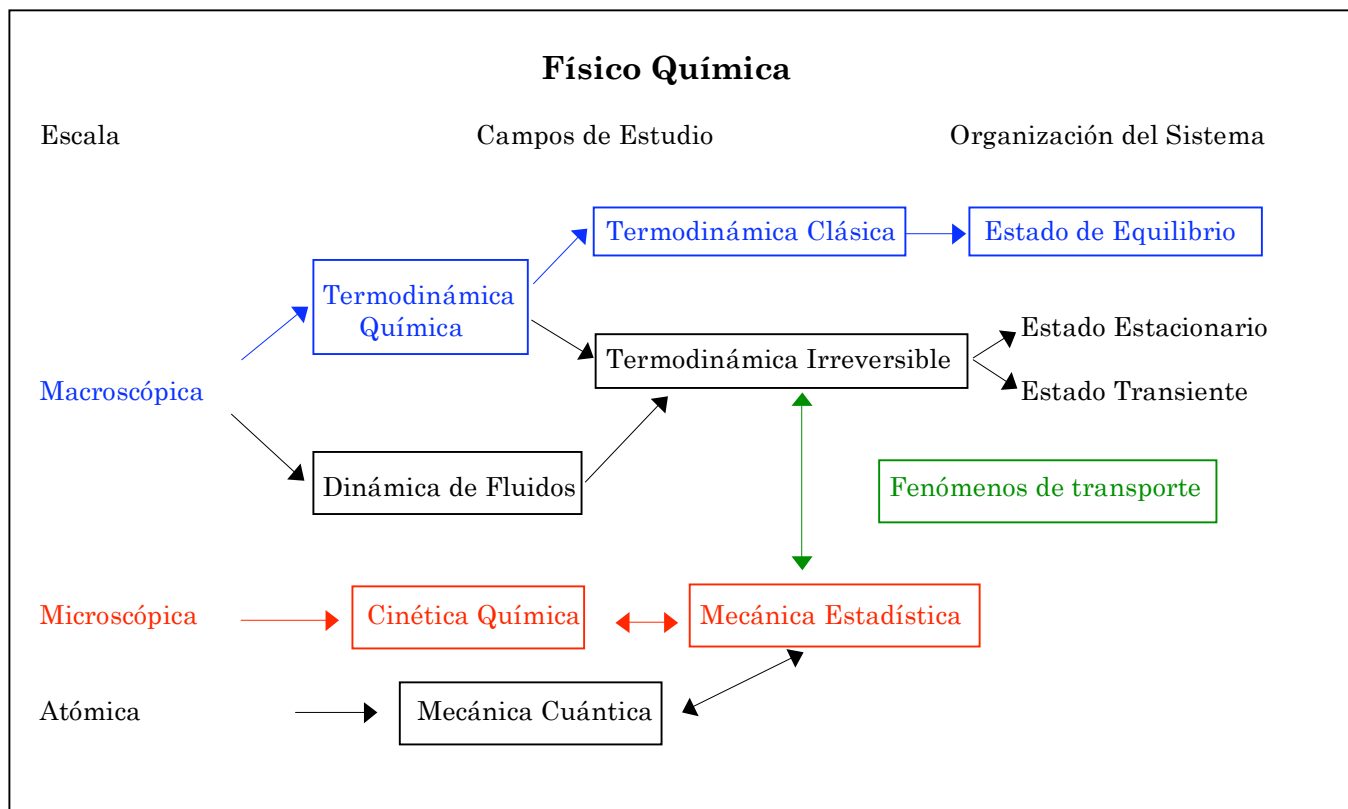


# Cinética química en sistemas geológicos: introducción

## 1. Introducción



**Cinética química:** es la rama de la físicoquímica que estudia los procesos físicos y químicos tomando en cuenta la perspectiva temporal. A diferencia de la termodinámica, que estudia estado iniciales y finales y se formula a partir del concepto de equilibrio, la cinética química incorpora la variable tiempo. Las escalas de tiempo involucradas en el estudio de la cinética de procesos geológicos están comprendidas entre  $10^{-12}$  segundos (movimiento molecular) y  $10^{15}$  segundos (100 millones de años, escalas de tiempo relevantes para la tectónica de placas). Existen, entre ambos extremos, 27 órdenes de magnitud, dentro del cual podemos distinguir procesos geoquímicos tales como:

- Formación de complejos moleculares

- Fenómenos de adsorción de complejos en superficies minerales
- Reacción en las superficies
- Flujo de masa
- Fraccionamiento isotópico
- Desintegración radiactiva
- Nucleación y crecimiento cristalino
- Oxidación, reducción
- Diagénesis
- Generación de magmas
- Ciclos geoquímicas
- Subducción
- Convención del manto
- Erosión, etc.

La **Cinética Química** se ocupa, a diferencia de la termodinámica, del camino y los estados intermedios que sigue un sistema para llegar al estado de equilibrio



enfoque microscópico y fenomenológico

se requiere un conocimiento de la estructura molecular o atómica

permite monitorear la evolución de los sistemas y llegar  
estimar propiedades macroscópicas observables  
(composición, T, P, V y tiempo)

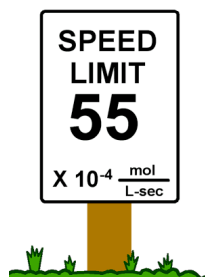


Debido a la naturaleza temporal de los procesos geológicos y la dificultad de determinar el equilibrio en sistemas naturales, la cinética es más “realista” que la termodinámica

Termodinámica = cuán estable?



Cinética= cuánto tiempo?



**Termodinámica:** permite predecir el estado de equilibrio de un sistema

**Cinética:** nos permite predecir cómo y cuán rápido el sistema logrará el equilibrio

A diferencia del enfoque macroscópico de la Termodinámica Clásica, y debido al hecho que la cinética química se preocupa de los caminos que el sistema toma para llegar al equilibrio (lo que llamaremos “**mecanismos de reacción**”), la perspectiva microscópica se hace esencial en el estudio de la cinética de reacciones químicas.

### Regla intuitiva general 1: cinética y temperatura

- la cinética (= velocidad) de las reacciones químicas es generalmente lenta a bajas temperaturas y aumenta con el aumento de temperatura

Ejemplo cotidiano

- El azúcar se disuelve más rápido en agua tibia o caliente que en agua fría

Debido a esta dependencia entre la cinética (velocidad) y la temperatura, los procesos geoquímicos de baja temperatura (ej. zona crítica) están generalmente fuera de equilibrio, ya que a bajas temperaturas la velocidad de reacción es más lenta, y el estado de equilibrio no ha sido alcanzado. Esto nos lleva a enunciar una segunda regla intuitiva general:

### Regla intuitiva general 2: temperatura y equilibrio

- en general, sólo los procesos geoquímicos que ocurren a altas temperaturas (ej. temperaturas magmáticas o metamórficas,  $T > 500-700^\circ \text{C}$ ) pueden considerarse que lograron probablemente el equilibrio. Sin embargo, esto no se cumple siempre.

Esto nos lleva a concluir que la Termodinámica, por sí sola, es sólo aplicable a campos de la geología como las Petrologías Ígnea y Metamórfica.

- Ejemplos geológicos de sistemas en desequilibrio (bajas T):

- **Sedimentos clásticos:** los sedimentos están formados por varias fases minerales (ej. cuarzo, feldespato, etc.). Algunas de estas fases pueden estar en equilibrio con el agua de poro durante la litificación o diagénesis, pero la mayoría están fuera de equilibrio.

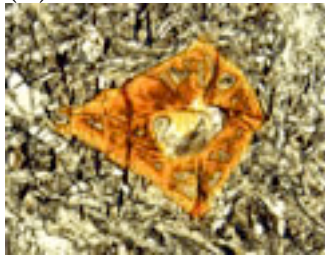
- **Océanos:** las aguas superficiales de los océanos están sobresaturadas respecto de la calcita. Sin embargo, la calcita sólo precipita del agua de mar por efecto de actividad biológica (corales, conchas, etc.). En agua profundas (ej. 2500 m), el océano está subsaturado en calcita, sin embargo, ésta sigue precipitando bajo esta profundidades hasta cierto punto en que no precipita más.

- Incluso a altas T's, donde esperamos equilibrio, la cinética puede inhibir el estado de equilibrio:

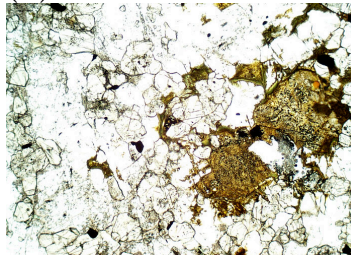
- **Vidrios volcánicos:** la termodinámica predice que los magmas, al descender la temperatura, deberían cristalizar (formar minerales ordenados). Sin embargo, esto ocurre sólo cuando la tasa de enfriamiento ( $dT/dt$ ) es lo suficientemente baja (rocas plutónicas o intrusivas). Cuando  $dT/dt$  es alta, se forman vidrios, que corresponden a magmas congelados, un estado intermedio entre el líquido y el cristal.

Paradojalmente, son los efectos cinéticos y el desequilibrio (o la “falla” de no lograr el equilibrio) los que nos permiten tener gran variedad de rocas y materiales en la superficie terrestre, y por ende, estudiar los procesos más profundos en la Tierra. Sin todas las rocas llegaran siempre al equilibrio, tendríamos en superficie sólo cuarzo, arcillas, serpentinas, etc., que son los resultados finales (de equilibrio) de la meteorización o alteración de los minerales de alta T y P como olivinos, piroxenos, etc. (serie Bowen, por ejemplo). Por ende la cinética nos permite que estas reacciones de alteración sean lo suficientemente lentas para que podamos tener acceso en el tiempo a estos minerales.

(A)



(B)



(A) cristal de olivino (centro, amarillo) alterándose a talco (borde, naranjo): estado de desequilibrio

(B) cristales de olivino (derecha) completamente alterados a serpentina: estado final de equilibrio

## 2. Cinética química: conceptos generales

### 2.1 Objetivos principales de la cinética en geoquímica

- (1) Entender y determinar las razones o velocidades de reacción (“reaction rates”), y cuánto tiempo le toma a un sistema llegar al estado de equilibrio (estudiar éste último es el objetivo de la termodinámica)
- (2) Entender y definir los mecanismos microscópicos necesarios para que una reacción ocurra y progrese en el tiempo, hasta lograr el equilibrio

### 2.2 Tipos de cinética en geoquímica

La cinética geoquímica puede dividirse en dos áreas, de acuerdo a las fases que participan en la reacción y si existe/no existe transferencia de masa:

- **Cinética de reacciones homogéneas:** la reacción ocurre en una misma fase o mismo estado de agregación (estado líq, o estado gas, o estado sól), y la transferencia de masa y los efectos de superficie son despreciables. El objetivo principal de este tipo de problemas es determinar la velocidad de reacción. En la primera parte de este módulo (3 primeras clases) nos centraremos en este tipo de reacciones.
- **Cinética de reacciones heterogéneas:** la reacción ocurre entre 2 o más fases (líq+sól, o líq+sól+gas, etc), y los efectos de superficie y transferencia de masa son importantes y no pueden despreciarse. En general, estos procesos heterogéneos llevan a la formación de nuevas fases (nucleación) y su crecimiento por transferencia de masa. La teoría detrás de la cinética de reacciones heterogéneas es diferente, y será tratada en las últimas 2 clases de este módulo.

### 2.3 Aplicaciones prácticas de la cinética

Pueden clasificarse en dos categorías:

**Problemas directos (forward problems):** el objetivo es entender la cinética (velocidad) de las reacciones que ocurren en solución acuosa, la cinética de cristalización de los magmas, la formación de burbujas durante las erupciones volcánicas, los mecanismos y velocidades de meteorización química, velocidad de procesos metamórficos, etc.

**Problemas inversos (inverse problems):** tienen el objetivo de inferir la historia térmica de un conjunto de minerales que forman una roca, es decir, tratar la roca como un libro de historia. Por ejemplo, determinar la tasa de enfriamiento ( $dT/dt$ ) de un cuerpo intrusivo, o el tiempo de residencia de un cristal en una cámara magmática, etc.

Otra aplicación de la categoría “directa” es determinar o evaluar si se ha logrado el equilibrio

## 2.4 Diferencias fundamentales del enfoque geoquímico

Los textos de cinética (Chemical kinetics) están escritos por químicos o físico-químicos, y aunque la cinética es la misma para geólogos y químicos, existen diferencias radicales en el enfoque:

- Los químicos trabajan principalmente con un enfoque directo (forward), es decir, cuán rápido y cómo ocurren las reacciones a una determinada P y T. Los geoquímicos y geólogos están interesados no sólo en el enfoque directo, sino también en el inverso; además, a estos últimos les interesa de sobremanera ver el efecto de las altas temperaturas en la velocidad de reacción.
- Los químicos trabajan con sistemas relativamente simples, en condiciones controladas de laboratorio. En cambio, los materiales y reacciones químicas en la Tierra son muchísimo más complejos.
- Los químicos trabajan en condiciones principalmente isotérmicas (ej. 25°C), y los geólogos están interesados en el efecto de la temperatura en las reacciones.
- Finalmente, los textos de cinéticas por lo general tratan el tema de las reacciones homogéneas, es decir, que ocurren en una fase. Los problemas geológicos son más complejos e involucran más de una fase.