que se denomina **entropía**, y **F** (o **G**), que se denomina **energía libre**. Ambos son funciones de estado y propiedades extensivas del sistema.

Entropía

La entropía, **S**, mide el **grado de orden del sistema** y es el **único parámetro termodinámico que tiene un cero real**; éste estará donde **el orden sea perfecto**, o sea, para el cristal perfecto **en el cero absoluto** (0 Kelvin ó - 273°C), **la entropía es cero** ($S = 0$).

En las tablas se hallan valores para **S°** (no ΔS) a 25° C ó 298K.

Para una transformación infinitesimal:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

siendo δQ el calor absorbido a la temperatura **T**, en un **proceso reversible**.

Para un proceso finito:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\delta Q / T) = \int_{T_1}^{T_2} C (dT / T) = C \ln T_2 / T_1$$

$$\text{Porque } (C = Q / (T_2 - T_1)) \Rightarrow Q = C \Delta T$$

ΔS se mide en cal/K mol.

Si se trata de un **proceso adiabático**, donde no hay intercambio calórico y por lo tanto $\delta Q = 0$, **ΔS es igual a cero**; es una transformación **isoentrópica**.

Para un **proceso espontáneo e isotérmico** (T cte), **la cantidad de calor que absorbe el sistema es menor que el producto $[T \times \Delta S]$** , siendo ΔS el aumento de entropía del **universo**.

Entonces:

“Todo proceso espontáneo se produce con incremento de la entropía del universo”

(no necesariamente con un incremento de la entropía del sistema o del entorno, si uno incrementa su entropía el otro la disminuirá).

$$T \delta S \geq \delta Q \quad \text{o} \quad T \Delta S \geq Q$$

Así: **> proceso irreversible.**

= proceso reversible.

Para una transformación en la que se conocen los **S° de productos y reactivos**, se puede obtener su variación, según:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum \Delta S^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{reactivos}}$$

Energía libre: F o G (energía de Gibbs)

Se define como:

$$F = H - T \cdot \Delta S$$

pero como lo que en realidad se mide son los **cambios de energía libre**, ésta será:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

o sea que **la energía libre F es la cantidad de energía de la que dispone el sistema**, puesto que **es la diferencia entre el contenido calórico (ΔH) y el grado de orden del sistema a una temperatura definida**, o sea que **el producto [$T \times \Delta S$] representa la energía ligada al sistema, a esa temperatura, y de la que no se puede disponer**. Dicho de otro modo es el **trabajo neto** que se puede obtener del sistema a presión y temperatura constantes, en condiciones reversibles.

El **signo de ΔF define sin lugar a dudas si una reacción se produce espontáneamente o no**, pero no dice nada sobre su cinética. Un inconveniente, desde el punto de vista geológico es que no se dispone de suficientes valores de ΔF para minerales. La interpretación respecto del signo de ΔF es la siguiente:

ΔF (-) significa que la reacción es **espontánea**.

ΔF (+) significa que la reacción es **no es espontánea**.

$\Delta F = 0$ significa que la reacción está **en equilibrio**.

Por lo tanto es posible calcular los valores de las **temperaturas en el equilibrio**, del siguiente modo:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Dado que **F**, como todos los parámetros termodinámicos, es una **función de estado**, conociendo los **ΔF de productos y reactivos** se podrá calcular el **ΔF de una reacción**. Así:

$$\sum \Delta F_{\text{reacción}} = \sum \Delta F_{\text{productos}} - \sum \Delta F_{\text{reactivos}}$$

en Kcal/mol

Conociendo los ΔH y S o ΔS de la reacción es posible obtener ΔF a partir de la ecuación que la define.

$$\Delta F_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{reacción}} - T \Delta S_{\text{reacción}}$$

siendo:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactivos}}$$

y

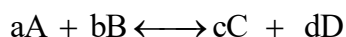
$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum \Delta S_{\text{productos}} - \sum \Delta S_{\text{reactivos}}$$

Relación entre ΔF y la K_e

Esta relación se establece a través de una ecuación conocida como “isoterma de reacción”, que expresa que:

$$\Delta F = - RT \ln K_e + RT \ln L$$

siendo L un cociente de reacción igual al involucrado en K_e , pero fuera del equilibrio; así para la reacción:



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

y

$$L = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{fuera del equilibrio}$$

Además para R en unidades calóricas ($1,987 \times 10^{-3}$ Kcal/°K mol), T en °K y 2,303 (conversión de ln en log), que son constantes se puede obtener un valor constante que las reemplaza. Así: $R \cdot T \cdot 2,303 = 1,364 \log$, por lo tanto:

$$\Delta F = - 1,364 \log K_e + 1,364 \log L$$

Si L es igual a 1 (gases a $p = 1$ atm; soluciones de concentración 1M o sólidos puros), $\log L = 0$ y

$$\Delta F = - 1,364 \log K_e$$

Ejemplo: para la reacción metasomática en calizas intruidas por un cuerpo ígneo ácido, calcular:

a) ΔF a 25 °C.

b) el valor de la K_e .

c) La T en el equilibrio.

(Los valores utilizados están tabulados a 25 °C)

		$\text{CaCO}_{3(\text{cal})}$	$+$	$\text{SiO}_{2(\text{Qz})}$	\longleftrightarrow	$\text{CaSiO}_{3(\text{wo})}$	$+$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$
ΔH°	en Kcal/mol	-288,3		-217,6		- 390,6		-94,05
S°	en cal/°K mol	22,2		10,0		19,6		51,08

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactivos}}$$

o sea:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = [(-390,6) + (-94,05)] - [(-288,3) + (-217,6)] \text{ Kcal/mol} = 21,25 \text{ Kcal/mol}$$

El signo de ΔH indica que la reacción no es espontánea a 25°C.

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum \Delta S_{\text{productos}} - \sum \Delta S_{\text{reactivos}}$$

o sea:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = [(19,6 + 51,08) - (22,2 + 10,0)] \text{ cal/°K mol} = 38,48 \text{ cal/°K mol}$$

E insertando los valores obtenidos en la ecuación (1), el valor de la energía libre será:

$$\Delta F = 21,25 \text{ Kcal/mol} - 298 \text{ }^{\circ}\text{K} \cdot 38,48 \times 10^{-3} \text{ Kcal/}^{\circ}\text{K mol} = 9,78 \text{ kcal/mol}$$

Este resultado confirma que la reacción no se produce a esa temperatura.

b)

$$\Delta F = - 1,364 \log K_e$$

luego

$$K_e = \text{anti log} \frac{\Delta F}{-1,364} = 6,76 \cdot 10^{-8}$$

Este valor de K_e confirma que la reacción está desplazada hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de reactivos, dado que el resultado es menor a 1.

c) En el equilibrio $\Delta F = 0$ y así:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

por lo tanto

$$T = \frac{21,25}{38,48 \cdot 10^{-8}} = 552,2 \text{ K} \approx 279^{\circ}\text{C}$$

Bibliografía

*Brown, Theodore L.; Le May, jr., H. Eugene; Murphy, Catherine J.. **Química: La ciencia central**. México, MX: Pearson Educación, 2009.

* Chang, Raymond. **Química**. México, MX: McGraw-Hill, 2007.

* Mortimer, Charles E.. **Química**. México, MX: Grupo Editorial Iberoamérica, 1983.

* Whitten, Kenneth W.; Gailey, Kenneth W.; Davis, Raymond E. **Química general**. México, ES: McGraw-Hill Interamericana, 1992.

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 11

Electroquímica

La Electroquímica es aquella parte de la Química que estudia las reacciones en las que hay **transferencia de electrones** y, por ende, **producción de corriente eléctrica**. Son las reacciones conocidas como de óxido-reducción o “rédox”.

En este tipo de reacciones siempre existe un agente o reactivo que es “**reductor**”, o sea, capaz de **ceder electrones oxidándose**, y un agente o reactivo “**oxidante**”, que puede **captar esos electrones reduciéndose**.

Reductor: se oxida $(\text{Red}_1 \leftrightarrow \text{Ox}_1 + n e^-)$

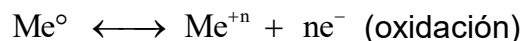
Oxidante: se reduce $(\text{Ox}_2 + n e^- \leftrightarrow \text{Red}_2)$
 $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

En estas reacciones juegan dos factores:

a) la **tensión de disolución** o **presión electrolítica: P**

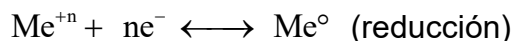
b) la **presión osmótica: p**

Por ejemplo: dado un metal en contacto con una disolución de sus iones puede ocurrir que **P > p**, en ese caso el **metal (Me°)** **tiende a pasar a la solución oxidándose** (aumenta la carga positiva), o sea:



Aquí **el electrodo queda cargado negativamente**, y la solución queda con la carga positiva que le aporta el catión.

En el caso contrario, cuando **p > P**, **el metal en solución tendrá tendencia a depositarse en la barra metálica, captando electrones y reduciéndose** (se produce una disminución de la carga positiva) y **el electrodo quedará cargado positivamente**, o sea:



La **diferencia entre P y p** será el **potencial** entre el electrodo y la solución, es decir, una **diferencia de potencial (ΔE)**:

$$P - p = \Delta E$$

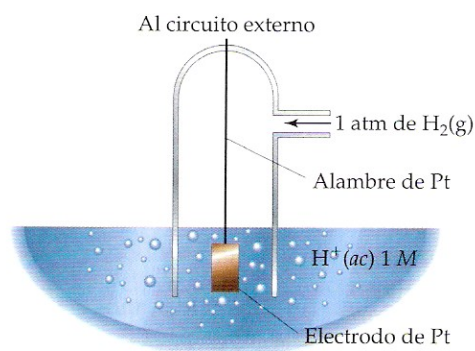
Se dan tres posibilidades:

1- P > p: son los elementos alcalinos, alcalino-térreos; Zn; Cd; Pb; Fe; etc.

2- p > P: metales nobles (Au; Ir; Pt; Rh); Ag; Cu; Hg.

3- P = p: es un caso hipotético, donde no habría producción de corriente eléctrica.

Esta diferencia de potencial **no se puede medir en forma absoluta**, por lo que la medida se realiza con respecto a un **electrodo de referencia**, que se considera igual a cero (0). Este electrodo de referencia es el **electrodo normal de hidrógeno**. Al ser el H_2 un gas, necesita un conductor metálico, para esto se usa el Pt, que es un metal inerte. El conductor de Pt y el gas H_2 deben estar contenidos en un recipiente de vidrio, la forma más común es la “campana de Hildebrand”, este tubo tiene una entrada para el H_2 gaseoso y su fondo es una placa perforada o de vidrio poroso que permite el contacto del electrodo con la solución en la cual se sumerge. Ésta debe tener $[H^+] = 1M$, o más correctamente, tener actividad unitaria.



Para una presión de hidrógeno de una atmósfera y actividad de protones unitaria, el potencial de reducción del par H^+/H_2 será igual a cero voltios.

Esto es: $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ y $a_{H^+} = 1$, entonces

$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

Contrastando este electrodo (o hemipila) con cualquier otro, o lo que es lo mismo, armando una pila en la cual uno de los electrodos es el electrodo normal de H_2 , el voltaje que indique el voltímetro intercalado en el circuito, será el de la otra hemipila.

Por ejemplo: si se contrasta el electrodo normal de H_2 con otro constituido por una barra de Cu^0 en contacto con una solución de sus iones de actividad unitaria ($a_{Cu^{++}} = 1 M$), se observa que el voltímetro indica 0,34 voltios, o sea que:



En Geoquímica se usan los **potenciales de reducción**. En el caso de consultar una tabla de potenciales de oxidación, el valor absoluto será el mismo, pero el signo el inverso al dado.

Si el potencial de reducción de una determinada reacción es positivo, significa que la misma es espontánea frente al H_2 (que en ese caso se oxidará).

Otro ejemplo: dada una barra de Zn^0 en contacto con iones Zn^{++} en solución, cuya

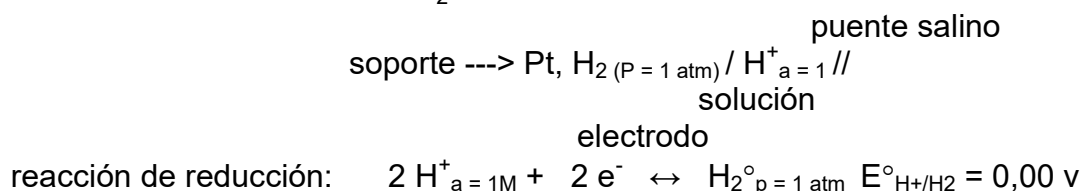
actividad es 1, el voltímetro indicará - 0,76 v.



Al ser negativo el potencial significa que la reacción espontánea del Zn frente al H₂ es la oxidación y no la reducción (en este caso el H⁺ se reduce).

Esquema de una hemipila o electrodo

Para el electrodo normal de H₂ será:

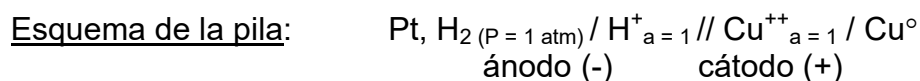
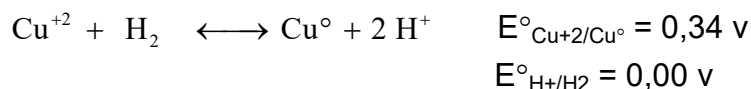


Para el Cu y el Zn, vistos más arriba, las hemipilas serán:



Pilas

Una pila está constituida por **dos electrodos o hemipilas conectadas entre sí por un circuito externo**, en el que se intercala un voltímetro, y las soluciones correspondientes se ponen en contacto mediante un puente salino. En uno de esos electrodos será donde se produzca la **reducción (cátodo, electrodo positivo)**, que en el esquema se representará a la derecha, y en el otro se tendrá lugar la **oxidación (ánodo, electrodo negativo)**, éste se escribirá a la izquierda. Así, para la pila conformada por un electrodo normal de H₂ y uno normal de Cu[°] (a_{Cu⁺⁺} = 1 M), la reacción espontánea es la de reducción del Cu⁺⁺, por lo tanto el electrodo de Cu será el cátodo y el de H₂, el ánodo.

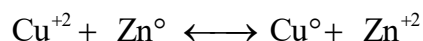


El **potencial de la pila** será:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

En este caso: $E^{\circ}_{\text{pila}} = 0,34 \text{ v} - 0,00 \text{ v} = 0,34 \text{ v}$

Combinando el electrodo normal de Cu con el electrodo normal de Zn se obtiene la **pila de Daniell**. Utilizando los valores de los potenciales normales respectivos, ya vistos, y determinando cuál es el cátodo y cuál el ánodo, se puede calcular el potencial de esta pila. Así:



Esquema de la pila: $\text{Zn}^{\circ} / \text{Zn}^{+2}_{a=1\text{M}} // \text{Cu}^{+2}_{a=1\text{M}} / \text{Cu}^{\circ}$
ánodo (-) cátodo (+)

y $E^{\circ}_{\text{pila}} = 0,34 \text{ v} - (-0,76 \text{ v}) = 1,10 \text{ v}$

Ecuación de Nerst

En una reacción de óxido-reducción, o rédox, **el trabajo se manifiesta como producción de corriente eléctrica**. Recordando que el trabajo producido es función de la energía libre (ΔF) del sistema y que la relación entre ésta y la constante de equilibrio (K_e) de una reacción química está dada por la isoterma de reacción, se tiene que:

$$(1) \quad \Delta F = - R T \ln K_e + R T \ln L$$

siendo L un cociente de reacción (ver Termodinámica II)

En el caso del **trabajo eléctrico** ΔF estará dado por:

$$(2) \quad \Delta F = - n \mathfrak{F} E$$

Donde:

- **n** es el **número de electrones** puestos en juego en la reacción rédox.
- **\mathfrak{F}** es la **constante de Faraday** o Faradio = 96 500 coulombios, que es la **cantidad de electricidad necesaria para depositar o disolver un equivalente electroquímico de sustancia**.
- **E** es el **potencial eléctrico**.

Si en las ecuaciones (1) y (2) los primeros miembros son iguales, los segundos

también lo son, luego:

$$\Delta F = - n \mathfrak{Z} E = - R T \ln K_e + R T \ln L$$

De aquí es posible despejar el potencial E:

$$E = \frac{- R T \ln K_e}{- n \mathfrak{Z} E} + \frac{R T \ln L}{- n \mathfrak{Z} E}$$

Para R en unidades eléctricas, T = 298 °K, \mathfrak{Z} = constante y 2,303 para convertir los logaritmos naturales (ln) en logaritmos decimales (log), será:

$$\frac{R T 2,303}{\mathfrak{Z}} = 0,059$$

Así:

$$E = \frac{0,059}{n} \log K_e - \frac{0,059}{n} \log L \quad (3)$$

El **primer término** es el **potencial normal de la pila**, o sea,

$$E^0 = \frac{0,059}{n} \log K_e \quad \text{reemplazando en (3)}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log L$$

Tipos de electrodos

De acuerdo con sus características existen tres tipos de electrodos:

1) Electrodos de primera especie: están constituidos por **un metal en contacto con una solución de sus iones**.

Representación del electrodo: $\text{Me}^0 / \text{Me}^{+n}_{(a=)} //$

Ecuación electroquímica: $\text{Me}^{+n} + n e^- \longleftrightarrow \text{Me}^0 \quad E^{\circ}_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} = y \text{ voltios}$

La ecuación de Nerst será:

$$E = E^{\circ}_{Me^{+n}/Me^{\circ}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Me^{\circ}]}{[Me^{+n}]}$$

como $[Me^{\circ}] = 1$ la ecuación quedará:

$$E = E^{\circ}_{Me^{+n}/Me^{\circ}} + \frac{0,059}{n} \log [Me^{+n}]$$

2) Electrodos de segunda especie: están constituidos por **un metal en contacto con una sal insoluble de ese metal, todo ello sumergido en un ácido o una disolución de una sal soluble, cuyo anión es común con el de la sal insoluble del metal**. Por ejemplo:

Metal: Ag°

Sal insoluble: $AgCl$

Ácido o disolución: HCl o KCl , de concentración conocida.

Representación del electrodo: $Ag^{\circ}/AgCl, HCl_{a=x}$ o $KCl_{a=x} //$

Ecuación electroquímica: $AgCl_{(s)} + 1 e^{-} \longleftrightarrow Cl^{-} + Ag^{\circ}$ $E^{\circ}_{AgCl/Ag^{\circ}} = 0,22 \text{ v}$

y la ecuación de Nerst será:

$$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag^{\circ}} - \frac{0,059}{1} \log [Cl^{-}]$$

Los factores $[Ag^{\circ}]$ y $[AgCl]$ son iguales a 1 pues ambos son sólidos puros, por lo tanto:

$$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag^{\circ}} - \frac{0,059}{1} \log [Cl^{-}]$$

y, generalizando, **para cualquier electrodo de 2^{da} especie**, será:

$$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag^{\circ}} - \frac{0,059}{n} \log [anión]$$

3) **Electrodo de 3^{ra} especie**: está constituido por **un metal inerte, por ejemplo Pt, en contacto con una solución que contiene una o varias especies iónicas en dos o más estados de oxidación**. Por ejemplo: $\text{Fe}^{+3}\text{-Fe}^{+2}$; $\text{Cu}^{+2}\text{-Cu}^{+1}$; $\text{Mn}^{+7}\text{-Mn}^{+5}$; $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+2}$, etc.

Representación del electrodo: $\text{Pt}^\circ / \text{Fe}^{+3}_{a=x}, \text{Fe}^{+2}_{a=y} //$

Ecuación electroquímica: $\text{Fe}^{+3} + 1 e^- \longleftrightarrow \text{Fe}^{+2}$ $E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77 \text{ v}$

Ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

y, generalizando, **para cualquier electrodo de 3^{ra} especie**:

$$E = E^\circ_{\text{Me}_{\text{red}}/\text{Me}_{\text{ox}}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Me}_{\text{red}}]}{[\text{Me}_{\text{ox}}]}$$

o, invirtiendo la fracción:

$$E = E^\circ_{\text{Me}_{\text{red}}/\text{Me}_{\text{ox}}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Me}_{\text{ox}}]}{[\text{Me}_{\text{red}}]}$$

Ecuación de Nerst para pilas

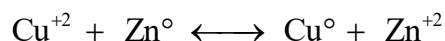
La combinación de dos electrodos conforma una pila. Como ya se ha visto, el potencial de una pila será:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

Nota: **para ambos**, cátodo y ánodo, **se usa el potencial de reducción**, independientemente de que la reacción sea de oxidación o de reducción, ya que el signo (-) efectuará automáticamente el cambio de signo del ánodo.

Pilas de óxido-reducción

El ejemplo más típico es la pila de Daniell, que ya se ha explicado para condiciones normales, o sea, con $[\text{Cu}^{+2}]$ y $[\text{Zn}^{+2}] = 1\text{M}$.



Se consideran siempre las ecuaciones de reducción:



y



Las ecuaciones para ánodo y cátodo serán:

$$E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^{\circ}} - \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{[\text{Zn}^{\circ}]}{[\text{Zn}^{+2}]} \right] = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^{\circ}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

$$E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{\circ}} - \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{[\text{Cu}^{\circ}]}{[\text{Cu}^{+2}]} \right] = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{\circ}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{+2}]$$

Combinando ambas, para la pila quedará:

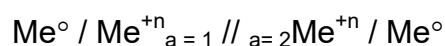
$$E_{\text{pila}} = (E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}) + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{+2}] - \frac{0,059}{2} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

$$E_{\text{pila}} = (E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}) + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Zn}^{+2}]} \right]$$

También se puede resolver cada hemipila, con sus respectivos valores de reducción, una vez calculados éstos se obtendrá el potencial de la pila efectuando la diferencia entre el valor del cátodo y el valor del ánodo.

Pilas de concentración

Están formadas por **un metal en contacto con una solución de sus iones que tiene distinta concentración en cada hemipila:**



El E° será el mismo para las dos hemipilas, pues es el potencial normal del electrodo utilizado. La $a = 2$ es mayor que la $a = 1$, o sea $[2] > [1]$. **La hemipila de mayor concentración se comporta como cátodo**, pues allí $p > P$, y la ecuación de Nerst para la pila será:

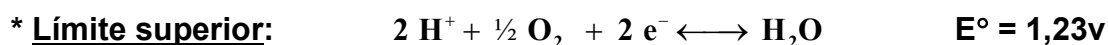
$$E_{pila} = (E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[2]}{[1]} = 0$$

Luego de un tiempo de funcionamiento $[2] = [1]$ y la pila deja de funcionar, pues $\log [2]/[1] = 1$ y el término se hace 0.

Potencial rédox en los medios naturales

Se lo denomina **Eh** y se establece usando un electrodo de tercera especie (electrodo de Pt), que se sumerge en el medio del cual se va a determinar el Eh (por ejemplo: agua de mar, de río, disolución de suelo, etc.), midiendo respecto de un electrodo de referencia (electrodo de vidrio o de calomel).

Los **límites naturales de Eh** están dados por:



Ecuación de Nerst:

$$Eh = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[H_2O]}{[H^+]^2 [O_2]^{1/2}}$$

siendo: $[H_2O] = 1$ y pO_2 en el aire = 0,20 atm

Al aparecer $[H^+]$ el valor será **dependiente del pH**, lo mismo ocurriría si apareciese $[OH^-]$. Así:

$$Eh = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \left[[H^+]^2 (pO_2)^{1/2} \right]$$

reordenando:

$$Eh = 1,23v - \frac{0,059}{2} \log (0,20)^{1/2} + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2$$

Entonces:

$$Eh = 1,22 \text{ v} - 0,059 \text{ pH}$$

sabiendo que: $-\log [H^+] = \text{pH}$ por lo tanto $\log [H^+] = -\text{pH}$

Esta ecuación señala que el límite superior, o sea el de los **medios oxidantes**, está dado por una recta con un valor de ordenada al origen igual a 1,21 v, y con una pendiente negativa que desciende 0,059 v por cada unidad de pH.

* **Límite inferior:** $2 H^+ + 2 e^- \longleftrightarrow H_2$ $E^\circ_{H^+/H_2} = 0,00 \text{ v}$ y $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$

Ecuación de Nerst:

$$Eh = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[H_2]}{[H^+]^2}$$

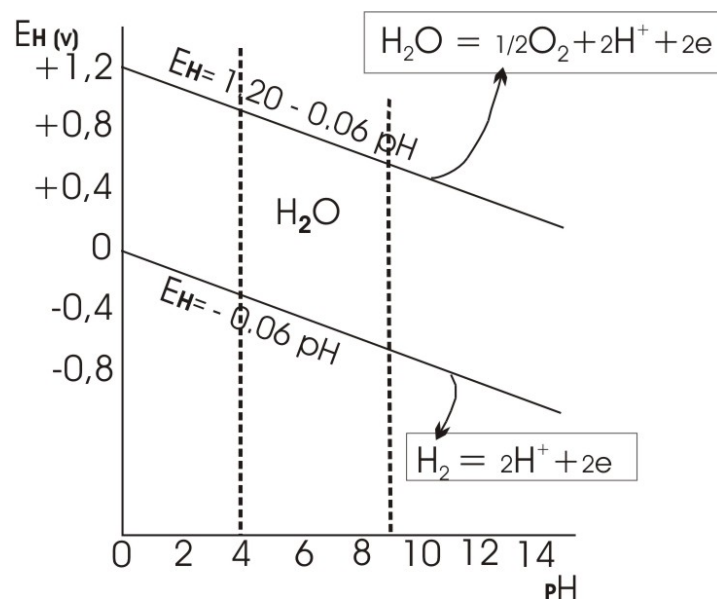
$$Eh = \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$Eh = -0,059 \text{ pH}$$

Esta ecuación indica que el límite inferior, es decir, el de los **medios reductores**, está dado por una recta paralela a la anterior, con ordenada al origen en 0,00 v y cuya pendiente es negativa y desciende en 0,059 v por cada unidad de pH.

Límites naturales de pH: en los medios naturales el pH varía entre 4 y 9.

Los medios naturales, entonces, se pueden visualizar en un **diagrama Eh – pH**:



Así, quedan definidos 4 campos:

Campo 1: medios oxidantes ácidos.

Campo 2: medios oxidantes básicos.

Campo 3: medios reductores básicos.

Campo 4: medios reductores ácidos.

Bibliografía

*Brown, Theodore L.; Le May, jr., H. Eugene; Murphy, Catherine J.. **Química: La ciencia central**. México, MX: Pearson Educación, 2009.

* Chang, Raymond. **Química**. México, MX: McGraw-Hill, 2007.

* Mortimer, Charles E.. **Química**. México, MX: Grupo Editorial Iberoamérica, 1983.

* Whitten, Kenneth W.; Gailey, Kenneth W.; Davis, Raymond E. **Química general**. México, ES: McGraw-Hill Interamericana, 1992.

Cátedra de Geoquímica - Trabajo Práctico N° 12

Geología Isotópica

Los átomos están constituidos por un núcleo masivo, rodeado de electrones que se mueven en órbitas con distintos niveles de energía. Las principales partículas componentes del núcleo (nucleones) son: el neutrón (n^0), sin carga eléctrica y el protón (p^+), con carga positiva, esta carga está compensada por los electrones orbitales, dando neutralidad eléctrica al conjunto.

El número de protones define al elemento químico y se conoce como Z (número atómico), la suma de protones más neutrones da el número másico A, y N será el número de neutrones presentes. Un elemento químico determinado está constituido con átomos que tienen el mismo número de protones (Z) y distinto número de neutrones (N), esto se refleja en una diferencia en peso, para átomos de un mismo elemento, que es lo que se conoce como *isótopo*.

El peso atómico de un elemento es la suma ponderada de los distintos isótopos que lo constituyen. Por ejemplo: el K está formado por ^{39}K (abundancia: 93,1%); ^{40}K (abundancia: 0,0119%) y ^{41}K (abundancia: 6,9%). El peso atómico del K será:

$$PA_K = (39 \times 0,931) + (40 \times 0,000119) + (41 \times 0,069) = 39,138$$

Los **isótopos** se dividen de acuerdo a su estabilidad nuclear en **inestables y estables**. El número total de los isótopos de los elementos ronda los 1700, de los cuales aproximadamente 300 son estables. El elemento con mayor número de isótopos es el Sn con diez; algunos elementos están constituidos por un único isótopo. En promedio, podemos decir que cada elemento está constituido por tres isótopos.

La estabilidad de la composición isotópica de los elementos era una premisa indiscutida, que se vio cuestionada al encontrarse variaciones. El descubrimiento de los procesos de decaimiento radiactivo vino a explicar las diferencias encontradas en la composición isotópica de aquellos elementos que tenían isótopos radiactivos o provenientes del decaimiento de un isótopo radiactivo, en su composición; o sea los casos en los que estaban involucrados padres e hijos radiogénicos. Para el caso de los isótopos estables, Urey en 1930 encontró diferencias en la composición isotópica de los elementos livianos en los que no había procesos de decaimiento que pudieran explicar las diferencias composicionales observadas.

Isótopos inestables

Se utilizan fundamentalmente en **Geocronología** (determinación de edades). Su inestabilidad se debe a la radiactividad, que es el ajuste espontáneo de núcleos

inestables, para dar núcleos estables.

Durante el proceso de decaimiento se desprende energía en forma de radiación y/o partículas.

La radiactividad es una propiedad exclusiva del núcleo, a partir del Bi ($Z = 83$), todos los elementos tienen isótopos radiactivos, aunque los hay también en elementos más livianos.

Los **tipos de decaimiento radiactivo** que se considerarán son:

γ : **radiación electromagnética**, de longitud de onda más corta que la de los rayos X, y por lo tanto de mayor energía.

β : equivalente a la **expulsión de un electrón nuclear**.

α : equivalente a la **expulsión de un núcleo de ${}^4_2\text{He}$** .

ϵ : **captura electrónica** (también llamada captura K), **captura de un electrón de las órbitas interiores por parte del núcleo**.

Los cambios que se producen en el núcleo de un elemento debido a los distintos tipos de decaimiento son los siguientes:

<u>Elemento</u>	<u>Tipo de decaimiento</u>	$N + Z = A$	<u>Z</u>
${}^A_Z\text{X}$	β	$(N - 1) + (Z + 1) = A$ c ^{te}	$Z + 1$
${}^A_Z\text{X}$	ϵ	$(N + 1) + (Z - 1) = A$ c ^{te}	$Z - 1$
${}^A_Z\text{X}$	α	$(N - 2) + (Z - 2) = A - 4$	$Z - 2$

En el caso β el **electrón nuclear** proviene de la reacción: $n^0 = p^+ + e^-$.

En el caso ϵ el **electrón orbital** (perteneciente a la capa K) es captado por un p^+ :
 $p^+ + e^- = n^0$

En el caso α se expulsa un núcleo de He, o sea **el elemento pierde 2 p^+ y 2 n^0** .

El decaimiento radiactivo es, desde el punto de vista de la cinética química, una **reacción de primer orden**, depende, pues, **del número de átomos radiactivos que decaen en la unidad de tiempo**, lo que queda expresado por:

$$\frac{dN}{dt} \propto N$$

Esto significa que la variación del número de átomos radiactivos en el tiempo es proporcional al número inicial de los mismos (N). Para convertirlo en una igualdad es necesario introducir una constante de proporcionalidad: λ , o constante del decaimiento radiactivo. Esta constante es característica de cada sistema considerado y está expresado en unidades de tiempo (segundos, minutos, horas, años) elevadas a la (-1), así:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

El **signo (-)** se debe a que **N va disminuyendo a medida que el tiempo transcurre.**

Reagrupando e integrando:

$$\int_{N_0}^N dN / N = \int_{t_0}^t -\lambda dt$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda (t - t_0)$$

siendo:

N₀ el número **inicial** de átomos radiactivos.

N el número de **átomos radiactivos que queda al cabo de un tiempo t.**

(t - t₀) el **tiempo total transcurrido.** Como **t₀ = 0**, entonces **(t - t₀) = t**

De allí:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda \cdot t}$$

$$N = N_0 e^{-\lambda \cdot t}$$

ó

$$N_0 = N e^{\lambda \cdot t}$$

Se define al **tiempo de vida media (t_{1/2})** como **el tiempo en el que un número inicial de átomos N₀ se reduce a la mitad (N₀ / 2).** Reemplazando en (1):

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda \cdot t_{1/2}} \quad \text{luego:} \quad \frac{N_0}{2N_0} = e^{-\lambda \cdot t_{1/2}} \quad \text{o sea} \quad \ln \frac{1}{2} = -\lambda \cdot t_{1/2}$$

y $\ln 2 = \lambda \cdot t_{1/2}$ por lo tanto:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Dado que $\ln 2$ es una **constante** universal y λ es **característico y constante** para cada sistema de decaimiento considerado, $\ln 2 / \lambda$, también lo será.

Se define D^* como el **número de hijos producidos a partir de un padre radiogénico, N_0** . Obviamente D^* será la **diferencia entre el número de átomos del elemento padre existentes al tiempo de cierre del sistema ($t = 0$), o sea N_0 , y el número de átomos padre remanentes al cabo de un tiempo t , es decir N** . Así:

$$D^* = N_0 - N$$

reemplazando N_0 por su valor en (2) será:

$$D^* = N e^{\lambda \cdot t} - N$$

ó

$$D^* = N (e^{\lambda \cdot t} - 1)$$

El **número total de átomos de igual especie que el hijo radiactivo**, denominado D , es igual a:

$$D = D_0 + D^*$$

Siendo D_0 los **isótopos del elemento hijo que no son producto del decaimiento radiactivo**. Reemplazando en esta última ecuación D^* por la ecuación anterior se arriba a la **ecuación general del decaimiento radiactivo**:

$$D = D_0 + N (e^{\lambda \cdot t} - 1)$$

De esta última ecuación se puede despejar el tiempo para poder calcularlo.

Condiciones para obtener t

- 1- El sistema no debe haber perdido ni ganado elemento padre y/o elemento hijo después de su formación (sistema cerrado).
- 2- D_0 (hijos de origen no radiogénico), debe poder calcularse con exactitud y $D^* \gg D_0$.
- 3- λ debe ser constante, por lo que se conoce, recién a temperaturas en el orden de los 6000 a 7000 °C habría alteraciones en el valor de la constante de decaimiento.
- 4- D y N deben poder medirse con exactitud y precisión relativamente altas.

Para realizar las mediciones se utiliza la espectrometría de masas, desarrollada en las clases teóricas.

Sistemas radimétricos

Existen numerosos sistemas radimétricos, muy utilizados actualmente para realizar **dataciones**. Algunos de ellos los estudiaremos en este Trabajo Práctico.

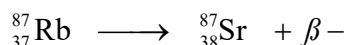
Sistema Rb-Sr

Es de suma utilidad porque **además de suministrar edades se aplica para extraer conclusiones petrológicas**.

El **Rb** es un elemento alcalino, vestigio, disperso, que no forma minerales propios; se encuentra en los minerales sustituyendo al K. El **Sr** es un elemento alcalino térreo, vestigio, disperso, que generalmente reemplaza al Ca.

Este método **no es aplicable a rocas ultrabásicas**, dado que su contenido en K es muy bajo y por ende su contenido de Rb es muy bajo.

El Rb tiene dos isótopos: ^{85}Rb , **no radiactivo**, cuya abundancia es del 72%, y ^{87}Rb , de abundancia 28%, que **decae a ^{87}Sr por decaimiento β , con una constante $\lambda = 1,42 \times 10^{-11}$ años $^{-1}$** .



El Sr está constituido por 4 isótopos, a saber: ^{84}Sr (0,5%); ^{86}Sr (10%); ^{87}Sr ($\approx 7\%$) y ^{88}Sr (82,5%). **El ^{87}Sr incrementa su contenido en el tiempo por el decaimiento del ^{87}Rb .**

Reemplazando en la ecuación de decaimiento radioactivo:

$$^{87}\text{Sr}_m = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1)$$

Siendo

$^{87}\text{Sr}_m$ = isótopo hijo medido (total).

$^{87}\text{Sr}_0$ = isótopo hijo inicial (no radigénico).

^{87}Rb = isótopo padre.

Para obtener datos más precisos la medición se efectúa respecto de la cantidad de ^{86}Sr presente en la muestra, así:

$$\frac{\left(^{87}\text{Sr}\right)_m}{^{86}\text{Sr}} = \frac{\left(^{87}\text{Sr}\right)_0}{^{86}\text{Sr}} + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$y = b + x \cdot m$$

Esta es la ecuación de una recta, siendo **b** la **ordenada al origen** y **m** la **pendiente** de la misma.

Como el valor de **b** ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$, ordenada al origen) **no puede ser medido por espectrometría de masas**, se plotean en papel milimetrado los valores de **x** e **y** que **sí son medidos en el espectrómetro**. Este valor es de suma utilidad porque permite **inferir la procedencia del material analizado**. Así si **b < 0,704** se asume un **origen profundo** (manto o rocas derivas de él), en tanto que si **b > 0,710**, el origen de la rocas es **cortical o producto de la asimilación de rocas corticales**. Por otro lado, conociendo el valor de la pendiente **m** es posible conocer la **edad de la roca**, del siguiente modo:

$$m = (e^{\lambda t} - 1)$$

De esta expresión puede despejarse el tiempo y así calcularlo.

Ambos valores, **b** y **m**, pueden ser obtenidos **estadísticamente** (Ver Trabajo Práctico).

La recta obtenida se denomina **isocrona** (igual tiempo), la **ordenada al origen** representa la relación $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ cuando **t = 0** (cierre del sistema). **A medida que pasa el tiempo la relación $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ decrece en tanto que se va incrementando la relación $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m$** , desplazando los puntos de la recta (hacia arriba y hacia la izquierda simultáneamente) y aumentando la pendiente.

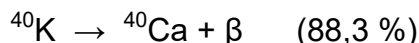
Si los puntos de la isocrona no están alineados en una recta, se la denomina **errorcrona**, esto se debe a **pérdidas o ganancias del isótopo padre y/o del isótopo hijo, posteriores a la cristalización** (por ejemplo metamorfismo, aguas circulantes, etc.).

Las determinaciones se pueden efectuar **sobre roca total** o **sobre concentrados de minerales**.

Dada la magnitud de la vida media de este sistema, es útil para **datar** desde **materiales precámbricos hasta pre-terciarios**.

Sistema K-Ar

El ^{40}K decae en un 89% en ^{40}Ca , por **decaimiento β** y un 11% a ^{40}Ar , por **captura electrónica (ϵ)**.



Cada uno de estos decaimientos tiene su propia constante y éstas, respectivamente, son: $\lambda_\beta = 4,962 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$ y $\lambda_\epsilon = 0,581 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$. La **suma** de las dos constantes da la constante total: $\lambda_t = 5,543 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$. Así:

$$D^*_{\text{Total}} = ^{40}\text{Ca} + ^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1)$$

donde $\lambda = \lambda_t$

El método K-Ca no se puede usar debido a que el ^{40}Ca es el isótopo más abundante del Ca y por lo tanto **no se cumple con la condición $D^* \gg D_0$** .

El Ar es un **gas noble**, y por lo tanto **el que se encuentra en la muestra se asume que provendrá únicamente del decaimiento radiactivo del ^{40}K** , o por eventual contaminación de Ar atmosférico (presencia de ^{36}Ar) siendo en la atmósfera el isótopo más abundante es el ^{40}Ar . Debido al doble decaimiento del K se debe introducir en la ecuación general del decaimiento la relación λ_c / λ_t , para tener la proporción de ^{40}K que decae en ^{40}Ar , y así, la ecuación general del decaimiento será:

$$\frac{(^{40}\text{Ar})_m}{(^{36}\text{Ar})} = \frac{(^{40}\text{Ar})_0}{(^{36}\text{Ar})} + \frac{^{40}\text{K}}{(^{36}\text{Ar})} \frac{\lambda_c}{\lambda_t} (e^{\lambda t} - 1)$$

El ^{36}Ar se utiliza para realizar la medida espectrométrica con mayor precisión.

La relación $(^{40}\text{Ar})/(^{36}\text{Ar})$ **se considera igual a cero** por lo explicado anteriormente.

Las unidades de ^{40}K y de ^{40}Ar deben estar expresadas en **moles del isótopo correspondiente (^{40}K ó ^{40}Ar)/ 1g de muestra problema**.

Hay que considerar que el K es un **elemento mayoritario** en las rocas y por ello su **resultado analítico estará dado en % K_2O o en % K** por lo cual habrá que **calcular su concentración**. Por otra parte el Ar, al ser un **gas**, tendrá expresado su resultado en **cm^3/g de muestra (en CNPT)** y asimismo **se calculará su concentración** en las unidades deseadas.

Este método **no es aplicable a rocas ultrabásicas** por las mismas razones que no lo es el método Rb-Sr.

De acuerdo al valor de su vida media se lo puede **aplicar en materiales cuyas edades correspondan a los comienzos de los tiempos geológicos hasta muestras de 5000 ó 6000 años**.

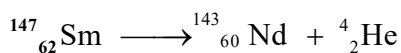
Puede ser utilizado en **rocas sedimentarias que tengan glauconita**, que es un **mineral autógeno**: $[\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4]$.

La desventaja del método es que **se ve muy afectado por procesos metamórficos** que hayan tenido lugar en el área, pues **el Ar difunde con el aumento de T**, aproximadamente a los 300°C . Algunos minerales son mejores retentores de Ar que otros. **En orden de mayor a menor grado de retención, éstos son: Hornblenda, Biotita, Muscovita, feldespato potásico, plagioclasas**. Los análisis pueden realizarse **sobre roca total o en minerales separados** de la roca.

Sistema Sm-Nd

Para datar **rocas ultrabásicas** se emplea el método Sm-Nd, dada la presencia de estos elementos en ese tipo de rocas.

El ^{147}Sm decae en ^{143}Nd por decaimiento α , según:



con una constante de decaimiento $\lambda = 6,54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$.

Debido a que el valor de su vida media ($t_{1/2}$) es de $1,06 \times 10^{11}$ años es adecuado para **rocas arcaicas únicamente**.

El isótopo de referencia es el ^{144}Nd y la ecuación general del decaimiento radiactivo para este método es:

$$\frac{\left(^{143}\text{Nd}\right)_m}{\left(^{144}\text{Nd}\right)} = \frac{\left(^{143}\text{Nd}\right)_0}{\left(^{144}\text{Nd}\right)} + \frac{\left(^{147}\text{Sm}\right)}{\left(^{144}\text{Nd}\right)} (e^{\lambda t} - 1)$$

Ambos son **elementos de las Tierras Raras** y están en **muy baja concentración**, pero como son **geoquímicamente inmóviles en rocas ígneas**, **no se ven afectados por el metamorfismo, la meteorización**, etc.

Método ^{14}C

Este es un método totalmente distinto a los anteriores, ya que **no se miden las relaciones padre-hijo sino la actividad remanente del ^{14}C** . Este isótopo radiactivo se origina **en la atmósfera** por bombardeo de neutrones (^1_0n) sobre el isótopo 14 del N, según:



Ese ^{14}C es radiactivo y decae nuevamente a ^{14}N con un $t_{1/2}$ de 5730 años.

La concentración de ^{14}C en la atmósfera es constante:

$$[^{14}\text{C}] = 16 \text{ desintegraciones/ minuto} \times \text{g de muestra}$$

Todos los organismos están en equilibrio con el ^{14}C atmosférico, mientras realicen sus procesos metabólicos. Al **morir, cesa el intercambio** que mantiene el contenido de ^{14}C constante en el organismo, por lo cual su concentración **comienza a decaer sin ser repuesto**. Así, en todo el material muerto de origen orgánico, **disminuirá la actividad de este isótopo**. ***Esta actividad remanente es una medida de la concentración del ^{14}C en el tiempo transcurrido a partir de su muerte.***

Recordando que:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Siendo **N** la **actividad actual de ^{14}C en la muestra**

N_0 la actividad de ^{14}C en la atmósfera = 16 des/min x g

Sabiendo que $t_{1/2} = 5730 \text{ años} = \frac{\ln 2}{\lambda} \longrightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{5730 \text{ años}}{\ln 2} = 8266 \text{ años}$

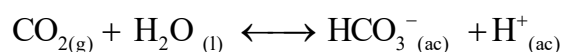
El método del ^{14}C ha probado ser utilísimo en la detección de una gama muy extensa de materiales: carbones vegetales o animales, maderas, turba, conchilla, huesos, papel, ropas, cabellos, hidrocarburos y suelos con contenido de materia orgánica. Prácticamente cualquier material que tenga C puede ser datado por este método. La edad máxima que puede datarse es de 70.000 años, dependiendo de la simetría del sistema de medición y de las condiciones bajo las cuales se realizan las medidas.

Isótopos estables

El comportamiento de los elementos químicos está dado por su estructura electrónica y que, por lo tanto, los núclidos de un mismo elemento tienen el mismo comportamiento. Las moléculas de una sustancia constituidas por distintos isótopos de un mismo elemento en una posición equivalente presentarán diferentes estados energéticos, y esto es debido a diferencias en la energía vibracional que es dependiente de la masa. Así, la frecuencia de vibración de la molécula es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa, de modo que las moléculas constituidas por isótopos livianos estarán en un estado vibracional más elevado que aquellas moléculas formadas por el isótopo pesado. Una consecuencia de esta relación es que los enlaces formados por isótopos livianos son más débiles, implicando que las moléculas de una sustancia constituidas por isótopos más ligeros sean más reactivas (se rompen con mayor facilidad que los del pesado). Según los estudios de Urey los procesos que afectan la composición isotópica en los elementos estables son del tipo **fraccionamiento (isotópico)**, es decir, la variación de su abundancia relativa entre las fases intervinientes.

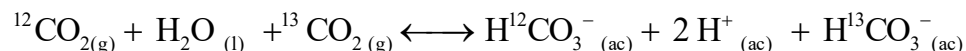
En el caso de los **elementos livianos** la diferencia en masa de los isótopos que los forman es porcentualmente alta. Un caso extremo es el ^1_1H y ^2_1D con un 100% de diferencia en masa, para $^{12}_6\text{C}$ - $^{13}_6\text{C}$ la diferencia es de casi 10%.

Un ejemplo ilustrativo de fraccionamiento lo puede dar la disolución del Dióxido de Carbono gaseoso en agua:



Tanto el ^{12}C como el ^{13}C pueden constituir tanto el Bicarbonato como al Dióxido de Carbono, pero será el **isótopo liviano** el que tendrá **preferencia por la fase gaseosa** y el **pesado, por la líquida**. Si además en el sistema hubiese una fase

sólida, el isótopo pesado tendría mayor preferencia por ésta que por la líquida. Tanto el Carbono del Dióxido como el del Bicarbonato pueden ser ^{13}C o ^{12}C alternativamente, de modo que podría tener:



De esta manera, en el ejemplo antes visto, podemos decir que la relación de isótopos estables de carbono será mayor en la fase líquida que en la gaseosa.

Condiciones para mostrar un fraccionamiento isotópico mensurable

Las condiciones que debe reunir un elemento normal (no radiactivo) para mostrar un fraccionamiento isotópico mensurable durante un proceso natural son:

- 1) El elemento debe ser abundante.
- 2) La diferencia porcentual en masa del par isotópico considerado debe ser apreciable.
- 3) La abundancia de los isótopos involucrados no puede ser inferior a décimas de %.
- 4) Es conveniente que el elemento presente distintos estados de oxidación (por ejemplo el S).
- 5) Es conveniente que el elemento tenga distintos tipos de unión química, desde iónica hasta covalente (por ejemplo C y S).
- 6) Se aplica en general a elementos con $Z < 16$.

Los elementos con los cuales se trabaja más frecuentemente, en orden de Z creciente, son: H, C, N, O, S, Cl.

Las diferencias en las energías vibracionales de partículas de masas diferentes se tornan menores a muy altas temperaturas, y la correspondiente separación de isótopos es, en consecuencia, menos pronunciada. Es por esto, que la magnitud del fraccionamiento isotópico depende de la temperatura.

La relación de isótopos de uno de los elementos livianos en un mineral, o la distribución de isótopos entre dos fases minerales que se han formado al mismo tiempo, es por ende una posible medida de temperaturas geológicas. Algunas distribuciones de isótopos han sido encontradas como características de un ambiente geológico en particular o de un proceso geológico determinado, de tal forma que las medidas de las relaciones isotópicas pueden dar las claves sobre las fuentes de minerales y fluidos. Por estas razones el estudio de los isótopos estables se ha transformado en una gran ayuda para muchas investigaciones geológicas.

Notaciones

La abundancia de un isótopo es un valor muy pequeño, por esta razón se expresa como la variación del isótopo menos abundante respecto del más abundante

$R = \frac{N'}{N}$, donde N' es el menos abundante y N el más abundante.

Por ejemplo para el oxígeno, el ^{16}O tiene una abundancia de 99,76%, mientras que el ^{18}O tiene una abundancia de 0,20%, de esta manera R es la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Generalmente esta relación de abundancias coincide con que el isótopo más pesado es el menos abundante por ejemplo en el caso del H ($^2\text{H}/^1\text{H}$), C ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), N ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) y S ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$).

En los isótopos de elementos livianos esta relación se expresa siempre en relación a un estándar de referencia y a esta notación se la conoce como notación delta (δ). Debido a que las variaciones son pequeñas se multiplica por 1000, como resultado el valor delta está expresado en por mil (‰). De esta manera los valores delta se definen como:

$$\delta = \frac{(R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}})}{R_{\text{estándar}}} 1000\text{‰}$$

Por ejemplo, para el oxígeno es:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{muestra}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{estándar}})}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{estándar}}} 1000\text{‰}$$

Para el carbono es:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{muestra}} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{estándar}})}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{estándar}}} 1000\text{‰}$$

Algunos de los materiales de referencia o estándar que son de uso mundial son:

- SMOW: Standart Mean Ocean Water ($\delta^{18}\text{O}$). Es la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ media estándar para el agua de mar.
- PDB: Pee Dee Belemnite ($\delta^{13}\text{C}$). Es la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ media estándar de un belemnite cretácico encontrado en la Formación Pee Dee, Carolina del Sur. Se lo usa como valor estándar para analizar carbonatos.

- CDT: Canyon Diablo Troilite ($\delta^{34}\text{S}$). Es la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ media estándar. Se la determinó en un meteorito.

Los valores δ se determinan en espectrómetros de masas especialmente diseñados usando gases preparados a partir de las muestras.

Cómo usar el valor de δ ?

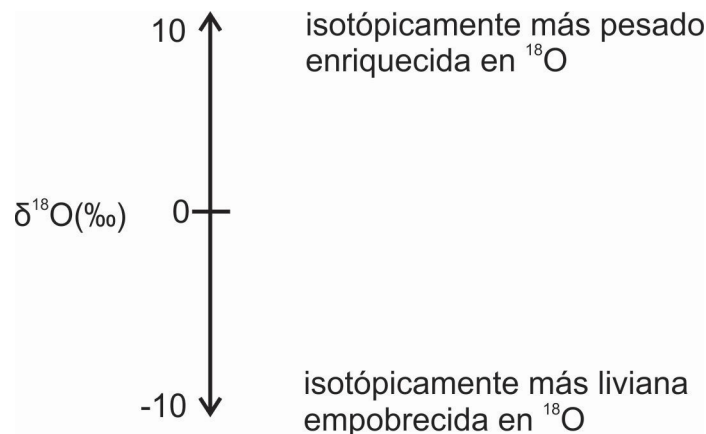
Consideremos un dato de $\delta^{18}\text{O}$ en agua donde como se expresó anteriormente

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{muestra}} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{estándar}} \right)}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{estándar}}} 1000\text{‰}$$

Si $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ tiene valores mayores a 0 (positivos) indica que la muestra está enriquecida en ^{18}O (el isótopo menos abundante) respecto de SMOW (que podemos considerar que es respecto del agua de mar).

Si $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ tiene valores inferiores a 0 (negativos) indica que la muestra está empobrecida en ^{18}O (el isótopo menos abundante) respecto de SMOW (que podemos considerar que es respecto del agua de mar).

Si $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ tiene valores próximos a 0 indica que la muestra es isotópicamente similar al estándar (agua de mar).



Considerando esto, si el agua del océano se acumula en un ambiente de laguna costera cerrada y luego se evapora, el vapor de agua estará empobrecido en ^{18}O . Posteriormente si ese vapor condensa y precipita en forma de lluvia que escurre por un río y se toma una muestra del río el valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ será negativo.

Por el contrario si tomo una muestra de agua en la laguna costera donde el agua parcialmente se evaporó y se enriqueció en ^{18}O , la muestra de agua de la laguna costera tendrá un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ positivo.

Coeficiente de partición α

También podemos definir al coeficiente de partición o factor de fraccionamiento isotópico (α) como:

$$\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B}$$

siendo R la relación de isótopo pesado/liviano en las fases A y B. Por ejemplo:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3} = \frac{R_{\text{H}_2\text{O}}}{R_{\text{CO}_3}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{CO}_3}}$$

Los factores de fraccionamiento suelen expresarse como ($10^3 \ln \alpha$), y esto es conveniente porque:

$$10^3 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B$$

La diferencia entre los valores δ de dos sustancias está definido como

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$

Entonces: $10^3 \ln \alpha_{A-B} \approx \Delta_{A-B}$, y por las propiedades de los logaritmos naturales ($\ln(1.003) \approx 0.003$), por lo tanto $10^3 \ln(1.00X) \approx X$. Esta aproximación es válida mientras el valor X sea menor de 10.

La variación de temperatura de los factores de fraccionamiento isotópico para reacciones específicas de intercambio usualmente se determina experimentalmente. Así se han construido gráficos de variación entre el coeficiente de partición y la temperatura (Figura 1), de modo tal que se puede predecir la temperatura de formación de, por ejemplo, un mineral calculando el coeficiente de partición.

En la Figura 1 se puede observar el coeficiente de fraccionamiento para el ^{18}O entre la calcita (cc) y el agua.

La relación que observamos en el gráfico, se resume en la siguiente ecuación:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{cc-H}_2\text{O}} = \left[2,78 \cdot (10^6 T^{-2}) \right] - 2,89$$

En donde la temperatura está expresada en Kelvin.

Finalmente, la relación entre α y δ , viene dada por:

$$\alpha_{AB} = R_A / R_B = (\delta^{18}\text{O}_A + 1000) / (\delta^{18}\text{O}_B + 1000)$$

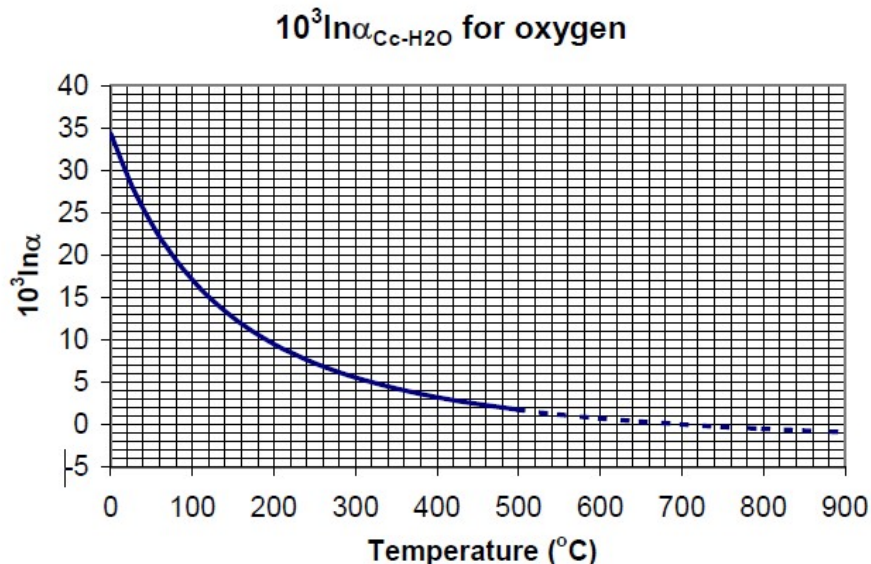


Figura 1. Fraccionamiento de isótopos de ^{18}O entre calcita y agua, en función de la Temperatura (Tomado de Dunnet *et al*, 2003)

Usos

Los isótopos estables tienen numerosos usos tanto en Geología y Geoquímica en las ramas de Geología del Cuaternario, Geología de Yacimientos e Hidrogeología, como en Paleontología en las ramas de Paleoclimatología.

En Geología del Cuaternario tienen un uso muy difundido en la determinación de paleotemperaturas, tanto globales como locales. Por ejemplo, se puede determinar la temperatura de formación de minerales, como también la temperatura del mar cuando se formó un organismo o cuando se depositó un estrato de carbonato. Asimismo se pueden combinar métodos de isótopos estables (^{18}O) con métodos de isótopos inestables (^{14}C) para no sólo determinar la temperatura a la que un organismo marino (por ejemplo un foraminífero) en equilibrio con el mar forma su caparazón de carbonato, sino también para determinar la edad en que la formó. De esta manera puedo saber en el periodo Cuaternario cómo fue variando la temperatura del mar y reconocer eventos glaciares e interglaciares. La Paleontología también utiliza la combinación de estos

métodos para estudiar paleoclimas y hacer reconstrucciones ambientales de las condiciones en las que habitaron los organismos fósiles.

También es muy frecuente el uso de isótopos estables para determinar la variación climática global en los últimos años, estudiando el fraccionamiento isotópico de diversos elementos (especialmente H, O y Be) en los hielos glaciares.

En Geología de Yacimientos isótopos estables del azufre son por ejemplo utilizados para determinar el origen de yacimientos de sulfatos, para saber por ejemplo si estos derivan de la evaporación de cuencas continentales o marinas.

En Hidrogeología los isótopos estables constitutivos de la molécula de agua (^2H y ^{18}O) permiten evaluar la recarga de acuíferos por la lluvia, la presencia de intrusiones marinas en acuíferos costeros, los procesos de evaporación, entre otros.

Bibliografía

* Faure, Gunter. Principles and applications of inorganic geochemistry. 1991. Macmillan Publishing Company New York.

* Hoefs, Jochen. Stable Isotope Geochemistry. 1997. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.