

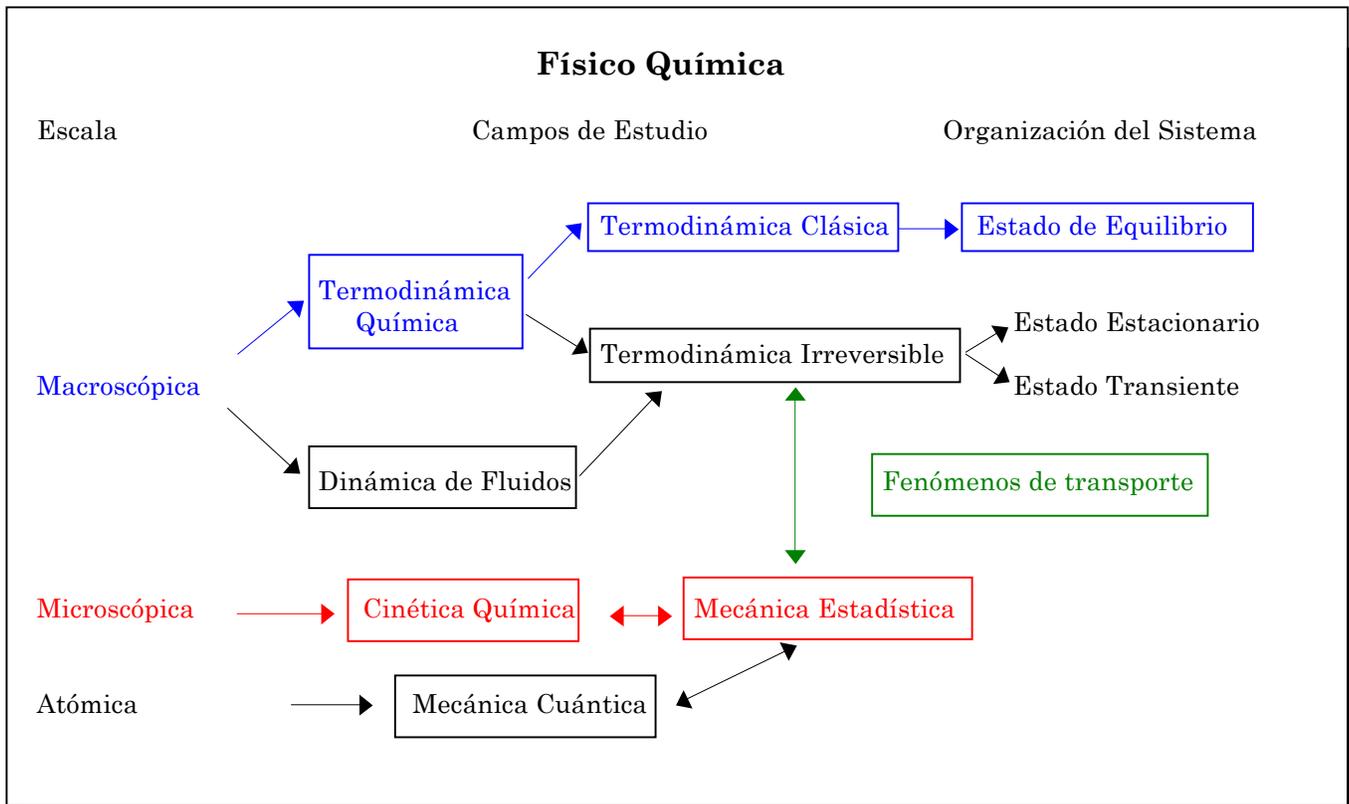
Termodinámica, cinética y transporte químico en sistemas geológicos

Introducción

Termodinámica: Rama de las ciencias físicas que estudia los diferentes niveles energéticos y las transferencias de energía entre sistemas así como entre diferentes estados de la materia (líq., sol., gas.). Es una poderosa herramienta aplicable a diversos problemas del mundo físico, dentro de campos tan diversos como la Física, Química, Biología y Ciencias de la Tierra (**Geología**, Oceanografía, Meteorología).

↓

Aplicación de la Termodinámica a las diferentes reacciones químicas que tienen lugar en los diversos ambientes geológicos → Termodinámica Química



La **Termodinámica Clásica** está basada en el estado de equilibrio y procesos reversibles



enfoque macroscópico
(sólo mediciones de T , p , etc.)

no se requiere un conocimiento de la estructura molecular o atómica!!!!

transformaciones físicas y reacciones químicas



redistribuciones atómicas y moleculares que conllevan cambios energéticos medibles a escala macroscópica

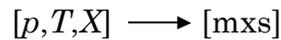
Algunos ejemplos de transformaciones físicas y reacciones químicas:

- Transformación [$\text{H}_2\text{O}_{\text{sólida}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{líquida}}$]. En esta reacción, el agua presenta por lo menos dos formas distintas o fases que cambian espontáneamente dependiendo de las condiciones ambientales.
- Transformación [$\text{C}_{\text{diamante}} \rightarrow \text{C}_{\text{grafito}}$]. Este es un tipo de cambio espontáneo e irreversible en condiciones ambientales.
- Reacción [$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$]. En condiciones oxidantes, la magnetita se transforma espontáneamente en hematita.
- Reacción [$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$]. La disolución de calcita se produce espontáneamente en zonas kársticas.
- Reacción [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$]. La sustitución iónica de calcio por sodio ocurre espontáneamente en la serie de las plagioclasas al disminuir la temperatura en un magma en cristalización.

Estos sencillos ejemplos nos permitirán tener una noción general de los cambios físicos y químicos, para poder entender ejemplos posteriores en que los cambios energéticos no son tan obvios

Mediante el estudio de los cambios energéticos asociados a las reacciones químicas, podremos responder las siguientes preguntas de VITAL INTERÉS en Geología:

- Qué factores controlan los cambios (reacciones) que observamos en la naturaleza?
- Porqué algunas reacciones van en dos direcciones mientras que otras tan solo lo hacen en una una?
- Qué minerales pueden coexistir en equilibrio bajo determinadas condiciones de Temperatura, Presión y Composición?



- Qué condiciones de equilibrio pueden estabilizar una determinada asociación mineral?



Termodinámica y Procesos Geológicos

- Procesos Ígneos
 - cristalización de magmas (equilibrio de fases)
 - geotermobarometría
- Procesos Hidrotermales
 - solubilidad de minerales, estudio de inclusiones fluidas
- Procesos Sedimentarios y Supérgenos
 - meteorización química
 - diagénesis
- Procesos Metamórficos
 - transformaciones en estado sólido por variaciones en p, T (reacciones producto del metamorfismo dinámico o de contacto)

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 geoquímicas tales como:

- Formación de complejos moleculares
- Fenómenos de adsorción de complejos en superficies minerales
- Reacción en las superficies
- Flujo de masa
- Fraccionamiento isotópico
- 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, de los estados intermedios (desequilibrio) y es inherentemente dependiente del camino que siguen los procesos



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

Fenómenos de transporte químico (teoría de transporte): corresponde al transporte físico de componentes químicos. Incorpora, además del factor tiempo, el factor “cuán lejos” los componentes químicos se desplazan en función de tiempo, algo

que la cinética química por sí sola no logra capturar. La teoría de transporte químico se basa en el concepto de conservación de la energía, la masa y el momento. Nos permite estudiar procesos tales como la difusión de elementos químicos en minerales, magmas, soluciones, gases, etc., y evaluar pérdidas/ganancias de componentes químicos que puedan afectar el equilibrio del sistema. Entre otras aplicaciones:

- Transporte y difusión de elementos químicos en materiales geológicos
- Evaluar el cierre de sistema isotópicos y geocronológicos
- Dispersión de contaminantes en el medio ambiente

La teoría de transporte químico puede ser abordado desde dos perspectivas:

- *Enfoque macroscópico*: relaciona los flujos de materia con fuerzas termodinámicas (gradientes de T, P, masa, etc). Se utilizan métodos de la física clásica.
- *Enfoque microscópico*: describe los procesos de transporte desde una escala atómica. Requiere del uso de métodos de la física estadística y la mecánica cuántica.

Termodinámica = cuán estable?



Cinética= cuánto tiempo?



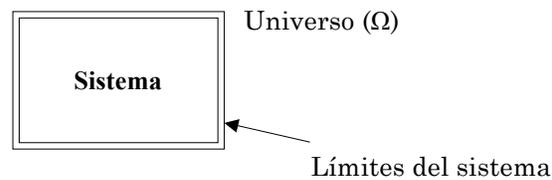
Fenómenos de transporte = cuán lejos en cuánto tiempo?



Termodinámica: Conceptos Fundamentales

Sistema termodinámico es una porción de materia separada del resto del universo observable por límites bien definidos.

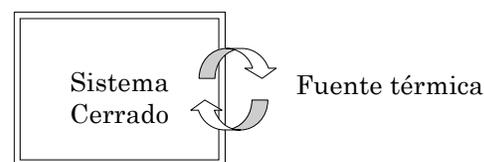
Nota: los sistemas se definen según la conveniencia del observador, y los límites del sistema se eligen para permitir al investigador aplicar la Termodinámica de acuerdo a sus necesidades.



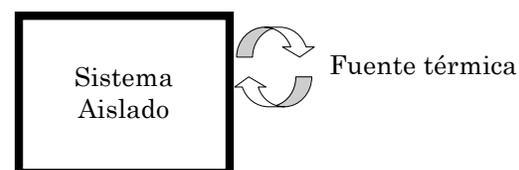
Sistema Abierto permite el intercambio tanto de materia como de energía a través de sus fronteras.



Sistema Cerrado permite el intercambio de energía pero no de masa a través de los límites del sistema.

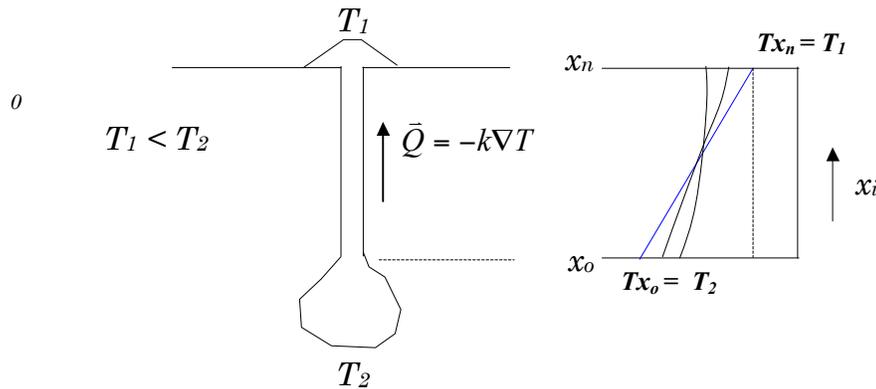


Sistema Aislado no permite el intercambio ni de materia ni energía a través de sus límites. Lo que está contenido dentro del sistema mantiene constante su energía y composición.



Estados de equilibrio, estacionario y transiente

Consideremos un conducto volcánico poco profundo que está conectado a dos fuentes térmicas T_1 (superficie) y T_2 (cámara magmática):



$$T = T(t, x)$$

$$dT = \dot{T}dt + \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t dx$$

Estado Estacionario Suponiendo que el conducto es homogéneo y los reservorios térmicos suficientemente grandes, la temperatura decrece linealmente a través de éste. La temperatura cambia con la posición pero no con el tiempo.

$$\dot{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t > 0$$

Estado Transiente Supongamos ahora que la fuente térmica (el magma) finalmente cristaliza y se enfría. Pasamos de un estado estacionario a uno transiente. ya que la temperatura en el conducto decaerá en función de distancia y el tiempo.

$$\dot{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x > 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t > 0$$

Estado de Equilibrio Finalmente, se logra el estado de equilibrio térmico en el conducto cuando la temperatura se hace constante.

$$\dot{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = 0 = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_T$$

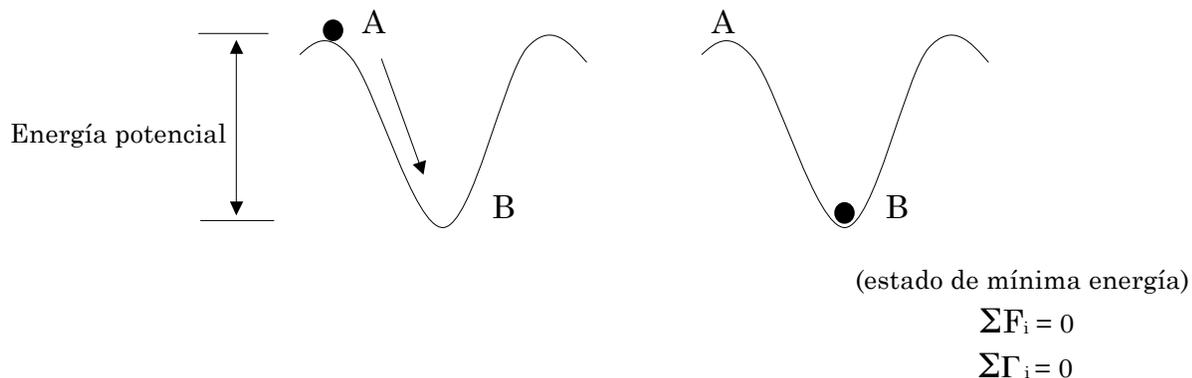
Resumiendo, las ecuaciones que explican el flujo de calor por conducción en el conducto (1 dimensión) son las siguientes:

- Estado transiente $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = k \nabla^2 T$
- Estado estacionario $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad k \nabla^2 T = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial x} = cte$
- Estado de equilibrio $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial x} = 0$

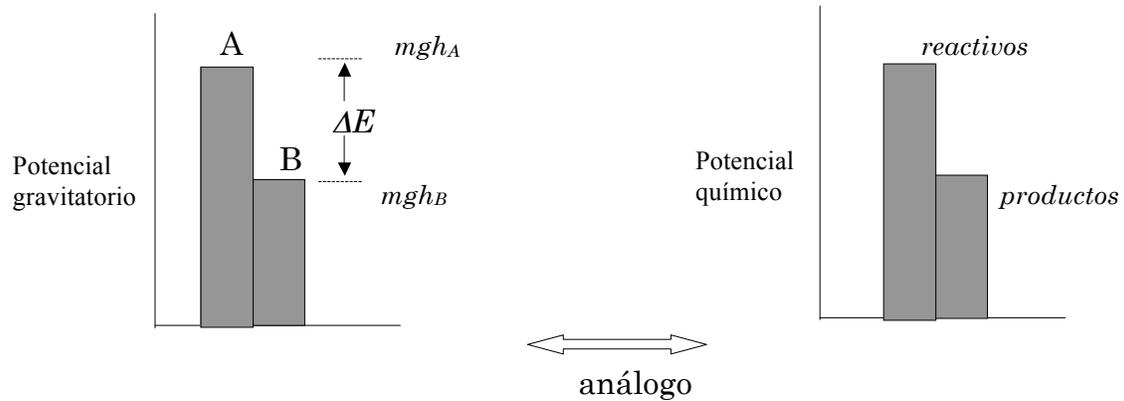
Extrapolando ahora el concepto de equilibrio térmico en la corteza al problema de “equilibrio termodinámico”:

- En un sistema termodinámico en equilibrio, ninguna de sus propiedades varía con respecto al tiempo o distancia.
- La presencia de gradientes físicos o químicos altera el estado de equilibrio.
- Después de la perturbación el sistema vuelve a su estado de equilibrio o de mínima energía (o potencial mínimo).

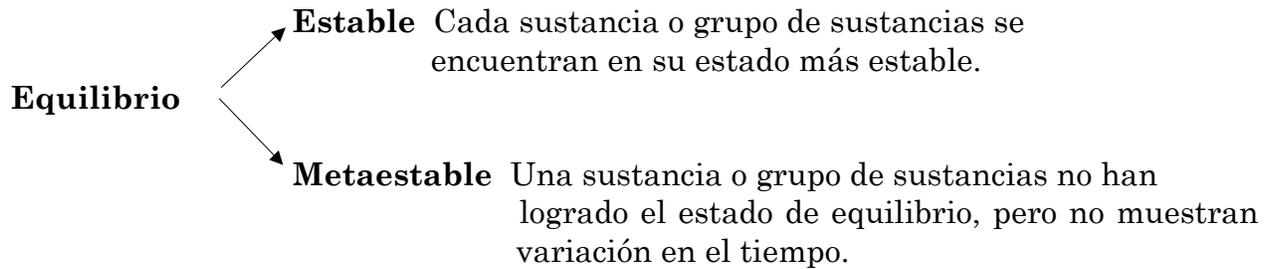
Consideremos un ejemplo mecánico del estado de equilibrio:



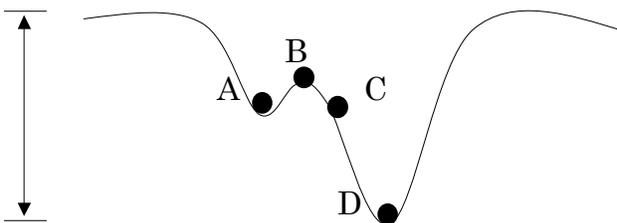
Haciendo la analogía a una reacción química donde A = reactivos y B = productos:



Los sistemas químicos tienden a minimizar su contenido energético



Ej. Sobreenfriamiento del H₂O: el agua líquida puede enfriarse bajo los 0 [°C] sin que se forme hielo. Sin embargo, cualquier perturbación del estado de equilibrio “metaestable” del agua (introducir un sólido o mover el agua) conllevará al congelamiento inmediato del sistema.



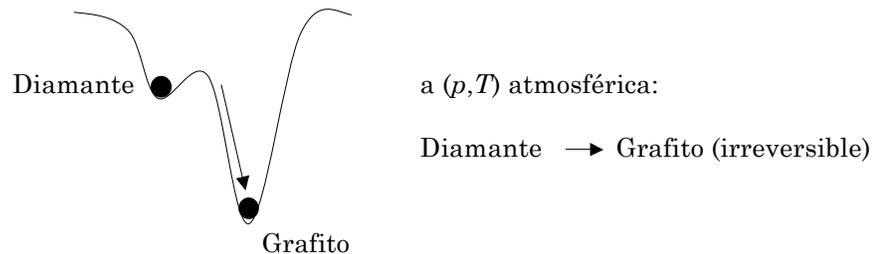
- A = equilibrio metaestable
- B = inestable
- C = inestable
- D = equilibrio estable

Procesos reversibles e irreversibles

Procesos Irreversibles

Son todos aquellos procesos naturales que ocurren en una sola dirección, y que se llevan a cabo en etapas finitas (Δ). Si el proceso es una reacción química, es importante mencionar que el término “irreversible” se aplica para un determinado “set” de condiciones (ej. T, p).

Ej. transformación de diamante en grafito es irreversible a condiciones ambientales. Sin embargo, el proceso es imperceptible a escala de tiempo humana debido a la lentísima cinética de la reacción.



Procesos Reversibles

Son todos aquellos procesos “ideales” que ocurren en etapas infinitesimales de tal forma que el sistema se mantiene en equilibrio en cada una de las etapas parciales. La importancia de este concepto radica en que los cambios en las propiedades termodinámicas en procesos reversibles pueden ser fácilmente calculados.

Además, si se puede probar que los cambios en las propiedades son *independientes de la trayectoria* (es decir, dependen sólo de los estados inicial y final), entonces el cambio calculado en condiciones reversibles es idéntico para el mismo proceso realizado en forma irreversible.

La reversibilidad y el equilibrio están íntimamente relacionados:



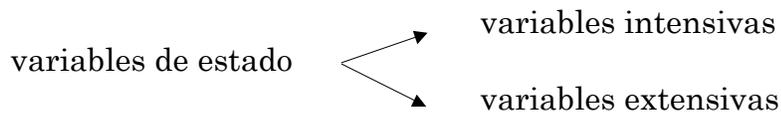
$$d\xi = \dot{n}_A = \dot{n}_B = \frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = 0 \quad (\text{equilibrio estático})$$

$$d\xi = -\dot{n}_A = \dot{n}_B = -\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} \neq 0 \quad (\text{equilibrio dinámico})$$

Variables y funciones de estado

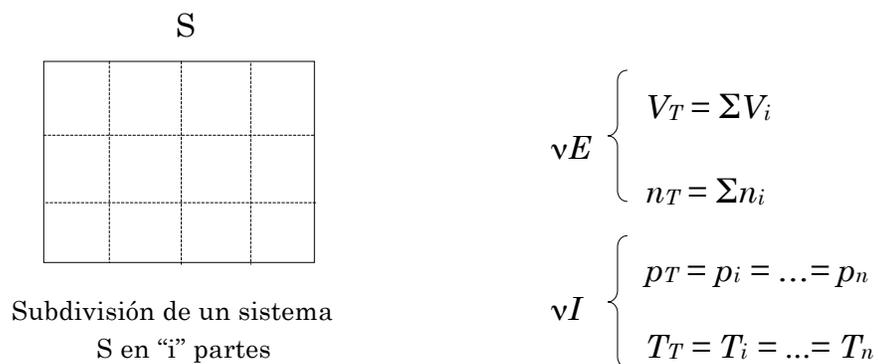
Las **variables de estado** corresponden a propiedades medibles de la materia que describen el estado macroscópico de un sistema. Las variables de estado determinan el estado presente del sistema, independientemente de la trayectoria o camino para llegar a él (p, T, V, ρ, η , etc).

Las variables de estado dependen únicamente del estado de equilibrio y no de la manera en que el sistema cambia de un estado a otro!!



Variables Extensivas Dependen de la masa total del sistema. El valor de cualquier propiedad extensiva se obtiene sumando los valores de la misma en todas las partes del sistema. Ej. volumen (V), número de moles (n).

Variables Intensivas Son independientes de la masa total del sistema. Se miden en cualquier parte del sistema, y tienen un valor uniforme en cualquier punto del sistema en equilibrio. Ej. temperatura (T), presión (p).



Toda variable extensiva (vE) se transforma en intensiva (vI) al dividir por otra variable extensiva (vE'):

$$vI = \frac{vE}{vE'}$$

Las variables de estado definen **funciones de estado**, que controlan las variaciones entre estados durante un determinado proceso. Una función de estado z definida por $z = f(x, y)$ y su diferencial dz debe cumplir los siguientes requisitos matemáticos:

- El diferencial total dz debe ser exacto, de acuerdo al test de Euler.

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

Si M y N son funciones conocidas, dz es un diferencial exacto si:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

- Para cualquier proceso $z_1(x, y) \rightarrow z_2(x, y)$, el cambio Δz es independiente de la trayectoria. De esta forma, puede ser calculado sólo en base a los estados iniciales y finales del sistema:

$$\Delta z = z_2(x, y) - z_1(x, y) = \int_1^2 dz(x, y)$$

- El cambio neto en un ciclo es siempre cero:

$$\oint dz(x, y) = 0$$

Ejemplos

- las funciones más utilizadas en Termodinámica (energía interna U , entalpía H , entropía S , energía libre de Gibbs G) son todas funciones de estado, independientes de la trayectoria. Haciendo un análogo mecánico, son equivalentes a fuerzas conservativas tales como la gravedad.
- el calor Q y el trabajo W no son funciones de estado, sino funciones de trayectoria. Sus diferenciales son inexactos, e integrados en un ciclo no se anulan. Análogamente, son equivalentes a fuerzas disipativas tales como el roce.

Fases y Componentes

El estado de los sistemas termodinámicos está definido por la magnitud de sus variables extensivas e intensivas. Sin embargo, es necesario definir ciertos términos que se refieren a las características de la materia que componen el sistema:

Fase (P) Parte de un sistema que es físicamente homogénea, con límites claros y definidos y, por lo tanto, mecánicamente separable de las otras fases adyacentes. En la naturaleza existen tres tipos de fases: sólidas, líquidas y gaseosas. De esta forma, los sistemas se dividen en homogéneos (1 fase) y heterogéneos (2 o más fases). La forma, orientación y posición de la fase con respecto a las otras es irrelevante, por lo que una fase puede aparecer en varias posiciones dentro de un sistema.

Ej. Los minerales que conforman un granito (Qz, Pl, K-Feld, Msc) constituyen fases individuales de ese sistema, ya que son idealmente homogéneos y mecánicamente separables entre sí. Sin embargo, el conjunto de gases individuales (CO_2 , SO_2 , Cl_2 , etc) que conforman una fumarola volcánica constituyen una sola fase gaseosa.

Componente (c) Es un término utilizado para describir la composición química de un sistema, y corresponde al mínimo número de entidades químicas independientes necesarias para especificar la composición de todas las fases presentes en el sistema.

Ej. En un sistema simple definido por la disolución de sal en agua líquida en equilibrio con vapor de agua (interfase océano-atmósfera), tendremos dos fases (líq+vap) y dos componentes ($\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$). Por otra parte, el componente único SiO_2 describe la composición de todas las fases naturales de la sílice (cuarzo, cristobalita, tridimita, etc.).

Grados de libertad (f) Corresponde al número de variables intensivas (p, T principalmente) que podemos variar de tal manera de mantener el número de fases constante en un sistema en equilibrio. Por ejemplo, si tenemos tres fases que coexisten en equilibrio a (p, T) fija, basta con que variemos levemente las condiciones de (p, T) para cambiar el equilibrio de las fases. Las fases, componentes y grados de libertad se relacionan mediante la “regla de las fases de Gibbs”:

$$f + P = c + 2$$