

Equilibrio de fases

GL42A, Martes 19 de Abril, 2011

Prof. Martin Reich

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{a_{CaFeSi_2O_6}^{cpx^2} \cdot a_{Mg_2SiO_4}^{ol}}{a_{CaMgSi_2O_6}^{cpx^2} \cdot a_{Fe_2SiO_4}^{ol}} \right)$$

efecto de T

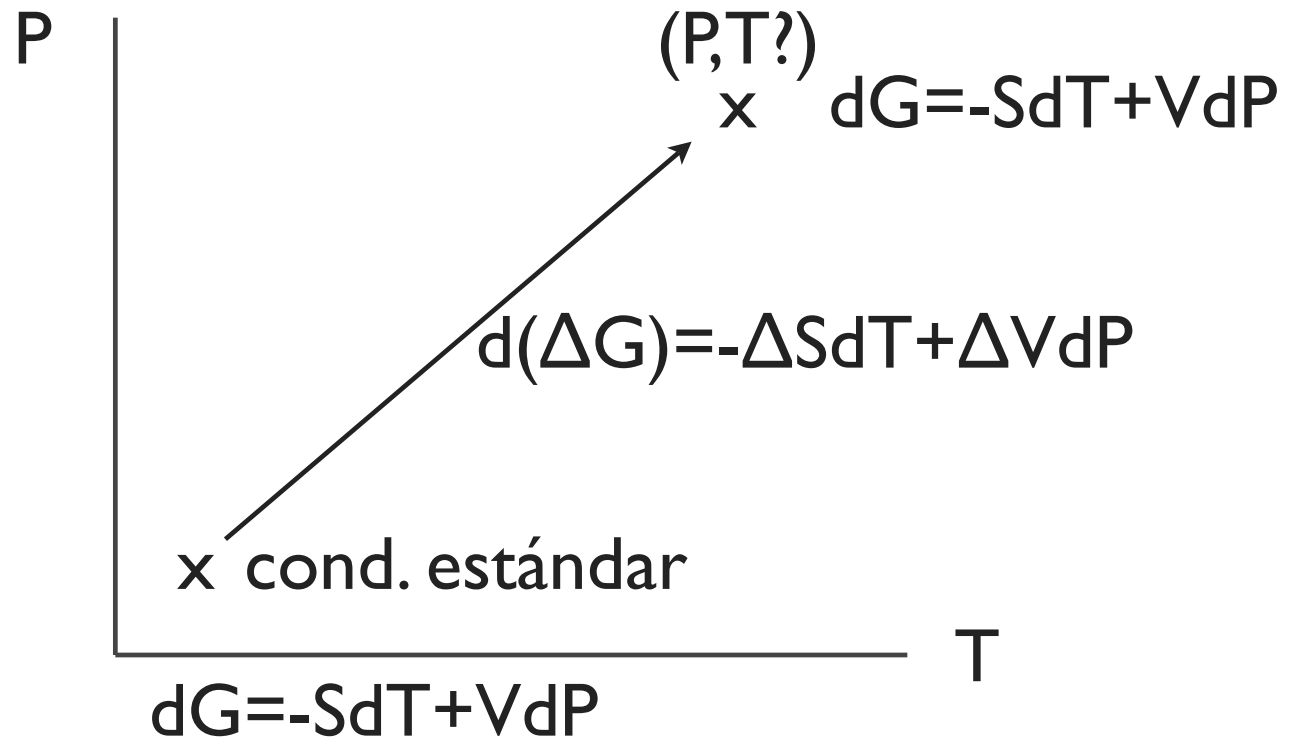
$$\Delta_r G^\circ(T, 1\text{bar}) + (P - 1)\Delta_s V^\circ = -RT \ln K$$

efecto de T y P

Qué necesitamos entonces para calcular P y T?????

Geotermobarometría

Reacción: $aA + bB = cC + dD$



$$dG = -SdT + VdP$$

sólo un punto P,T

$$\int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} dG = - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{P_1}^{P_2} VdP = G(P_2, T_2) - G(P_1, T_1)$$

$$d(\Delta G) = -\Delta SdT + \Delta VdP$$

para dos puntos P,T

$$\int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} d\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta SdT + \int_{P_1}^{P_2} \Delta VdP = \Delta G(P_2, T_2) - \Delta G(P_1, T_1)$$

$$\Delta G(P_2, T_2) = \Delta G(P_1, T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta SdT + \int_{P_1}^{P_2} \Delta VdP \quad \text{sólo sólidos}$$

$$\Delta G(P_2, T_2) = \Delta G(P_1, T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta SdT + \int_{P_1}^{P_2} \Delta VdP + RT \ln K_a$$

sólidos+fluidos

$$\Delta G(P_2, T_2) = \Delta G(P_1, T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP + RT \ln K_a$$

en el punto de interés (formación de la rx, P y T desconocidas
asumimos equilibrio)

$$0 = \Delta G(P_1, T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP + RT \ln K_a$$

para $P_1 = 1 \text{ bar}$, y $T = \text{cte}$ (estimada c/otro método), $\int \Delta S dT = 0$

$$\Delta G(T, 1 \text{ bar}) + (P - 1 \text{ bar}) \Delta V = -RT \ln K_a$$

↑
Tabulado
(dato)

↑
Tabulado
(dato)

↑
Composiciones
(medidas)

$T = -1^{\circ}\text{C}$

$T = 0^{\circ}\text{C}$

$T = 1^{\circ}\text{C}$

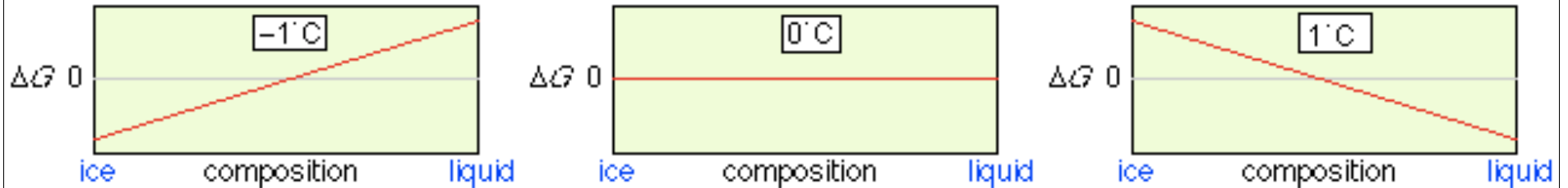


Fig. 15: Free energy of ice-water system

Only at 0°C can ice and liquid water coexist in any proportion. Note that in contrast to Fig. 13 ([above](#)), there is no free energy minimum at intermediate compositions.

$\mu_{\text{H}_2\text{O}, \text{sol}}$



$\mu_{\text{H}_2\text{O}, \text{liq}}$

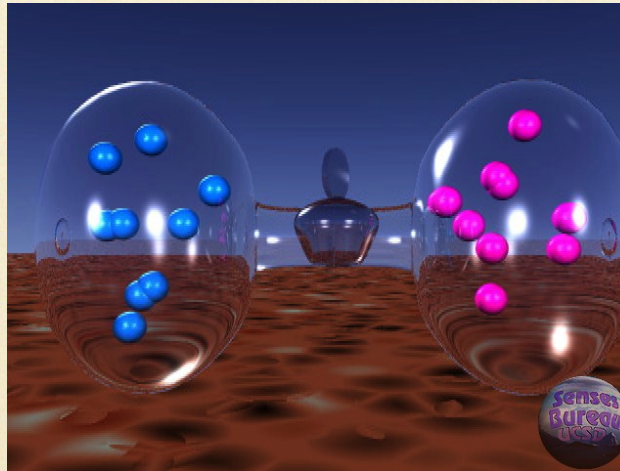


cómo son los potenciales químicos del agua sólida y líquida?

Objetivos

- Introducir la expresión gráfica de los conceptos de equilibrio aprendidos hasta ahora
- Entender la regla de las fases de Gibbs y la ecuación de Clapeyron
- Entender los sistemas de un componente como una antesala a los sistemas de mayor complejidad

Equilibrio de fases (Phase equilibria)



- Rama de la Termodinámica Química que tiene por objetivo determinar la estabilidad (o equilibrio) de las sustancias químicas artificiales o naturales, bajo determinadas condiciones de composición, temperatura y presión. Se basa en el concepto termodinámico de equilibrio, es decir, igualdad de potenciales químicos para aquellas sustancias que están siendo estudiadas

Utilidad

- Permite establecer en forma gráfica qué fases de un sistema son estables en determinadas condiciones ambientales de T, P, X, redox, etc
- Proporciona información fundamental para TODOS los campos de estudio de las Ciencias de la Tierra y Planetarias

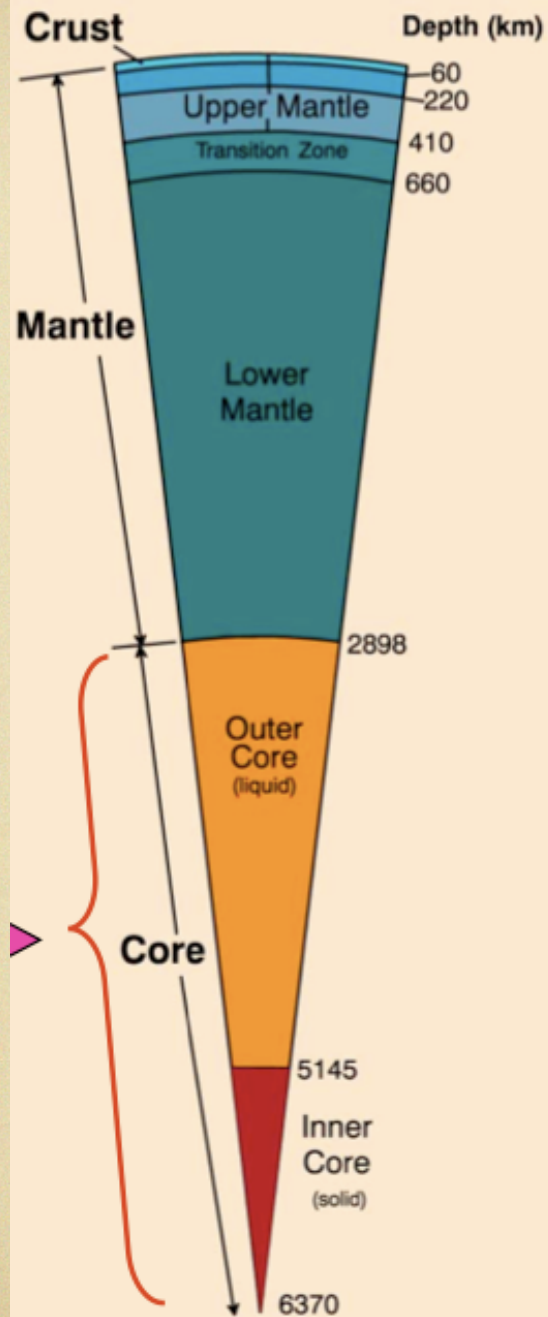


Diagrama de fases del Fe

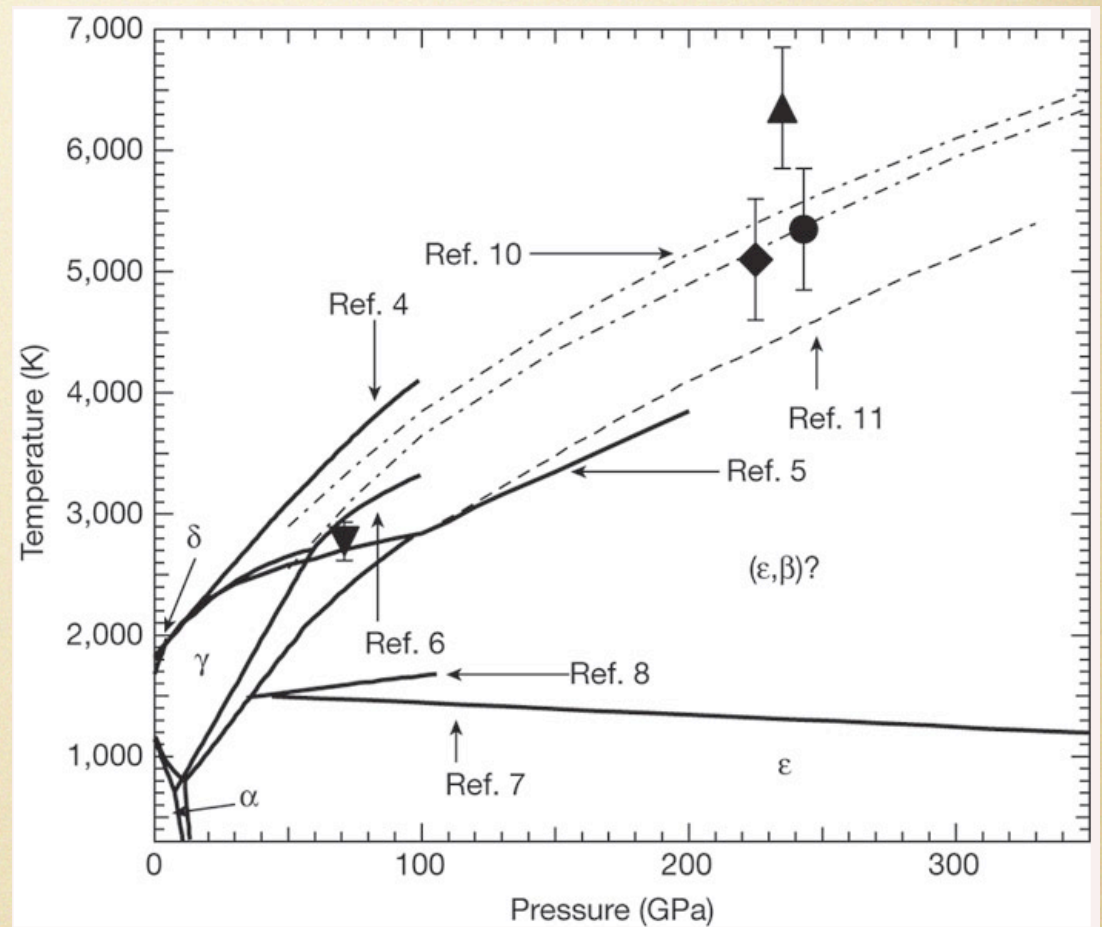
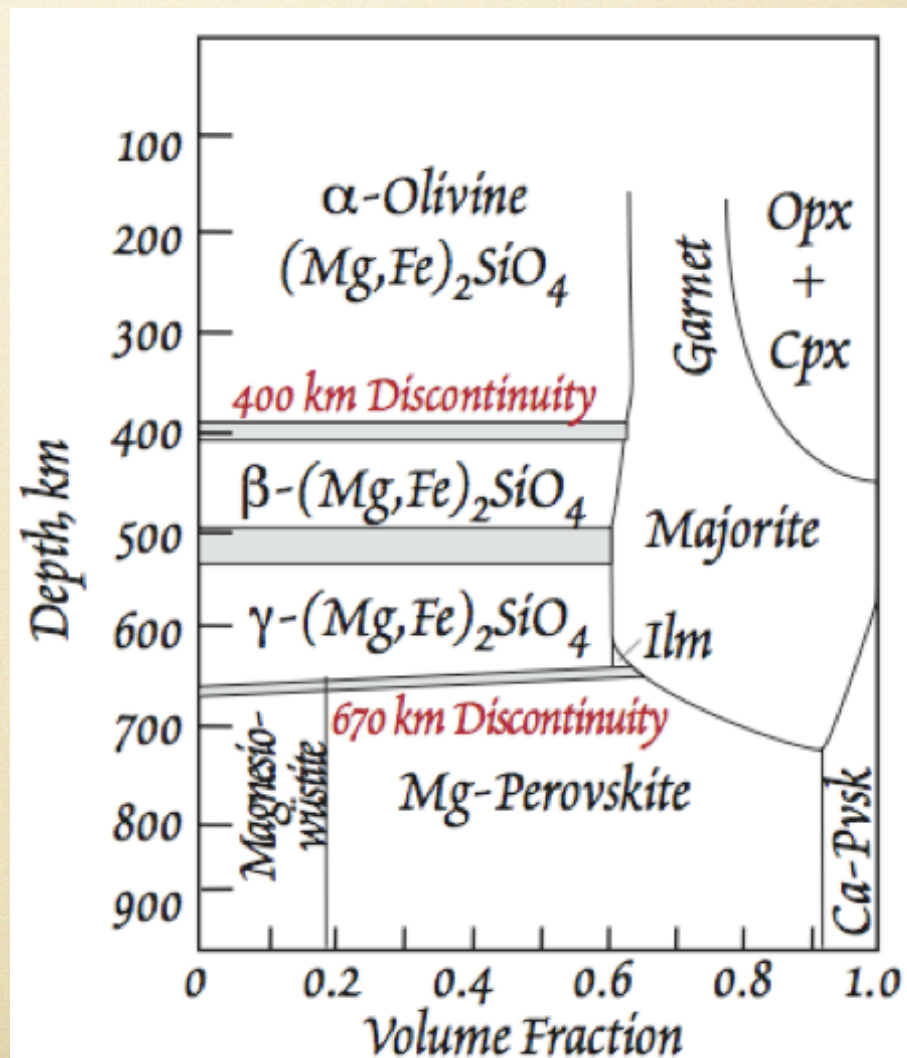
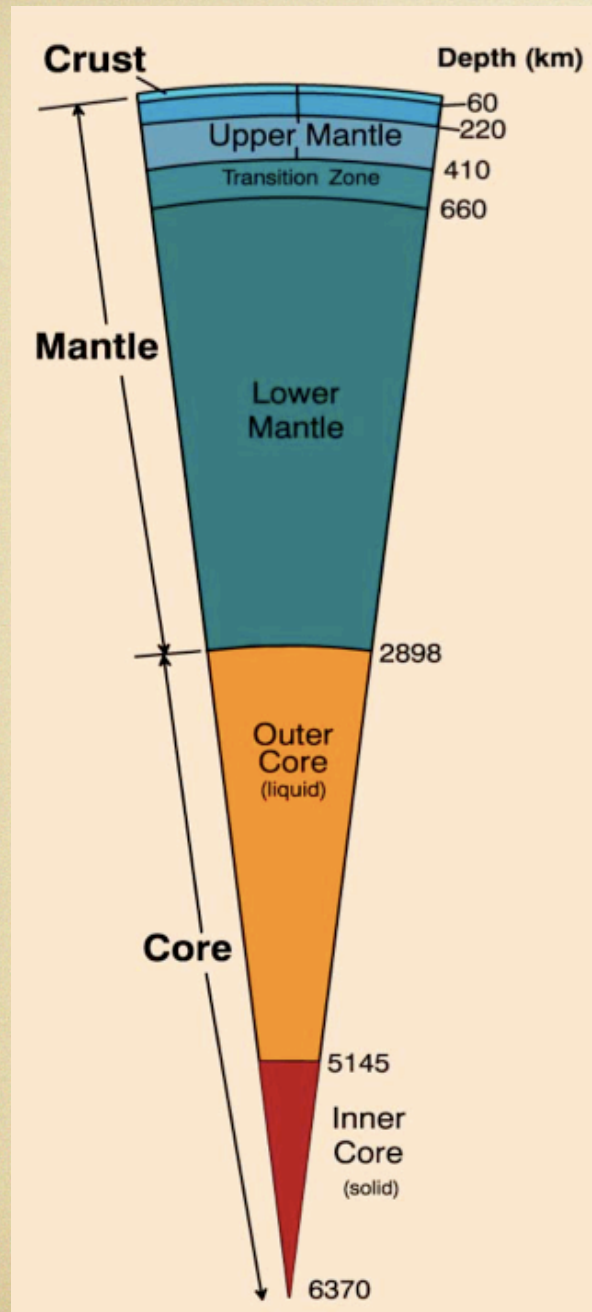


Diagrama de fases de las fases del manto



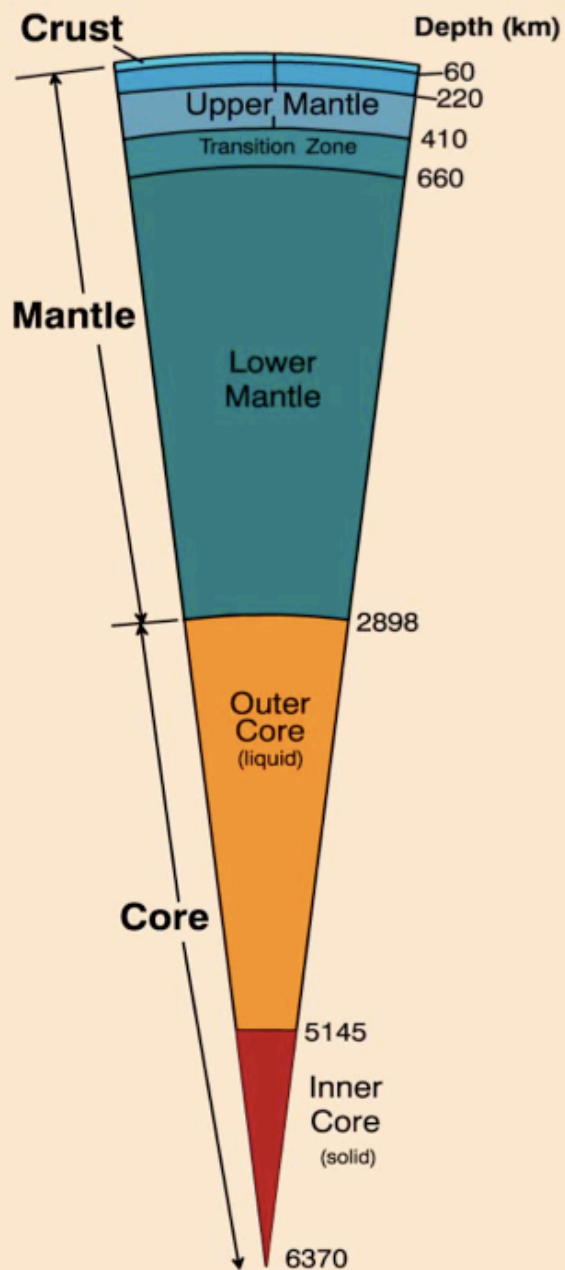


Diagrama de fases y generación de corteza

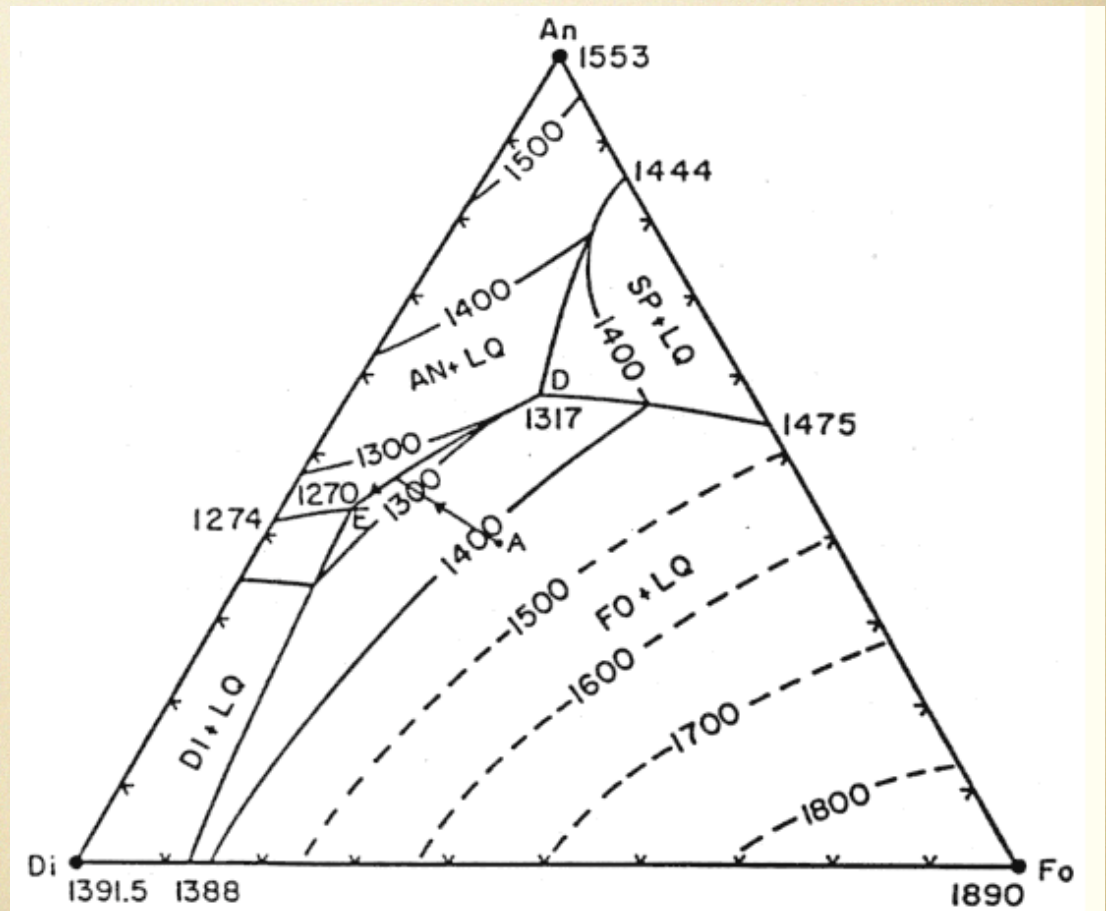


Diagrama de fases y magmatismo

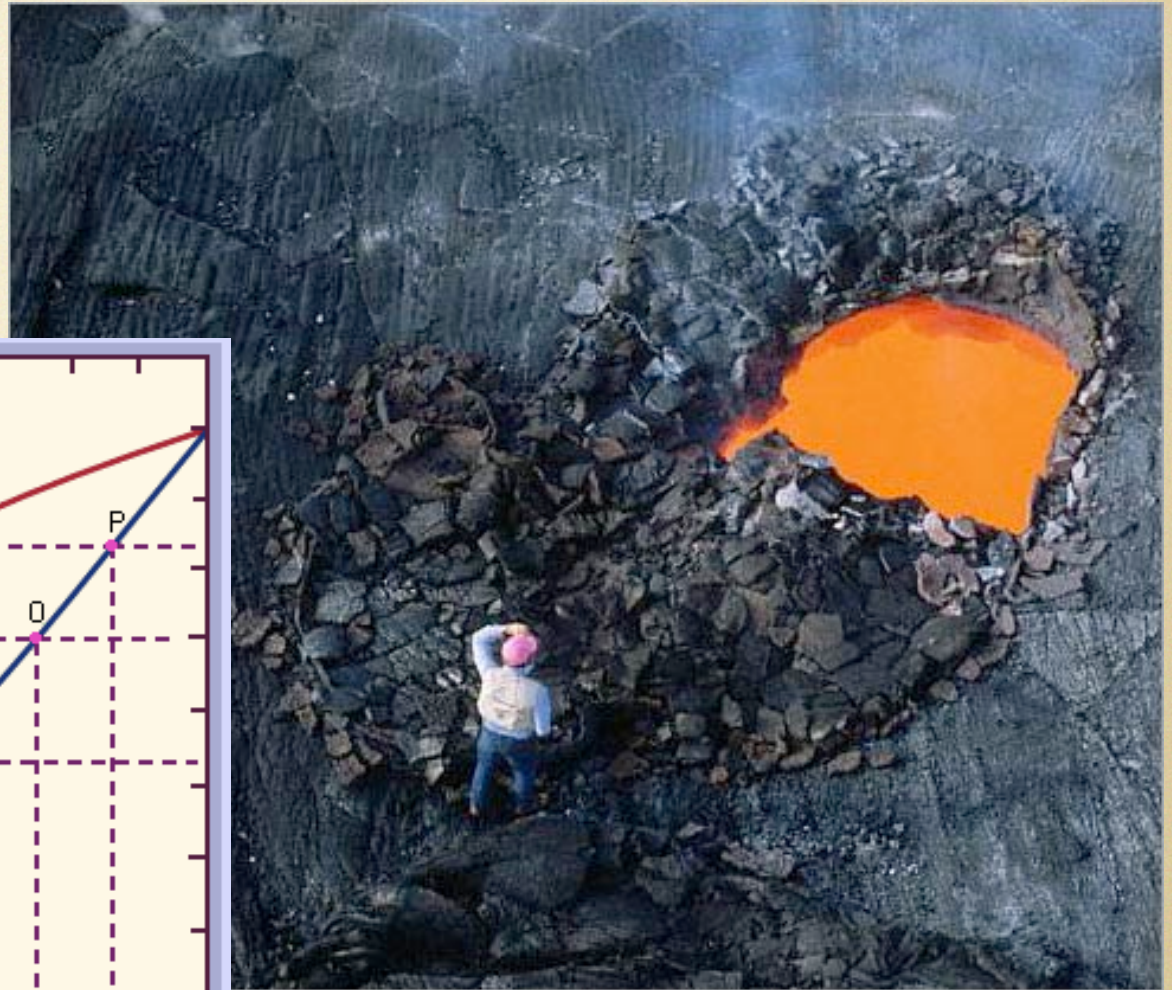
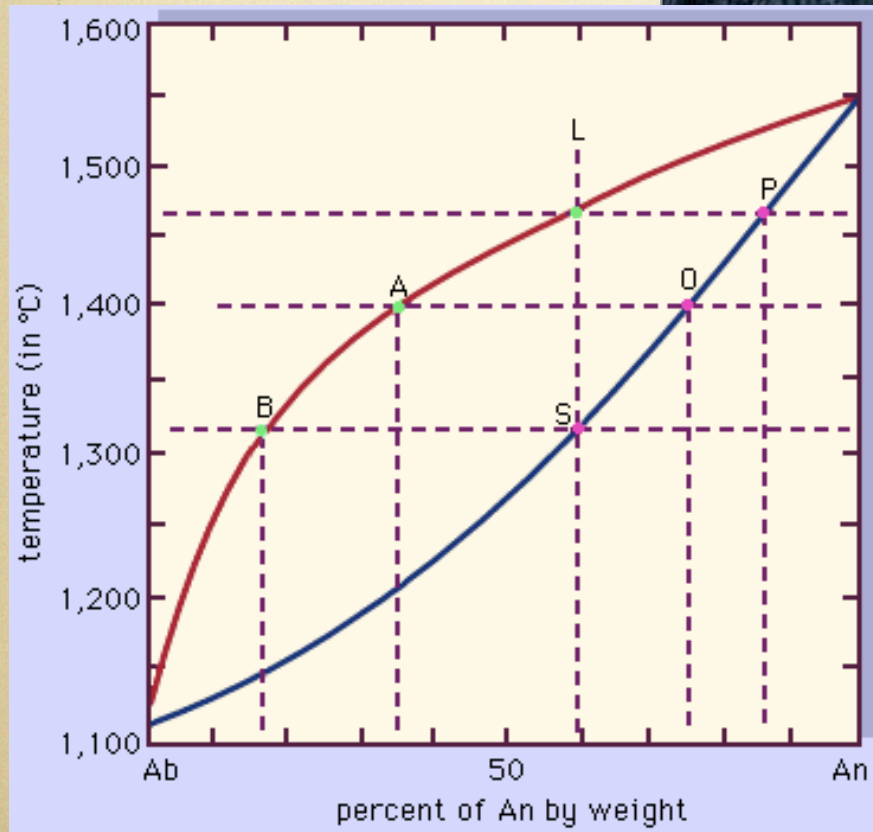
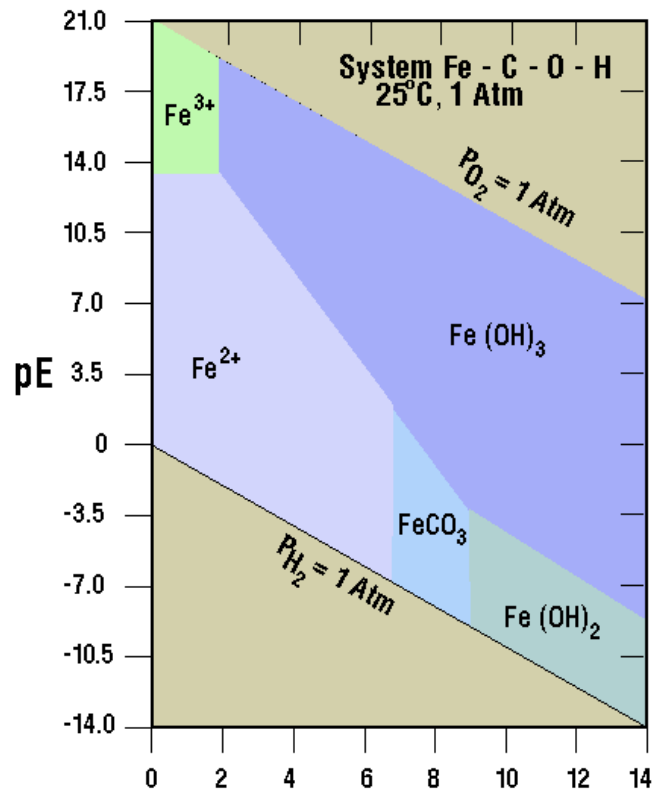
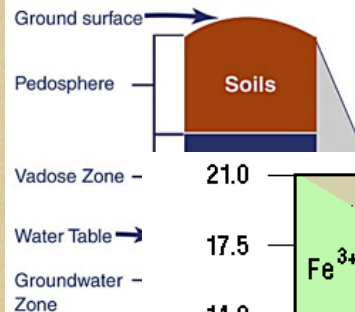
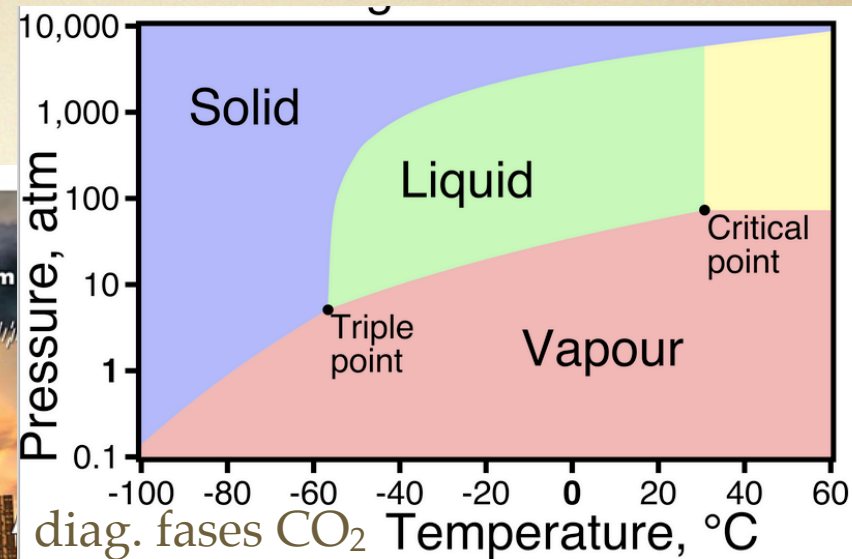


Diagrama de fases y procesos superficiales

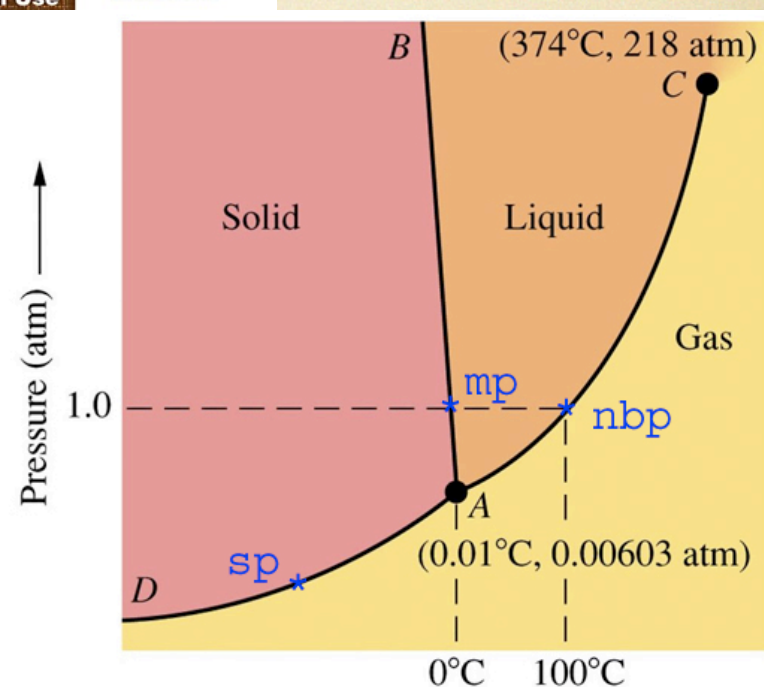
The Critical Zone



diag. Eh-pH Fe-C-H₂O pH

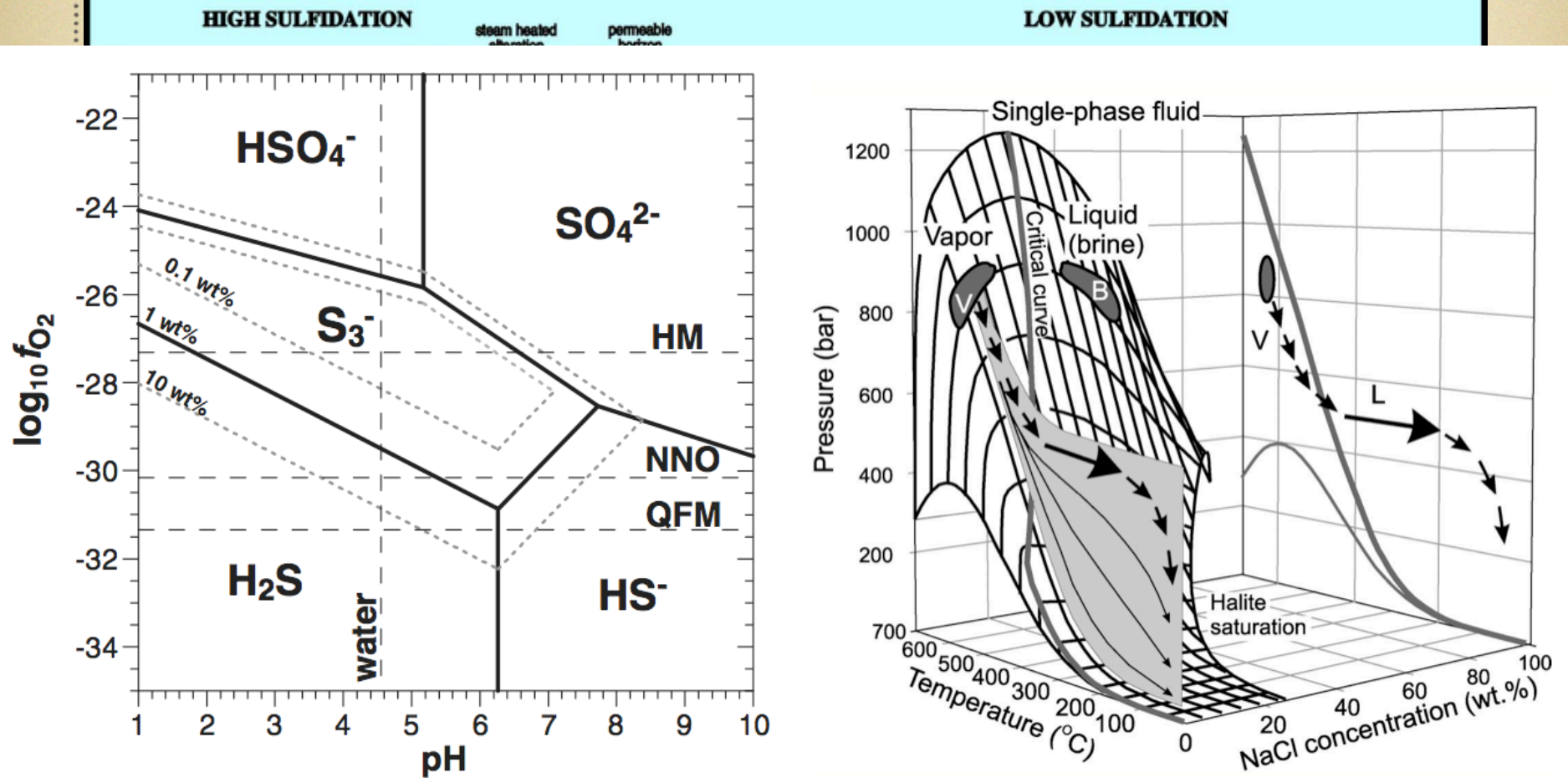


diag. fases CO₂ Temperature, °C



diag. fases H₂O Temperature

Diagrama de fases y recursos metálicos



12574

CONCEPTUAL MODEL FOR STYLES OF EPITHERMAL GOLD-SILVER AND PORPHYRY COPPER MINERALIZATION

Diagrama de fases y contaminación

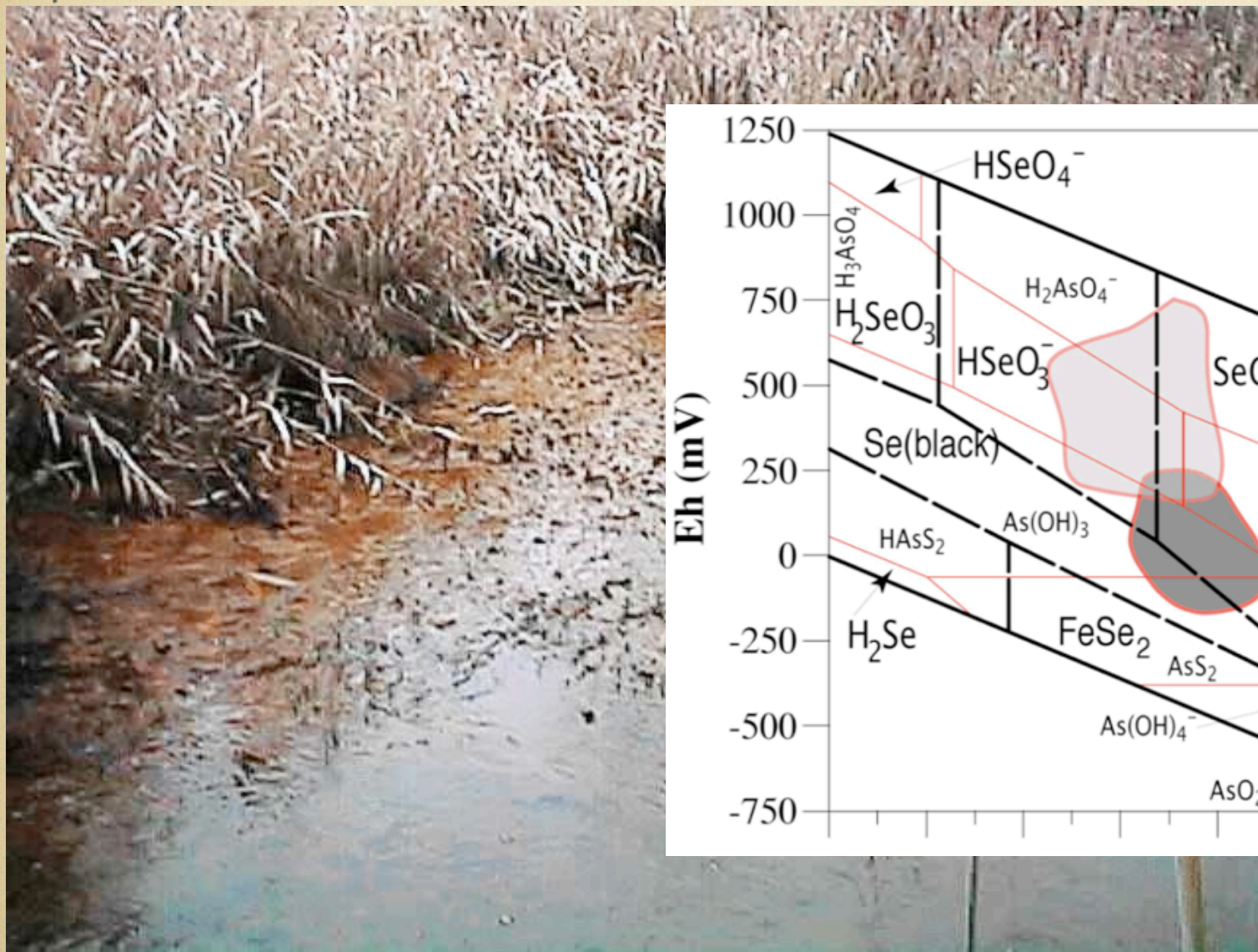


Diagrama de fases y gemología

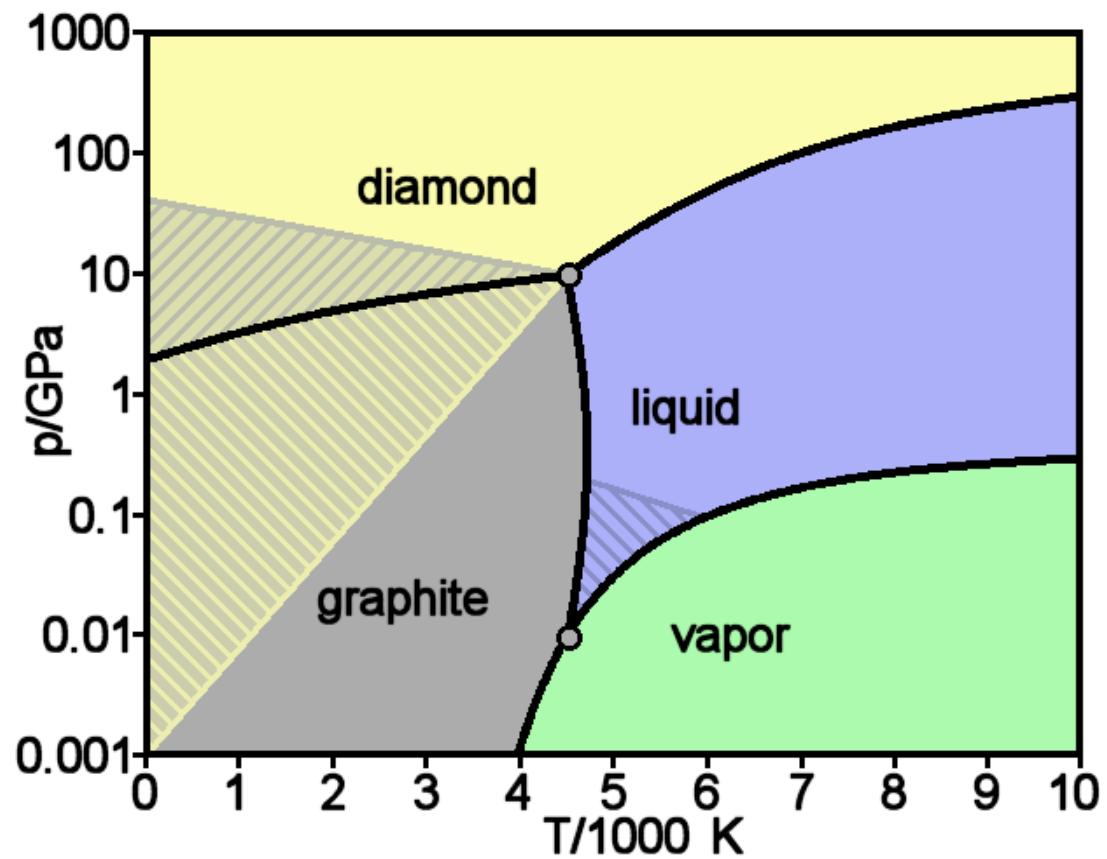


Diagrama de fases y geología planetaria

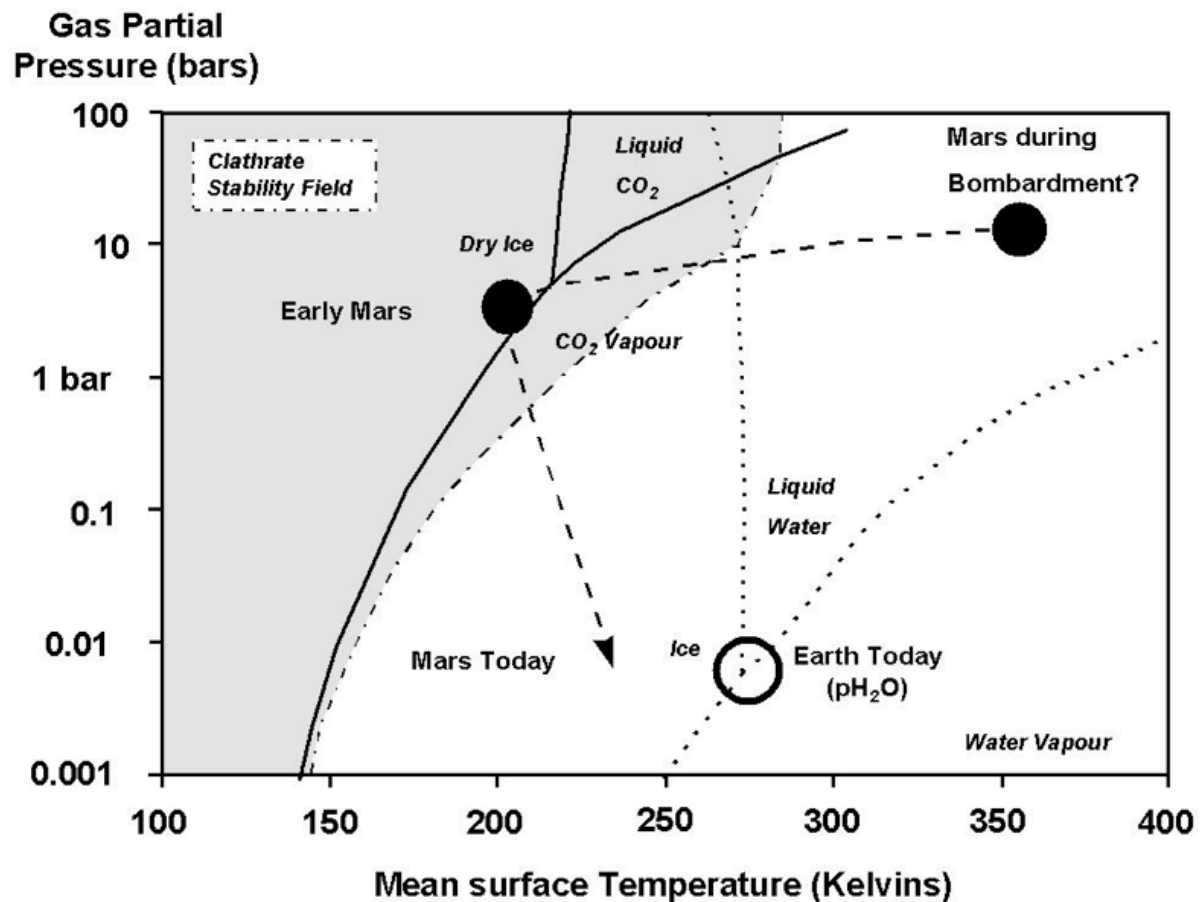
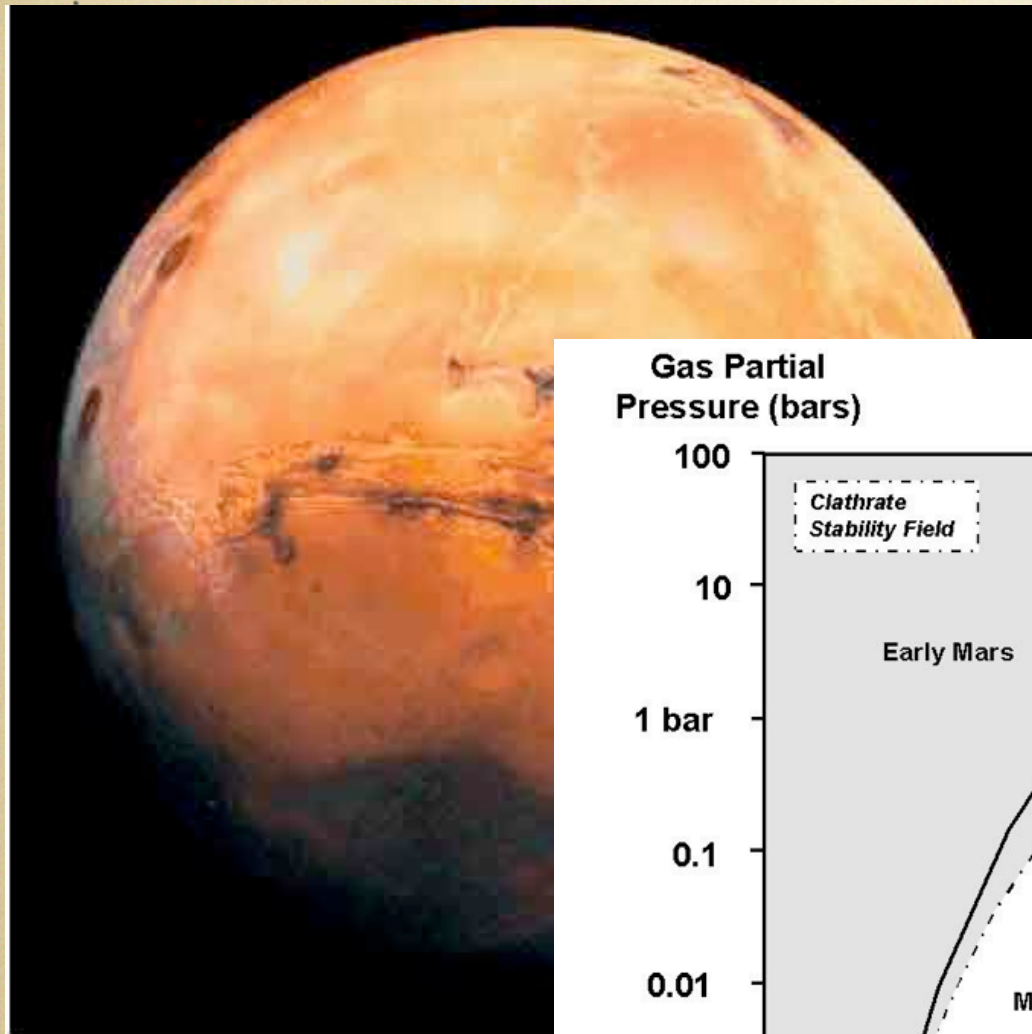
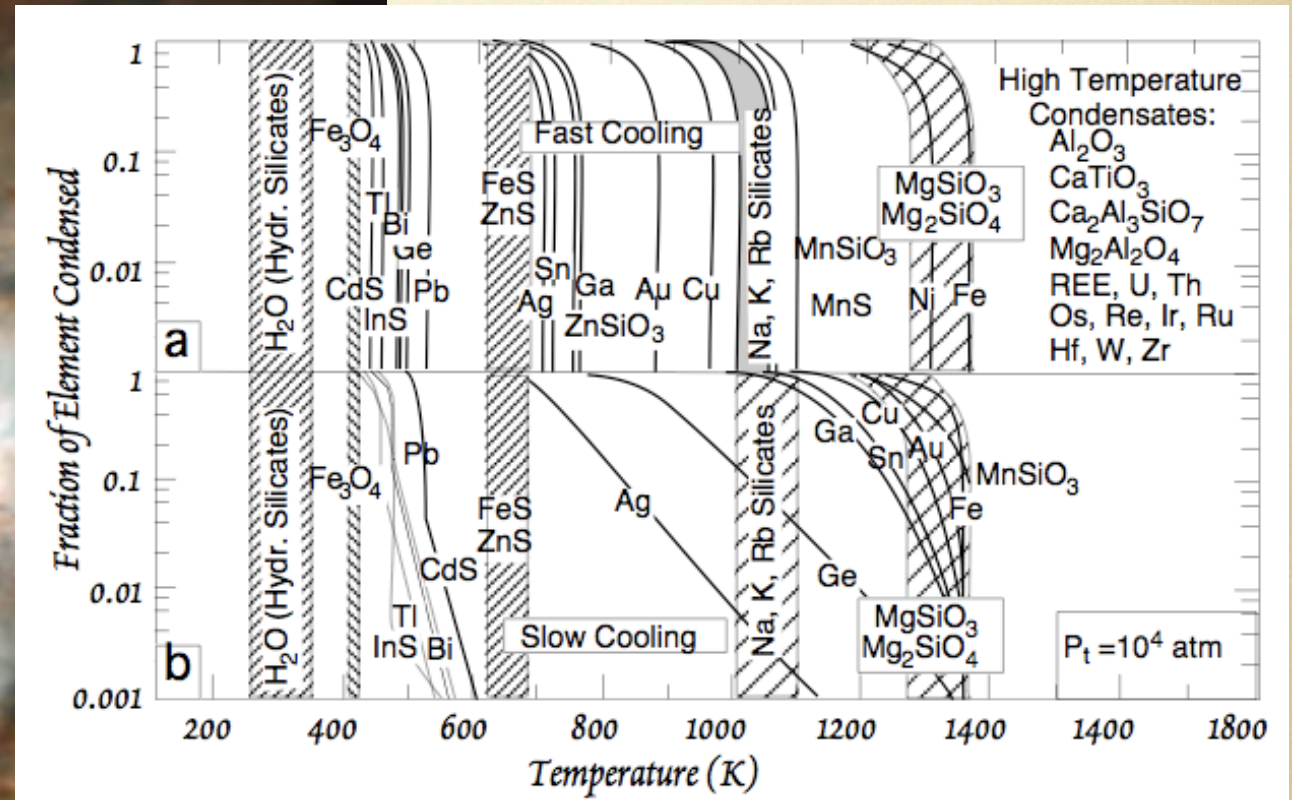


Diagrama de fases y origen del Sistema Solar



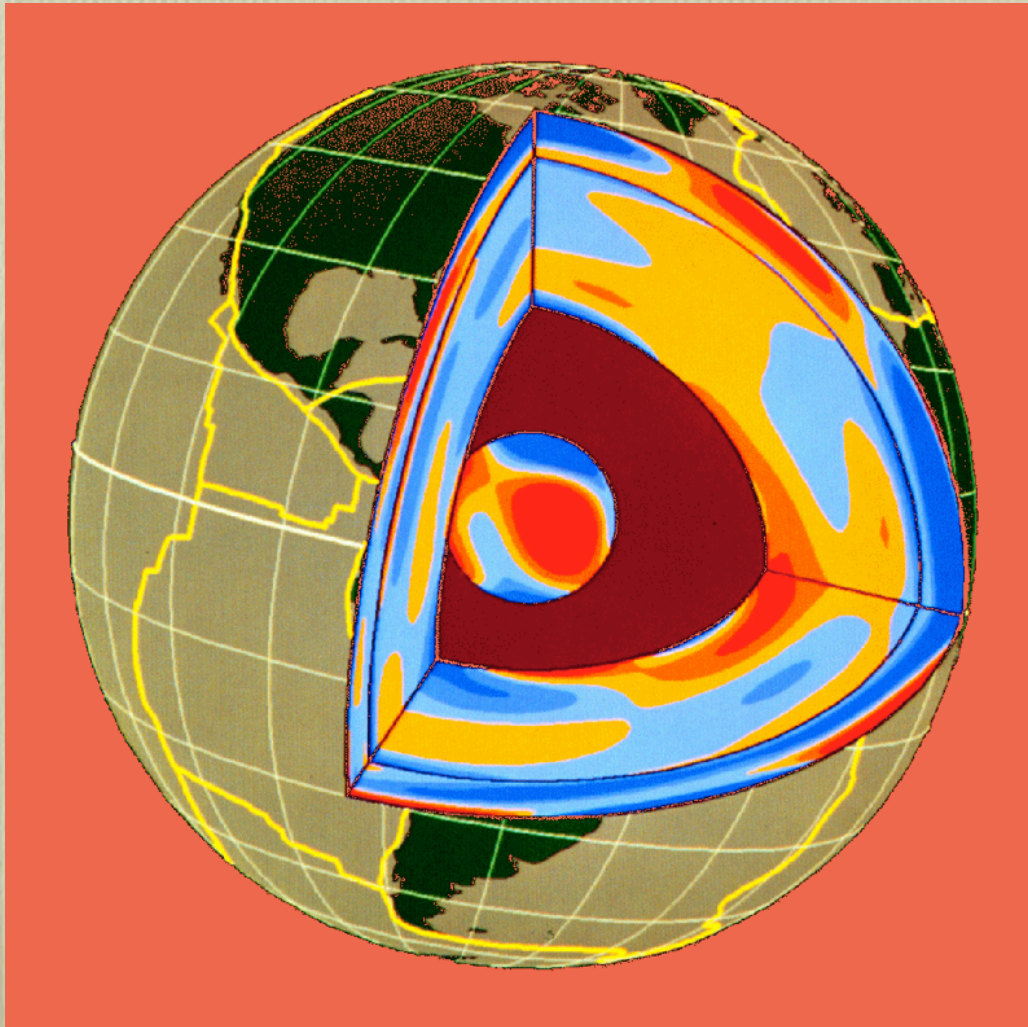
Generalidades

Fases y componentes

Fase: parte de un sistema que es físicamente homogénea y mecánicamente separable del resto de las fases

Componente: mínimo número de entidades químicas independientes que permiten definir un sistema

Fases y componentes



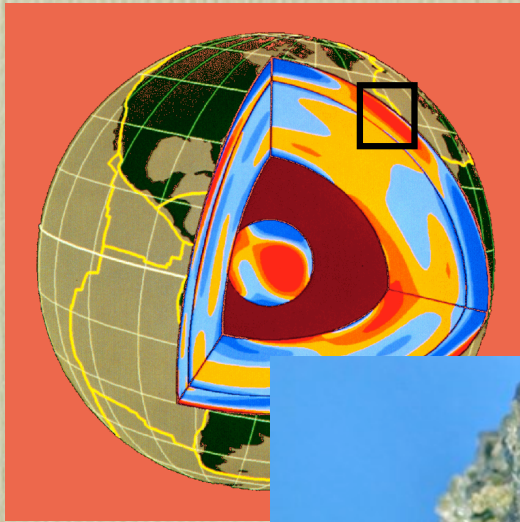
Fases:

- corteza
- manto
- núcleo interno
- núcleo externo

Componentes:

- silicatos de Al
- silicatos de Fe-Mg
- Fe líquido
- aleación sólida Fe-Ni

Fases y componentes



Fases:

- olivino
- ortopiroxeno
- clinopiroxeno

Componentes:

- SiO_2
- MgO
- FeO
- CaO

Equilibrio de fases: relación de Gibbs-Duhem

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j, j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i$$

energía de un sistema de n fases

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$VdP - SdT - \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

relación de Gibbs-Duhem

“en un sistema en equilibrio, el cambio en los potenciales químicos se produce sólo por variaciones en P y T”

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

P, T constantes

“no puede existir variación en los potenciales químicos a P y T ctes”

Gibbs-Duhem: equilibrio multicomponente

- los cambios en los potenciales químicos de las fases no varían en forma independiente, sino que están relacionados

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad P, T \text{ constantes}$$

2 componentes
en una fase:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$d\mu_2 = - (n_1/n_2) d\mu_1$$

En sistemas multicomponentes, Gibbs-Duhem nos permite reducir un componente (variab. indep.) por fase

En sistemas multicomponentes, el estado de equilibrio es aquél donde se minimizan los potenciales químicos de todos los componentes

Regla de las fases de Gibbs

Gibbs-Duhem nos permite expresar los sistemas multicomponentes en función de su varianza (#variables que deben ser fijadas o determinadas independientemente para determinar el resto).

El # de variables independientes que deben ser especificadas para describir un sistema de c componentes y P fases es:

$$f = c + 2 - P$$

regla de las fases de Gibbs

$$f = 0$$

invariante

$$f = 1$$

univariante

$$f = 2$$

bivariante

Regla de las fases de Gibbs

$$f = c + 2 - P$$

$$f = 0$$

invariante



punto en PT

$$f = 1$$

univariante



línea en PT

$$f = 2$$

bivariante



área en PT

Equilibrio multicomponente

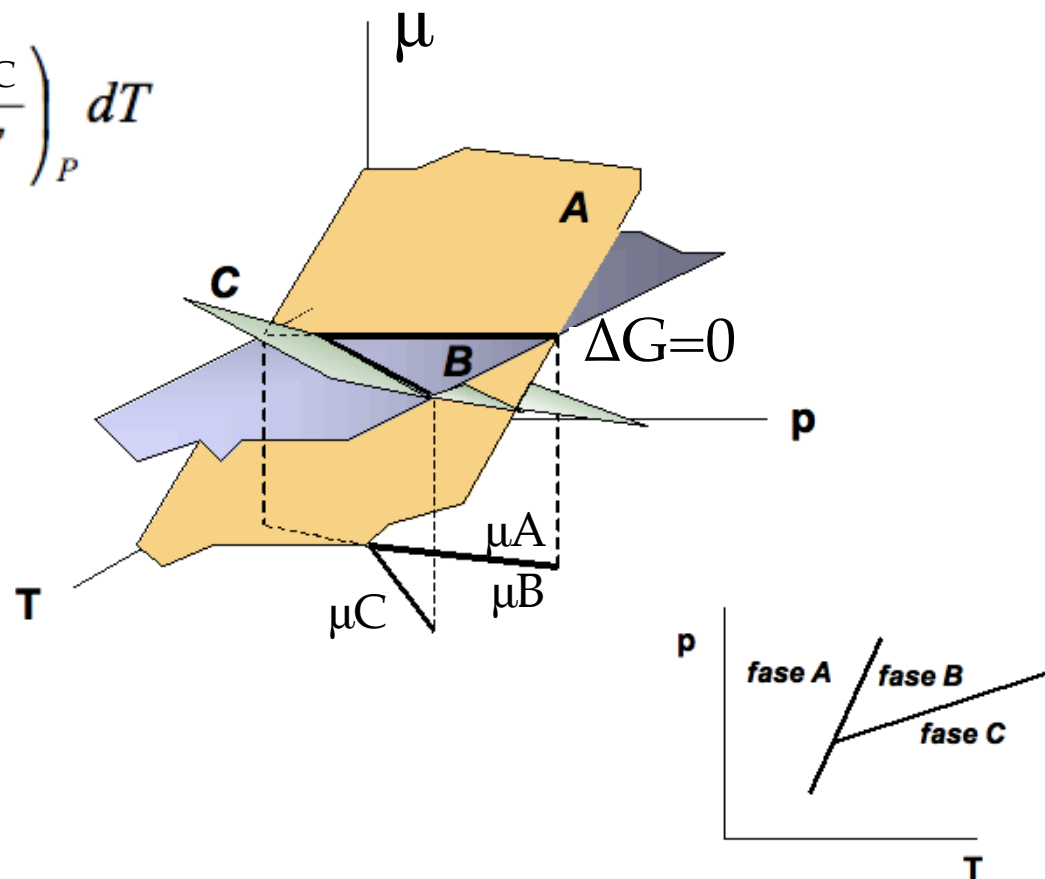
$$d\mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_P dT$$

$$d\mu_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_P dT$$

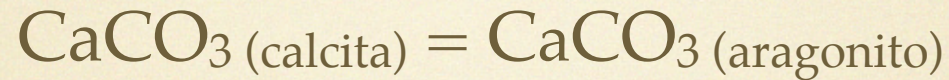
$$d\mu_C = \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial T} \right)_P dT$$

en el
equilibrio

$$d\mu_A = d\mu_B = d\mu_C$$



Ecuación de Clapeyron



$$\mu_{\text{calcita}} = \mu_{\text{aragonito}}$$

$$dG_{\text{calcita}} = dG_{\text{aragonito}}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$-S_{\text{calcita}} dT + V_{\text{calcita}} dp = -S_{\text{aragonito}} dT + V_{\text{aragonito}} dp$$

$$(V_{\text{calcita}} - V_{\text{aragonito}}) dp = - (S_{\text{aragonito}} - S_{\text{calcita}}) dT$$

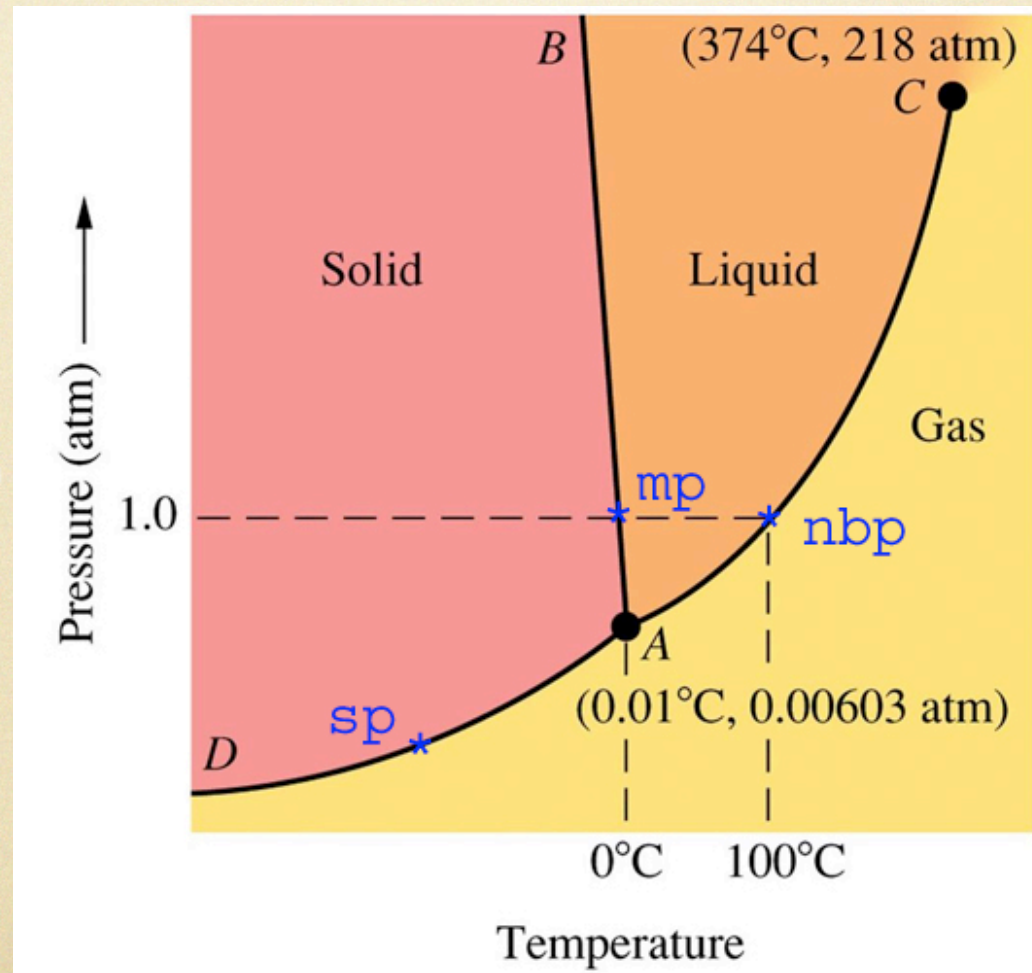
$$(V_{\text{calcita}} - V_{\text{aragonito}}) dp = (S_{\text{calcita}} - S_{\text{aragonito}}) dT$$

$$dp/dT = \Delta S_{\text{reac}} / \Delta V_{\text{reac}}$$

$$dp/dT = \Delta H_{\text{reac}} / T \Delta V_{\text{reac}}$$

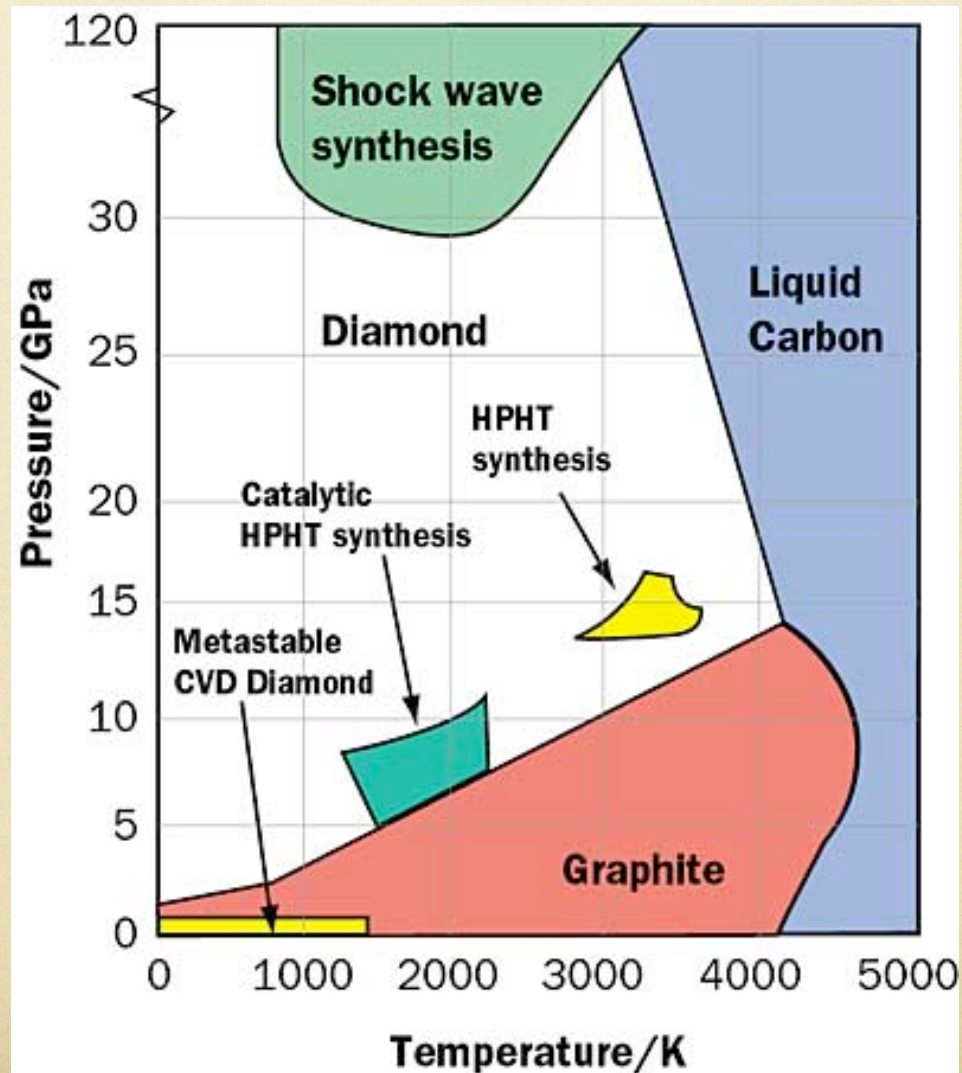
Sistemas unitarios (C=1)

sistema?



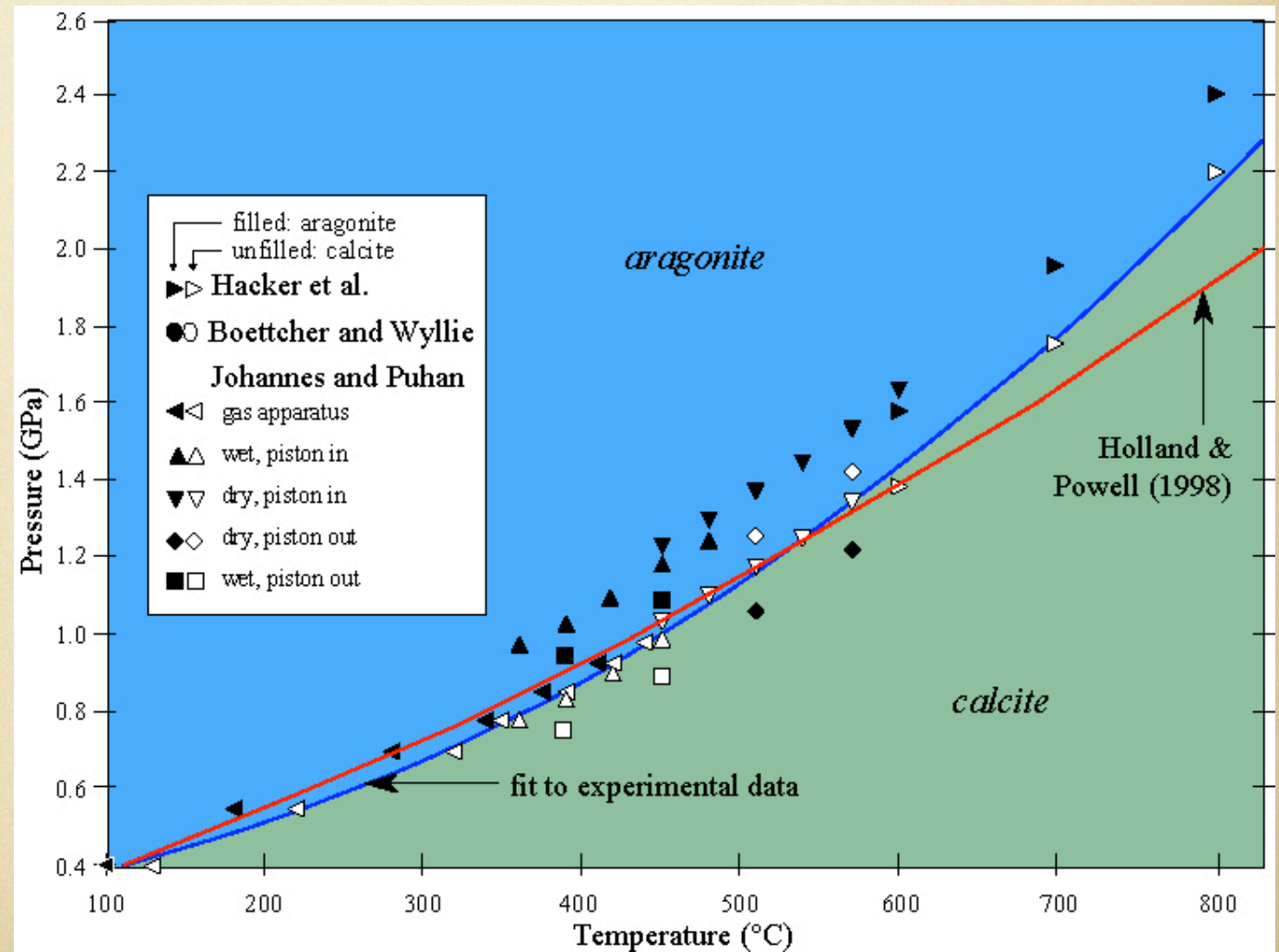
Sistemas unitarios (C=1)

sistema?

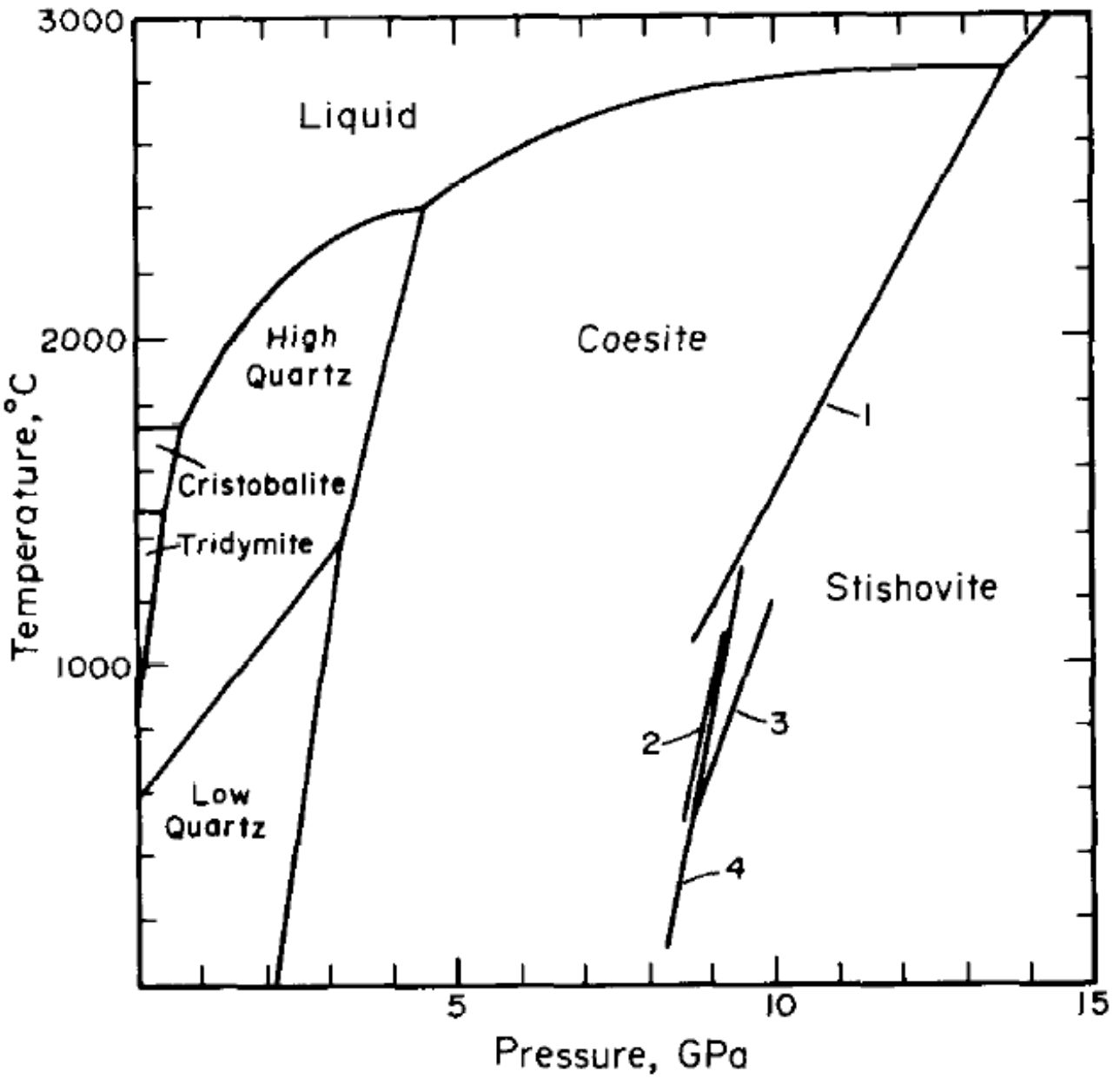


Sistemas unitarios (C=1)

sistema?

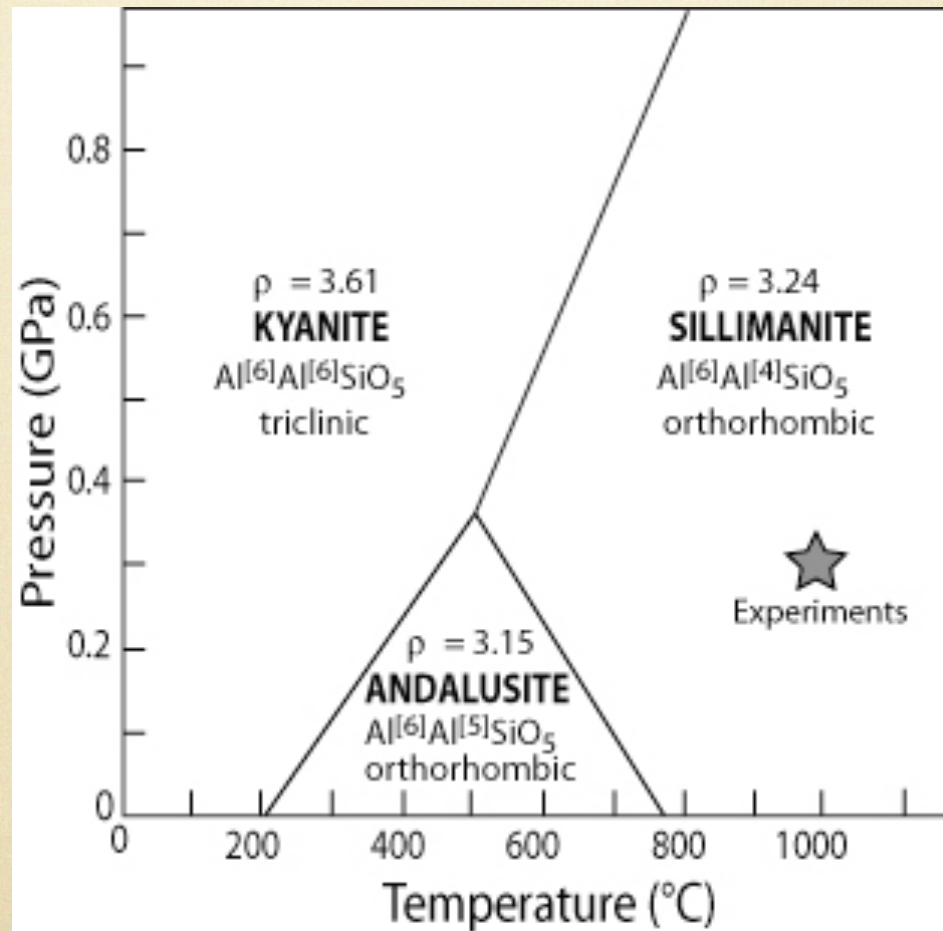


sistema?



Sistemas unitarios (C=1)

sistema?



Sistemas unitarios (C=1)

sistema?

