

Estudio de los efectos cuánticos en los procesos de fraccionamiento isotópico

R.D. ARIZABALO

Gerencia de Investigación Aplicada en Geociencias

Instituto Mexicano del Petróleo, 07730 México, D.F., México

Recibido el 19 de mayo de 1995; aceptado el 22 de noviembre de 1995

RESUMEN. A partir de los fundamentos teóricos establecidos por las mecánicas cuántica y estadística, es posible explicar uno de los fenómenos naturales más comunes: el llamado fraccionamiento isotópico. Se presenta un desarrollo que conecta la razón de funciones de partición con la constante de equilibrio de una reacción de intercambio isotópico. La función de partición para gases considera la contribución de las energías traslacional, rotacional y vibracional de las moléculas. Para las fases condensadas se considera la contribución vibracional. Se encuentra que cuando sólo se intercambia un átomo en la reacción de intercambio isotópico, la constante de equilibrio es igual al factor de fraccionamiento isotópico.

ABSTRACT. It is possible to explain a very common natural phenomenon, the so called isotope fractionation, through the theoretical foundations provided by quantum and statistical mechanics. A connection between the partition function ratios and the equilibrium constant for an isotopic exchange reaction is shown. The partition function for gases involves contributions from translational, rotational and vibrational molecule energies. For condensed phases only vibrational contributions are considered. In addition, when it is just one atom involved into an isotopic exchange reaction, the equilibrium constant equals to the isotope fractionation factor.

PACS: 82.20.Tr; 82.30.Hk; 82.60 He

1. INTRODUCCIÓN

Ciertas propiedades termodinámicas de las moléculas dependen de las masas de los átomos que las componen y estas pequeñas diferencias de masa producen el fraccionamiento isotópico. La energía de una molécula en un gas, por ejemplo, se puede describir en términos de las interacciones entre los electrones más las componentes traslacional, rotacional y vibracional de los átomos en la molécula.

Las moléculas que contienen diferentes isótopos de un elemento en posiciones equivalentes, tienen diferentes energías debido a las diferencias en las componentes vibracionales las cuales dependen de la masa.

En el caso de los isótopos más ligeros, como el hidrógeno y el deuterio, las diferencias en la componente rotacional son también importantes. La energía de una molécula disminuye al disminuir la temperatura, sin embargo, en el cero absoluto, la energía tiene un cierto valor finito llamado energía de punto cero, el cual es $h\nu/2$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia vibracional.

En la aproximación del oscilador armónico, la frecuencia de vibración de una molécula es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa. Por lo tanto, una molécula

que contenga al más ligero de dos isótopos, tiene una frecuencia vibracional mayor y, por lo tanto, una energía de punto cero más alta que el de una molécula que tuviera al isótopo pesado. Una consecuencia del fenómeno anterior, es que los enlaces formados por el más ligero de dos isótopos son más débiles y por lo tanto se rompen más fácilmente, haciendo que la molécula con el isótopo ligero sea más reactivo que una molécula similar que contenga al isótopo pesado.

Las propiedades termodinámicas de las moléculas isotópicas y su fraccionamiento se han tratado por Urey [1], Bigeleisen y Mayer [2], Bigeleisen [3,4], Broecker y Oversby [5], Bottinga y Javoy [6], entre otros. Aquí se presenta una versión condensada y breve.

El fraccionamiento isotópico, en general, depende de varias clases de procesos físicos y reacciones químicas [7]:

- i) Las reacciones de intercambio isotópico que consideran las redistribuciones de isótopos de un elemento entre las diferentes moléculas que contienen ese elemento.
- ii) Las reacciones unidireccionales en las que la velocidad de reacción depende de las composiciones isotópicas de los reactantes y productos.
- iii) Los procesos físicos, tales como evaporación y condensación, fusión y cristalización, adsorción y desorción, y difusión de iones o moléculas debido a la concentración o a gradientes de temperatura en las que entra en juego la diferencia de masa.

El fraccionamiento isotópico que ocurre durante tales procesos se indica por el factor de fraccionamiento α que se define más adelante. En algunos casos, los factores de fraccionamiento se pueden calcular por medio de las funciones de partición de la mecánica estadística, utilizando frecuencias vibracionales determinadas experimentalmente. Tales cálculos son posibles sólo para sistemas compuestos de gases y líquidos y no son aplicables directamente a sistemas que contienen sólidos, a menos que se consideren términos adicionales de la energía que surgen de las vibraciones de la red. En cualquier caso, el factor de fraccionamiento para cualquier sistema dado depende de la temperatura en general, y se aproxima a uno al aumentar las temperaturas. Esto significa que el fraccionamiento isotópico en la naturaleza es por lo tanto interpretable en términos de las temperaturas ambientales. Aun cuando los factores de fraccionamiento son predecibles teóricamente, la interpretación de las variaciones observadas de la composición isotópica de los materiales naturales es principalmente empírica y recae sobre todo en generalizaciones de grandes conjuntos de datos observacionales o considera comparaciones de muestras naturales a resultados experimentales obtenidos en el laboratorio.

El término "fraccionamiento isotópico" se refiere a la separación parcial de los isótopos que ocurren durante los procesos físicos y químicos. Esta separación resulta por las pequeñas diferencias en las propiedades físico-químicas de las moléculas isotópicamente substituidas; estas diferencias dan lugar a los "efectos isotópicos". Pueden ocurrir efectos isotópicos cinéticos y en equilibrio. Los efectos isotópicos cinéticos ocurren cuando las velocidades de las reacciones químicas o de los procesos físicos (p. ej., evaporación) de las especies isotópicas difieren entre sí.

El fraccionamiento isotópico en equilibrio ocurre porque son diferentes las propiedades termodinámicas de las especies isotópicamente substituidas. De esta forma, cuando se aproxima el equilibrio termodinámico entre componentes y fases, los isótopos se redistribuyen entre ellos para obtener un estado de energía libre mínima en el sistema. El

fraccionamiento isotópico en reacciones químicas y en muchos procesos físicos en la naturaleza, ya sean debidos a efectos en equilibrio o cinéticos, es una función de las frecuencias vibracionales de las moléculas.

La mecánica cuántica requiere que un oscilador molecular (por ejemplo, átomos que participan en un enlace químico) esté restringido a niveles discretos de energía. Se puede deducir información acerca del fraccionamiento isotópico al considerar el efecto de la sustitución isotópica sobre el nivel de energía vibracional más bajo permitido o el estado de punto cero. La sustitución de un isótopo pesado disminuye la energía de punto cero de un oscilador molecular porque la frecuencia vibracional es inversamente proporcional a las masas de los átomos en la molécula.

El cambio en la energía de punto cero (frecuencia vibracional) significa que los enlaces formados por el isótopo más ligero tiene menos energía (potencial) de asociación que aquellos formados por el isótopo más pesado. En consecuencia, las especies isotópicas ligeras reaccionarán preferentemente durante una reacción química más que las especies isotópicas pesadas. Esto explica una observación general importante en los efectos isotópicos cinéticos (p. ej., en el proceso de evaporación del agua en la superficie del océano, el isótopo pesado del oxígeno se queda en la fase líquida).

El efecto de la masa isotópica sobre la energía vibracional de los osciladores moleculares explica algunas características generales de los efectos isotópicos. Para calcular los efectos de la temperatura sobre el fraccionamiento isotópico en equilibrio se requiere de una teoría muy elaborada. Bigeleisen y Mayer [2] y Urey [1], dedujeron razones de funciones de partición para gases ideales basados en los principios de la mecánica estadística. Predijeron la dependencia del fraccionamiento isotópico con la temperatura entre las moléculas del gas ideal. Los resultados de sus cálculos se pueden resumir como sigue: a frecuencias vibracionales bajas (estado base) y/o a temperaturas altas, $\ln \alpha$ es proporcional a T^2 (T en Kelvins). Esta relación se predice para el fraccionamiento isotópico entre las fases anhidras a temperaturas mayores que la temperatura ambiente. A frecuencias altas y/o temperatura baja, $\ln \alpha$ es proporcional a T^{-1} .

Debido a las altas frecuencias de estiramiento del enlace O-H, el fraccionamiento isotópico del oxígeno e hidrógeno en los sistemas que involucran agua o minerales que llevan hidroxilos (p. ej., minerales arcillosos) se espera que muestre dependencias complicadas con la temperatura [8]. Se observa que a temperaturas muy altas, los factores de fraccionamiento se aproximan a la unidad (es decir, no hay fraccionamiento) debido a que la energía de los osciladores moleculares llega a ser independiente de la masa y de la intensidad del enlace.

2. NOTACIÓN PARA EXPRESAR LAS COMPOSICIONES ISOTÓPICAS

La notación empleada para reportar los resultados isotópicos se llama "valor δ " y se define como

$$\delta(x) = \left(\frac{R_x}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \times 10^3,$$

donde R_x es la razón isotópica de la muestra (D/H , $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$, $^{15}N/^{14}N$, $^{34}S/^{32}S$, etc.) y R_{std} es la razón correspondiente de un estándar. El valor δ es la diferencia relativa en la razón isotópica (expresada como el isótopo raro, pesado, contra el isótopo ligero, abundante) entre la muestra y el estándar, en partes por mil ($^0/_{00}$). El valor δ depende de la razón isotópica del estándar y puede ser positivo (cuando $R_x > R_{std}$) o negativo (cuando $R_x < R_{std}$).

El fraccionamiento isotópico entre dos sustancias A y B en algún proceso específico, se expresa como un factor de fraccionamiento

$$\delta_{A-B} = \frac{R_A}{R_B};$$

pero de la definición de δ , $10^{-3}\delta(A) = \frac{R_A}{R_{std}} - 1$,

$$R_A = [1 + 10^{-3}\delta(A)] R_{std}.$$

Entonces, en términos de los valores δ medidos,

$$\alpha_{A-B} = \frac{[1 + 10^{-3}\delta(A)]}{[1 + 10^{-3}\delta(B)]},$$

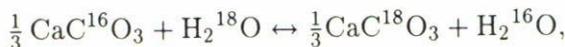
$$\alpha_{A-B} = \frac{[1000 + \delta(A)]}{[1000 + \delta(B)]}.$$

Los valores α se pueden aplicar a procesos que involucran efectos isotópicos cinéticos o en equilibrio, aunque los últimos son más comunes.

En el caso de fraccionamiento isotópico en equilibrio entre los compuestos A y B, el factor de fraccionamiento (α) está relacionado a la constante en equilibrio normal (K) para la reacción de intercambio isotópico por

$$\alpha = K^{1/n},$$

donde n es el número de átomos intercambiados, suponiendo que los isotópicos están distribuidos aleatoriamente sobre todos los sitios o posiciones en los compuestos que se equilibran. Las reacciones más comunes involucran sólo un átomo intercambiado. Por ejemplo, el intercambio isotópico del oxígeno entre el $CaCO_3$ y el H_2O se escribe como



tal que,

$$K = \frac{[CaC^{18}O_3]^{1/3} [H_2^{16}O]}{[CaC^{16}O_3]^{1/3} [H_2^{18}O]},$$

$$= \frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{CaCO_3}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{H_2O}},$$

$$K = \alpha.$$

Dado que los factores de fraccionamiento isotópico tienen valores cercanos a la unidad, se pueden expresar en por mil con la introducción del valor ϵ definido como

$$\epsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \times 1000.$$

Por otra parte, el logaritmo de $(1 + x)$ se puede aproximar en serie de Maclaurin como

$$\ln(1 + x) \cong x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

Aplicando el resultado anterior, podemos ver que

$$\ln(1.00X) = \ln(1 + 0.00X) \sim 0.00X,$$

por lo que

$$10^3 \ln(1.00X) \cong X.$$

Así, para valores típicos de α ($\cong 1.00X$), $10^3 \ln \alpha$ expresa el fraccionamiento en partes por mil. Este valor se aproxima muy bien por la diferencia en valores δ :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{[1 + 10^{-3}\delta(A)]}{[1 + 10^{-3}\delta(B)]}, \\ \ln \alpha &= \ln[1 + 10^{-3}\delta(A)] - \ln[1 + 10^{-3}\delta(B)], \\ &\cong 10^{-3}\delta(A) - 10^{-3}\delta(B), \end{aligned}$$

entonces, $10^3 \ln \alpha \cong \delta(A) - \delta(B)$.

3. EFECTOS ISOTÓPICOS CINÉTICOS

De acuerdo a O'Neil [9], los efectos isotópicos cinéticos son tan comunes en la naturaleza como en el laboratorio y sus magnitudes son comparables y algunas veces mayores a los efectos isotópicos en equilibrio. Los efectos isotópicos cinéticos se asocian con procesos unidireccionales, rápidos o incompletos, como la evaporación, difusión y reacciones de disociación. Los ejemplos de evaporación y difusión se explican por las diferentes velocidades traslacionales de las moléculas isotópicas que se mueven en la fase o a través de una frontera de fase.

La teoría cinética nos dice que la energía cinética promedio por molécula (E.C.) es la misma para todos los gases ideales a una temperatura dada. Como ejemplo se pueden considerar las moléculas isotópicas $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ y $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ que tienen pesos moleculares de 28 y 30, respectivamente. Resolviendo la expresión que iguala las energías cinéticas (E.C.

$= \frac{1}{2}Mv^2$) de ambas especies isotópicas, se encuentra que la razón de velocidades de las especies isotópicas ligera a pesada es

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}M_1v_1^2 &= \frac{1}{2}M_2v_2^2, \\ \frac{v_1}{v_2} &= \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{30}{28}\right)^{1/2} = 1.034.\end{aligned}$$

Es decir, sin considerar la temperatura, la velocidad promedio de las moléculas $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$ es 3.4 por ciento mayor que la velocidad promedio de las moléculas $^{12}\text{C } ^{18}\text{O}$ en el mismo sistema. De esta manera, en los gases ésta y otras diferencias de velocidad son la causa de fraccionamientos isotópicos. Las moléculas isotópicamente ligeras se difunden preferencialmente hacia fuera del reservorio y dejan el sistema enriquecido en el isótopo pesado.

En el caso de la evaporación, las mayores velocidades traslacionales promedio de las moléculas ligeras, les permite salir preferencialmente de la superficie del líquido, dando por resultado un fraccionamiento isotópico entre el vapor y el líquido. Para el caso del oxígeno, en el océano $\delta^{18}\text{O} = 0$ por definición, sin embargo, sobre el océano el vapor de agua tiene $\delta^{18}\text{O} = -13 \text{ ‰}$. No obstante, dependiendo de la temperatura de evaporación el valor en equilibrio debe ser -9 partes por mil. Cuando la fase vapor se aproxima a la saturación o a la presión de vapor en equilibrio, el fraccionamiento isotópico toma el valor del fraccionamiento en equilibrio. En la saturación, las tasas de transferencia molecular entre líquido y vapor y entre vapor y líquido son iguales. Por otra parte, la condensación es básicamente un proceso en equilibrio.

A diferencia de los isótopos ligeros, las moléculas con el isótopo pesado son más estables y tienen energías de disociación más altas. Es más fácil romper, por lo tanto, enlaces de moléculas con isótopos ligeros como $^{12}\text{C-H}$ y $^{32}\text{S-O}$, que los enlaces $^{13}\text{C-H}$ y $^{34}\text{S-O}$ con isótopos pesados.

Las diferencias en las energías de disociación producen efectos isotópicos cinéticos, estos efectos pueden ser muy grandes en las reacciones de disociación y bacterianas que ocurren en la naturaleza. A pesar de su importancia, los efectos isotópicos cinéticos son muy raros en los procesos de alta temperatura que ocurren en la Tierra. Puede ocurrir que cuando las tasas de intercambio isotópico entre minerales que coexisten o entre mineral y fluido sean diferentes, conlleven a procesos fuera del equilibrio. Sin embargo, estos procesos no se explican por efectos isotópicos cinéticos sino por una serie de reacciones de intercambio isotópico en equilibrio que no se han completado.

4. EFECTOS ISOTÓPICOS EN EQUILIBRIO

Al considerar los efectos isotópicos en equilibrio, es muy importante observar el efecto de la masa atómica sobre la energía de enlace. Así, cuando se considera una molécula diatómica y se sustituye un isótopo ligero por uno pesado, la forma de la curva de energía potencial no cambia (Fig. 1), ya que no cambian las cargas nucleares ni las distribuciones electrónicas.

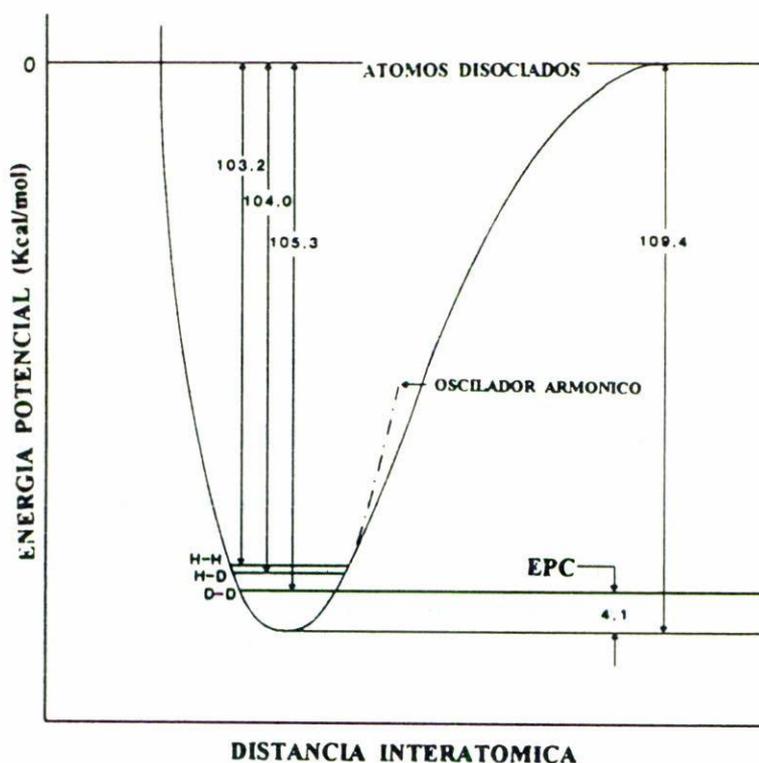


FIGURA 1. Curva de energía potencial para la molécula de hidrógeno. Se muestra la energía potencial y los niveles de energía vibracional $n = 0$ de las tres formas isotópicas de la molécula. Al aumentar la temperatura, las vibraciones de todas las moléculas se vuelven crecientemente anarmónicas. Las moléculas que contienen al isótopo pesado (deuterio) son más estables (tienen energías de disociación más grandes) que las moléculas con el isótopo ligero. Los fraccionamientos isotópicos se explican por diferencias en sus EPC.

En la aproximación del oscilador armónico, los niveles de energía vibracional de una molécula diatómica vienen dados por

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad (1)$$

donde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ es el número cuántico principal; $\hbar = h/2\pi$, $h = 6.624 \times 10^{-27}$ erg-seg, es la constante de Planck, y $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular (seg^{-1}).

En el estado vibracional base $n = 0$ y $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$, corresponde a la energía vibracional de la molécula a la temperatura del cero absoluto y se le llama "energía de punto cero" (EPC).

A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas de un gas están en un estado vibracional base.

La EPC es el intervalo entre la parte más baja del pozo de energía potencial y el nivel de energía vibracional cero, como se muestra en la Fig. 1.

De acuerdo a la ley de Hooke, en un oscilador armónico la frecuencia está relacionada

con la masa por

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2)$$

donde k = constante de la fuerza (dinas/cm),

$$\mu = \text{masa reducida} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B};$$

μ es la masa reducida para una molécula AB cuyos átomos constituyentes tienen pesos atómicos M_A y M_B .

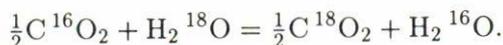
En cálculos termodinámicos y espectroscópicos, la frecuencia se expresa normalmente en número de onda ϖ (cm^{-1}) = $2\pi/\lambda$, donde λ = longitud de onda (cm). Entonces, $\varpi = \omega/c$, que puede reescribirse como $c = \lambda\nu$, donde c es la velocidad de la luz. En una sustitución isotópica, k no cambia porque sólo depende de la forma de la curva de energía potencial. Sin embargo, μ sí cambia porque depende de los pesos atómicos. Entonces, si el átomo A es reemplazado por su isótopo pesado A' , se observa que

$$\mu' > \mu, \quad \nu' < \nu, \quad E' < E.$$

Es decir, las moléculas que contienen el isótopo pesado son más estables (mayor energía de amarre) que las moléculas con el isótopo ligero. Éste es un efecto mecánico cuántico que depende de la energía de punto cero. Esto se explica fácilmente al observar la dependencia que tiene la frecuencia angular con la masa reducida en la Ec. (2). Así, al aumentar μ disminuye ω , lo que a su vez hace que E en la Ec. (1) disminuya. Por tanto, en el estado base ($n = 0$), la energía de punto cero será menor para la molécula que tiene al isótopo pesado.

A temperaturas elevadas, las moléculas se excitan a niveles vibracionales más altos ($n > 0$) y disminuye la diferencia de energías entre las especies isotópicas. En la Fig. 1 se observa que a altas temperaturas la curva de energía potencial para la molécula diatómica del hidrógeno se aparta del comportamiento predicho por el oscilador armónico. A pesar de que la aproximación del oscilador armónico juega un papel fundamental en el desarrollo de la teoría del fraccionamiento isotópico, deben considerarse las correcciones "anarmónicas" cuando se incluyen altas temperaturas. Los métodos de la mecánica estadística permiten hacer un tratamiento cuantitativo de los efectos de la temperatura sobre el proceso de fraccionamiento isotópico y se discutirán posteriormente.

Por otro lado, se encuentra que las diferencias en la energía libre asociadas con el efecto isotópico (sea químico o físico) son alrededor de 1000 veces más pequeñas que las energías de enlace típicas o que el calor de reacciones químicas. En el caso de la reacción de intercambio isotópica entre CO_2 y H_2O , en la que se intercambia un átomo de oxígeno entre las dos moléculas, puede escribirse como



Si la reacción de intercambio se lleva a cabo a 25°C, la constante de equilibrio es 1.0412. El cambio en la energía libre, $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -23.9$ cal/mol, es un valor típico para las reacciones de intercambio isotópico a baja temperatura. Se deduce que estas diferencias tan pequeñas de energía libre no son la fuerza conductora de las reacciones químicas. Por otra parte, el intercambio isotópico en equilibrio parece razonable suponer que se debe establecer durante las reacciones cuyos productos están en equilibrio químico (mineralógico). De hecho, la demostración de que los minerales en una roca están en equilibrio isotópico con el oxígeno, es una fuerte evidencia de que la roca está en equilibrio químico. Las condiciones predeterminadas como romper o reformar los enlaces Al-O y Si-O para permitir la distribución en equilibrio del ^{18}O entre los minerales, debería ser suficiente para alcanzar el equilibrio químico en el sistema.

Para las reacciones de intercambio isotópico, el cambio en la energía total es precisamente la diferencia en la energía de punto cero entre las dos especies moleculares. Como se mencionó anteriormente, un valor típico para el cambio en la energía de una reacción de intercambio isotópico es aproximadamente 20 cal/mol. Al igual que todas las constantes de equilibrio, las constantes de equilibrio para las reacciones de intercambio isotópico son dependientes de la temperatura, por ello su uso en termometría.

5. LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN

La función de partición es una relación matemática que surge de la mecánica estadística y que a través de ella se expresan las principales funciones termodinámicas, incluyendo la constante de equilibrio. Las funciones de partición contienen toda la información de la energía que tiene una molécula y se utilizan para calcular las constantes de equilibrio (factores de fraccionamiento) en las reacciones de intercambio isotópico.

Por otra parte, la energía interna de una molécula (E_{int}), se puede aproximar con la suma de todas las formas de energía que puede tener la molécula: traslacional (E_{tr}), rotacional (E_{rot}), vibracional (E_{vib}), electrónica (E_{el}) y de espín nuclear (E_{sp}) [10, 11]:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + E_{\text{sp}}. \quad (3)$$

Generalmente, las contribuciones de las energías electrónica y de espín nuclear son muy pequeñas, por lo que podemos despreciarlas en la deducción siguiente.

De acuerdo a la mecánica estadística, se puede obtener la razón entre el número (n_E) de moléculas con energía E_{int} en un conjunto de moléculas (n_0) con energía de punto cero, dando un peso estadístico (g_i) a la distribución de Boltzmann:

$$\frac{n_E}{n_0} = g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (4)$$

donde T es la temperatura del conjunto en equilibrio y k es la constante de Boltzmann ($k = 1.381 \times 10^{-16}$ erg/°K).

Es posible que varios estados del sistema tengan el mismo nivel de energía E_i , por lo que dicho nivel se dice que está "degenerado" y debe asignársele un peso estadístico (g_i)

que es igual al número de niveles sobrepuestos. Si se suman todos los términos del lado derecho de la Ec. (4) se obtiene la "función de partición" Q , llamada "suma-sobre-estados" o "suma estadística" [12, 13]:

$$Q = \sum g_i e^{-E_i/kT}. \quad (5)$$

La energía interna ordinaria (E) es la energía promedio de un conjunto de moléculas. Si las energías permitidas del sistema completo son E_1, E_2, \dots, E_i , la energía promedio se escribe como

$$E = \frac{\sum n_i E_i}{\sum n_i} = \frac{\sum g_i E_i e^{-E_i/kT}}{\sum g_i e^{-E_i/kT}}. \quad (6)$$

En términos de la función de partición [Ec. (5)], podemos reescribir la ecuación anterior, colocando Q en el denominador de la Ec. (6):

$$E = \frac{\sum g_i E_i e^{-E_i/kT}}{Q};$$

entonces,

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}. \quad (7)$$

Es decir, obtuvimos una conexión entre la función termodinámica E y las funciones de partición. Siguiendo esta línea de razonamiento, podemos encontrar también las funciones P , V y S en términos de las funciones de partición. Por ejemplo, una función termodinámica escrita en términos de funciones de partición molar (R en vez de k):

$$S = \frac{E}{T} + R \ln Q. \quad (8)$$

Se ha encontrado que las constantes de equilibrio pueden escribirse en términos de las funciones de partición de los reactivos y productos. Así, para el caso general de una reacción de intercambio isotópico



donde A y B son las sustancias involucradas; la constante de equilibrio se puede escribir como

$$K = \frac{(Q_{A_2})^a (Q_{B_1})^b}{(Q_{A_1})^a (Q_{B_2})^b} = \frac{(Q_2/Q_1)_A^a}{(Q_2/Q_1)_B^b}, \quad (10)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las moléculas substituidas por los isótopos ligero y pesado de un elemento, respectivamente.

Para calcular las constantes de equilibrio en las reacciones de intercambio isotópico, se necesitan calcular primero las razones de funciones de partición para las sustancias de interés. Más adelante se escribirán las expresiones para las funciones de partición (y razones de funciones de partición) de moléculas diatómicas que se consideran gases ideales, rotores rígidos, y osciladores armónicos. Se hará posteriormente una generalización al caso poliatómico y, finalmente, se abordarán las complicaciones en el tratamiento de las fases condensadas.

De la Ec. (3) se sigue que la función de partición total para un gas ideal es igual al producto de las funciones de partición para cada forma de energía [10]:

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{tr}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}}. \quad (11)$$

Ya se conocen las funciones de partición para cada una de estas formas de energía y se examinarán en los párrafos siguientes. A través de aproximaciones adecuadas será posible aproximar Q_2/Q_1 como una función de las frecuencias vibracionales y de la temperatura únicamente.

6. LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN TRASLACIONAL

De acuerdo a los planteamientos básicos de la mecánica cuántica, todas las formas de energía están cuantizadas, por lo que ésta sólo puede tomar ciertos valores discretos. Se encuentra que por arriba de los 2 K (275°C) los cuantos de energía traslacional son tan pequeños, y los niveles de energía están tan estrechamente espaciados, que es posible evaluar como una integral la suma que aparece en la función de partición traslacional:

$$Q_{\text{tr}} = \sum g_{\text{tr}} e^{-E_{\text{tr}}/kT} = \int e^{-E_{\text{tr}}/kT} dn, \quad (12)$$

donde se está integrando sobre todo el número de niveles de energía (dn) en el intervalo de energía dE . La energía del movimiento de traslación de una partícula en una caja cúbica de lado a , es para cada grado de libertad,

$$E_{\text{tr}} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}; \quad (13)$$

sin embargo, la longitud de onda es

$$\lambda = \frac{h^2}{8a^2 mkT} = \text{cte.} \quad (14)$$

y

$$\frac{E_{\text{tr}}}{kT} = \frac{n^2 h^2}{8a^2 mkT} = n^2 \lambda, \quad (15)$$

por lo que, substituyendo los valores E_{tr}/kT en la función de partición (12), se obtiene para cada grado de libertad

$$Q_{tr} = \int_0^{\infty} e^{-n^2\lambda} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} a. \quad (16)$$

Para los tres grados de libertad

$$Q_{tr} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V, \quad (17)$$

donde el volumen de la caja es $V = a^3$. Sin embargo, el resultado es válido para un volumen de cualquier forma. Como lo que interesa es la razón de funciones de partición traslacionales, se reemplaza m por el peso molecular M , para obtener

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{tr} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \quad (18)$$

Es decir, la traslación molecular da pie a un fraccionamiento isotópico que sólo depende de la razón de los pesos moleculares elevada a la potencia 3/2 y no de la temperatura.

7. LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN ROTACIONAL

La solución de la ecuación de Schrödinger para una molécula diatómica en el modelo que la considera como un rotor rígido (mancuernas rotando alrededor de su centro de masa), permite las siguientes energías [10, 11]:

$$E = \frac{j(j+1)\hbar^2}{8\pi^2\mu r^2} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}, \quad (19)$$

donde j es el número cuántico rotacional, I el momento de inercia, $I = \mu r^2$, μ es la masa reducida y r la distancia interatómica.

La función de partición rotacional toma en cuenta dos detalles importantes; la degeneración de los niveles rotacionales y la simetría de las eigenfunciones moleculares. Además, la energía rotacional se puede distribuir en los dos ejes de rotación propios de la molécula diatómica. Las formas de distribuir j cuantos de energía entre los dos ejes es de $2j+1$, ya que en cada caso hay dos alternativas posibles para cada cuanto agregado, excepto para $j=0$. Por lo tanto, el peso estadístico de un nivel rotacional j , es $(2j+1)$, y la función de partición rotacional se escribe como

$$Q_{rot} = \sum (2j+1) e^{-j(j+1)\hbar^2/2IkT}, \quad (20)$$

Para la mayoría de las moléculas diatómicas, exceptuando el caso de los isótopos de hidrógeno, el espaciamiento de los niveles de energía es menor que kT , por lo que estos

pequeños espaciamentos permiten aproximar la suma como una integral que se evalúa en forma cerrada para obtener la función de partición clásica:

$$Q_{\text{rot}} = \int_0^\infty d[j(j+1)]e^{-j(j+1)c} = \int_0^\infty dx e^{-cx} = \frac{1}{c} = \frac{2IkT}{\hbar^2}. \tag{21}$$

Dependiendo de las propiedades de simetría de las eigenfunciones moleculares, para las moléculas diatómicas homonucleares ($^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, ...) los valores de j permitidos son o todos pares o todos impares. Para las moléculas diatómicas heteronucleares ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, ...) no hay restricción sobre los valores permitidos de la j . Para poder generalizar el resultado de la Ec. (21), surge la necesidad de introducir un número de simetría σ que puede valer 1 (heteronuclear) o 2 (homonuclear). La Ec. (21) también es válida para moléculas poliatómicas lineales; $\sigma = 1$ si la molécula no tiene un plano de simetría (como N_2O), $\sigma = 2$ si tiene un plano de simetría (como CO_2).

Por otra parte, para una molécula poliatómica no lineal,

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2(8\pi^3 ABC)^{1/2}(kT)^{3/2}}{\sigma h^3}, \tag{22}$$

donde A , B y C son los tres momentos principales de inercia de la molécula. El número de simetría σ es el número de maneras diferentes en que puede ser rotada una molécula para llevarla a una configuración indistinguible de la original [10]. Como ejemplos tenemos, para H_2O (triángulo isóceles) $\sigma = 2$, para NH_3 (pirámide triangular regular) $\sigma = 3$, y para CH_4 (tetraedro) y C_6H_6 (hexágono regular) $\sigma = 12$.

Se utilizan las funciones de partición clásicas para encontrar la razón de las funciones de partición rotacional. Para moléculas diatómicas,

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{rot}} = \frac{\sigma_1 I_2}{\sigma_2 I_1}; \tag{23}$$

y para moléculas poliatómicas,

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{rot}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1}\right)^{1/2} \tag{24}$$

8. FUNCIÓN DE PARTICIÓN VIBRACIONAL

Partiendo de la Ec. (1), se puede evaluar la función de partición de una molécula para los grados de libertad vibracionales, considerando los niveles de energía de un oscilador armónico:

$$E_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \tag{25}$$

Usualmente las contribuciones vibracionales a bajas temperaturas son muy pequeñas, por lo que esta aproximación es adecuada. A temperaturas altas las vibraciones reales pueden

tener una anarmonicidad grande. Sin embargo, para hacer cálculos exactos de la razón de las funciones de partición isotópicas se deben considerar algunas veces las correcciones anarmónicas [14].

Debido a que el espaciamiento entre los niveles de energía vibracional son grandes comparados con kT (la energía térmica total de una molécula), los términos de la suma de la función de partición vibracional no se puede integrar como se hizo en los casos traslacional y rotacional. Sin embargo, la serie se puede evaluar en forma cerrada para obtener la expresión exacta:

$$Q_{\text{vib}} = \sum_n e^{-E_n/kT} = \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}},$$

donde aplicamos la serie $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$.

Si definimos $U \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}$, tendremos para las moléculas diatómicas

$$Q_{\text{vib}} = \frac{e^{-U/2}}{1 - e^{-U}}. \quad (26)$$

Para las moléculas poliatómicas,

$$Q_{\text{vib}} = \prod_i \frac{e^{-U_i/2}}{1 - e^{-U_i}}. \quad (27)$$

Entonces, la razón de las funciones de partición vibracional para moléculas diatómicas es

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{diat}} = \frac{e^{-U_2/2}}{e^{-U_1/2}} \frac{1 - e^{-U_1}}{1 - e^{-U_2}}. \quad (28)$$

Para moléculas poliatómicas tendremos

$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{poliat}} = \prod_i \frac{e^{-U_{2i}/2}}{e^{-U_{1i}/2}} \frac{1 - e^{-U_{1i}}}{1 - e^{-U_{2i}}}, \quad (29)$$

donde los i s son los índices de la frecuencia para los modos normales de vibración. Si una molécula tiene n átomos, y es lineal, habrá $(3n - 6)$ frecuencias, pero si no es lineal, habrá $(3n - 5)$ frecuencias.

9. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LAS REACCIONES DE INTERCAMBIO ISOTÓPICO

9.1. Gases

Es posible calcular las constantes de equilibrio para las reacciones de intercambio isotópico a partir de la razón de funciones de partición de las dos sustancias que reaccionan. De acuerdo a la Ec. (10)

$$K = \frac{(Q_2/Q_1)_A^a}{(Q_2/Q_1)_B^b}$$

Supondremos aquí por simplicidad que en las reacciones de intercambio isotópico sólo se intercambia un sólo átomo en la reacción. De esta forma, el número n de átomos intercambiados no aparecerá en las ecuaciones siguientes. La razón de las funciones de partición para las energías traslacional, rotacional y vibracional de una molécula diatómica se escribe como (recordando que $Q_{\text{tot}} = Q_{\text{tr}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}}$)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \frac{\sigma_1 I_2}{\sigma_2 I_1} \frac{e^{-U_2/2}}{e^{-U_1/2}} \frac{1 - e^{-U_1}}{1 - e^{-U_2}}; \quad (30)$$

generalizando para moléculas poliatómicas, tendremos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1}\right)^{1/2} \prod_i \frac{e^{-U_{2i}/2}}{e^{-U_{1i}/2}} \frac{1 - e^{-U_{1i}}}{1 - e^{-U_{2i}}}. \quad (31)$$

Existe un teorema espectroscópico para una molécula diatómica que relaciona pesos atómicos, momentos de inercia y energía vibracional, conocido como el teorema de Teller-Redlich:

$$\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{3/2} \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{3/2} \frac{U_2}{U_1} = 1. \quad (32)$$

Existe una ecuación similar para el caso de moléculas poliatómicas. Con el uso del teorema anterior evitamos calcular momentos de inercia y estaremos en la posibilidad de calcular las razones de funciones de partición con las frecuencias vibracionales únicamente. Las razones así obtenidas son expresiones más simples que dependen de U , bajo las hipótesis de que las moléculas son rotores rígidos ideales con vibraciones armónicas. Para moléculas diatómicas

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{3/2} \frac{U_2}{U_1} \frac{e^{-U_2/2}}{e^{-U_1/2}} \frac{1 - e^{-U_1}}{1 - e^{-U_2}}; \quad (33)$$

para moléculas poliatómicas tendremos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{3/2} \prod_i^{3n-6} \frac{U_{2i}}{U_{1i}} \frac{e^{-U_{2i}/2}}{e^{-U_{1i}/2}} \frac{1 - e^{-U_{1i}}}{1 - e^{-U_{2i}}}. \quad (34)$$

Estas expresiones se utilizaron en los trabajos pioneros para encontrar el fraccionamiento isotópico entre moléculas gaseosas simples por Urey [1] y Bigeleisen y Mayer [2]. En particular, el tratamiento de Bigeleisen y Mayer es ilustrativo desde el punto de vista teórico porque muestra las diferentes dependencias de la temperatura del factor de fraccionamiento isotópico. El tratamiento que hace Urey es más fácil de usar para hacer cálculos y los resultados son ligeramente más precisos.

Multiplicando por $(m_1/m_2)^{3/2}$ a las razones señaladas en (33) y (34), obtenemos las razones de funciones de partición "reducidas". Debido a que $(m_1/m_2)^{3/2}$ es la razón de funciones de partición para un átomo que posee movimiento traslacional únicamente, las funciones de partición reducidas se reconocen como constantes de equilibrio para reacciones de intercambio entre el compuesto considerado y de los átomos separados del elemento isotópico. Es por ello que ahora (Q_2/Q_1) se referirá a la razón de funciones de partición reducidas.

Para realizar cálculos con la Ec. (34), Urey [1] definió

$$x_i = \frac{U_{1i} + U_{2i}}{4}, \quad \delta = \frac{U_{1i} - U_{2i}}{2}; \quad (35)$$

al hacer una expansión en términos de las δ s obtenidas se tiene

$$\ln(Q_2/Q_1) = \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \sum_i \ln \frac{U_{2i}}{U_{1i}} + \sum_i \{ \coth x_i (\coth^2 x_i - 1) \delta_i^3 + \dots \}, \quad (36)$$

en donde se pueden despreciar los términos mayores que δ_i^3 . La Ec. (36) la utilizó Urey para calcular valores Q_2/Q_1 para un gran número de moléculas gaseosas. Las frecuencias vibracionales fundamentales de las moléculas compuestas del isótopo abundante están disponibles en la literatura espectroscópica. En algunos casos, los datos espectroscópicos están disponibles para las moléculas que contienen al isótopo pesado, pero normalmente se debe calcular el "cambio de frecuencia" debido a la substitución isotópica. La aproximación de oscilador armónico se puede utilizar para calcular este cambio, pero la aproximación es burda y se utilizan entonces los modelos de campo de fuerza. En las tabulaciones de las razones de funciones de partición reducidas que se han calculado, las razones están dadas como $(Q_2/Q_1)1/n$ o como $1/n(\ln Q_2/Q_1)$, donde n es el número de átomos del elemento isotópico en el compuesto. El número n se introdujo para simplificar el uso de las tablas que se utilizan al calcular las constantes de equilibrio para las reacciones de intercambio isotópico, dichas reacciones están escritas en la forma acostumbrada, de tal manera que sólo un átomo se intercambió entre las dos sustancias.

Los mejores cálculos posibles de Q_2/Q_1 para un gran número de moléculas gaseosas fueron publicados por Richet *et al.* [15] utilizando las frecuencias disponibles más recientes y tomando en cuenta los desarrollos teóricos modernos incluyendo correcciones anarmónicas, correcciones cuánticas a la función de partición rotacional e interacciones rotación-vibración. Estos autores señalaron que la principal fuente de error al calcular los factores de fraccionamiento isotópico es la incertidumbre que existe en las constantes moleculares de vibración. Errores tan pequeños como 1 cm^{-1} en el cambio de frecuencia de una vibración puede llevar a errores en el valor del factor de fraccionamiento α que sean mayores que los límites de precisión de los análisis isotópicos modernos.

9.2. Fases condensadas

La teoría desarrollada para gases perfectos se puede extender a fases condensadas si se expresa la función de partición del líquido o cristal en términos de un conjunto de frecuencias vibracionales correspondientes a sus diferentes modos fundamentales de vibración.

Los sólidos cristalinos se pueden tratar como moléculas gigantes que consisten de N átomos unidos por fuerzas elásticas. Como se observó anteriormente, una molécula gaseosa poliatómica tiene $3N - 6$ grados de libertad, pero para un sistema donde N sea muy grande, podemos usar $3N$ grados vibracionales de libertad y despreciar el 6.

Los primeros modelos de los sólidos cristalinos fueron desarrollados por Einstein y Debye quienes supusieron que las $3N$ vibraciones mencionadas vienen de osciladores armónicos independientes. En el modelo de Einstein se les asignó a todos los osciladores una sola y misma frecuencia, mientras que en el modelo de Debye se usó un espectro de frecuencias vibracionales para el cristal. Estos modelos ajustan muy bien con los datos experimentales para las capacidades caloríficas molares. De hecho, para calcular la razón Q_2/Q_1 , se utilizan las funciones de Einstein-Debye que se establecieron a partir de los datos de la capacidad calorífica. La teoría de las capacidades caloríficas de Einstein surge al aplicar la teoría cuántica a las vibraciones de los átomos individuales, suponiendo que vibran con una sola frecuencia ν , la capacidad calorífica específica de un sólido es

$$C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

donde $x = h\nu/kT$; h es la constante de Planck y k la constante de Boltzmann.

Los minerales tienen grupos funcionales como CO_3 , OH , o varios agrupamientos atómicos de Al-O y Si-O , etc., cuyas frecuencias vibracionales "internas" están relacionadas a frecuencias correspondientes en solución o en el estado gaseoso. Las frecuencias de estos "modos ópticos" se pueden medir por espectroscopía óptica convencional (IR, Raman), pero se pueden calcular también de medidas de espectros más complicados y de las funciones de Einstein. Además de las vibraciones internas están las vibraciones de la red (libraciones) que surgen de los movimientos del arreglo particular de los átomos como un todo. Esta red o "modos acústicos" se pueden investigar con métodos modernos como los espectros de fonones y dispersión de neutrones, pero también se pueden calcular de las funciones de Debye.

Es interesante observar los valores típicos de las razones de funciones de partición y considerar las contribuciones relativas de los modos ópticos y acústicos a la razón de funciones de partición total de un sólido cristalino. Las razones de las funciones de partición reducidas para las vibraciones ópticas y acústicas del SiO_2 (cuarzo), CaCO_3 (calcita), y UO_2 , y las frecuencias observadas o calculadas de las vibraciones ópticas se observan en la Tabla I. Para obtener fraccionamientos por mil entre dos sustancias de los datos presentados como están en la tabla, se debe restar la razón de funciones de partición de una sustancia de la de otra. Por ejemplo, el fraccionamiento entre cuarzo y calcita a 25°C es $103.7 - 98.9 = 4.6$ partes por mil.

Existen $(3N - 3)$ vibraciones para los modos ópticos (algunos están degenerados), donde N es el número de átomos en la celda unitaria, mientras que para los modos acústi-

TABLA I. Frecuencias vibracionales fundamentales y razones de funciones de partición reducidas calculadas a 25°C para tres diferentes sustancias sólidas. Las razones están expresadas en partes por mil, como $1/n \ln(Q_2/Q_1)$, donde n es el número de átomos de oxígeno en la celda unitaria de la sustancia cristalina y Q_2 se refiere a las especies totalmente substituidas, tales como Si^{18}O_2 , etc. Datos tomados de Kawabe [17], O'Neil *et al.* [18], Hattori y Halas [19].

Substancia	ω (cm ⁻¹)	Óptica	Acústica	Total
SiO ₂	1085	97.51	6.16	103.67
	1080			
	1162			
CaCO ₃	1070	90.06	8.85	98.91
	881			
	1460			
	712			
UO ₂	410	71.38	0.16	71.54
	575			
	111			

cos hay un espectro continuo de vibraciones que está distribuido sobre un intervalo que va desde cero a una frecuencia máxima llamada la frecuencia de corte de Debye. Como se esperaba, los modos acústicos constituyen un porcentaje relativamente pequeño de la razón de funciones de partición total: 5.94 para cuarzo, 8.95 para calcita y sólo 0.22 por ciento para UO₂. Usando el factor del oscilador armónico simple $(M_2/M_1)^{3/2}$ para calcular los cambios de frecuencia para las vibraciones acústicas cuando son relativamente grandes es claramente insatisfactorio. Sin embargo, para óxidos de átomos pesados (Fe₃O₄, UO₂, TiO₂, etc.), la incertidumbre en este aspecto del cálculo es despreciable.

En la Tabla I las frecuencias vibracionales de las tres sustancias elegidas disminuyen en el orden cuarzo > calcita \gg UO₂. Éste es el mismo orden de enriquecimiento relativo de ¹⁸O entre estos minerales en el equilibrio. Este "efecto de masa" es válido en general para conjuntos de minerales relacionados dentro de los vecinos más próximos donde las interacciones con el elemento isotópico son similares (óxidos metálicos, carbonatos, etc.). Sin embargo, se puede apreciar de las consideraciones anteriores que el reemplazo de un átomo metálico por otro en tal conjunto de minerales afectará las frecuencias vibracionales de los modos de la red. Si existe un cambio estructural principal en el conjunto que afecte las interacciones atómicas de un modo significativo, como es el caso de ciertos minerales de sulfuro [16], la regla del "efecto de masa" no es válida.

Debido a las dificultades que existen para determinar los factores de fraccionamiento isotópico entre minerales en el laboratorio, es deseable contar con métodos disponibles y confiables para calcularlos. En aquellos casos donde se han desarrollado modelos dinámicos de la red para minerales particulares comunes como cuarzo y calcita, el acuerdo entre los factores de fraccionamiento calculados y determinados experimentalmente es bastante

bueno. La principal incertidumbre al calcular los factores de fraccionamiento es estimando cambios de frecuencia, particularmente para las vibraciones de la red.

Kieffer [20] sugirió, en su tratado sobre la termodinámica y vibraciones de la red de minerales, un conjunto de reglas simples para calcular estos cambios de frecuencia para minerales de silicato. Kieffer aplicó su modelo para estimar las propiedades termodinámicas de minerales a partir de datos de elasticidad, estructurales y espectroscópicos para el cálculo de las razones de funciones de partición isotópicas para los minerales que forman las rocas comunes.

Este conjunto autoconsistente de factores de fraccionamiento está en buen acuerdo con los valores experimentales disponibles y es una contribución importante para el entendimiento de las propiedades isotópicas de las fases condensadas. El orden del enriquecimiento relativo de ^{18}O es semejante al observado en la naturaleza o en experimentos de laboratorio, pero hay diferencias interesantes que necesitan ser entendidas. Se requieren las medidas refinadas de las constantes de vibración de los minerales comunes para aportar los datos de entrada en el modelo de Kieffer y tales datos están cada vez más disponibles. Se espera que con esta tendencia, sea muy motivador calcular factores de fraccionamiento precisos.

10. CONCLUSIONES

Partiendo de los fundamentos teóricos sugeridos por la mecánica cuántica y estadística, fue posible explicar algunos de los procesos físicos del fraccionamiento isotópico. Se logró encontrar una conexión entre componentes de la energía traslacional, rotacional y vibracional de las moléculas para sumarlas a través de la función de partición. Mediante la razón de estas funciones de partición se encontró la constante de equilibrio de una reacción de intercambio isotópico. Se halló además que cuando sólo se intercambia un átomo en dicha reacción, la constante de equilibrio es igual al factor de fraccionamiento isotópico.

El conocimiento del factor de fraccionamiento isotópico por medios teóricos o experimentales nos permite inferir qué tipo de proceso específico acompañó al fraccionamiento isotópico entre dos sustancias A y B. El fraccionamiento isotópico en las reacciones químicas y en muchos procesos físicos importantes, ya sean debidos a efectos cinéticos o en equilibrio, es una función de las frecuencias vibracionales de las moléculas o de los cristales. El efecto directo de la masa isotópica sobre la energía vibracional de los osciladores moleculares explica algunos aspectos de los efectos isotópicos.

A partir de los principios de la mecánica estadística, se dedujeron razones de partición para gases ideales para predecir la dependencia de la temperatura del fraccionamiento isotópico entre moléculas de gas ideal. Los resultados de esos cálculos llevaron a observar que $\ln \alpha$ variaba como el cuadrado inverso de la temperatura, cuando T era alta; y como T inversa para temperaturas bajas.

Los resultados obtenidos teóricamente para el factor de fraccionamiento están de acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, sería altamente deseable tener métodos de calcular factores de fraccionamiento confiables para evitar los problemas encontrados al intentar determinarlos en el laboratorio.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece el apoyo recibido de la GIAG-IMP y la literatura y comentarios del Dr. Xavier A. Alcalá-Herrera del Geochemical and Environmental Research Group de la Universidad de Texas A & M.

REFERENCIAS

1. H.C. Urey, *J. Chem. Soc. (London)* **1** (1947) 562.
2. J. Bigeleisen y M.G. Mayer, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 261.
3. J. Bigeleisen, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 823.
4. J. Bigeleisen, *Science* **147** (1965) 463.
5. W.S. Broecker y V.M. Oversby, *Chemical Equilibria in the Earth*, McGraw-Hill, New York (1971).
6. Y. Bottinga y M. Javoy, *Earth Planet. Sci. Lett.* **20** (1973) 250.
7. G. Faure, *Principles of Isotope Geology*, 2nd ed. Wiley, New York (1986).
8. J.R. O'Neil, *Phys. Chem. Minerals* **2** (1977) 105.
9. J.R. O'Neil, *Reviews in Mineralogy, Vol. 16, Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes.* (1986) 1.
10. R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1984) Cap. 6.
11. K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley, New York (1965) Cap. 3.
12. R. Kubo, *Statistical Mechanics*, Interscience Publishers, New York (1965) Cap. 3.
13. D.A. McQuarry, *Statistical Mechanics*, Harper Collins Publishers (1976) Caps. 5, 6, 7, 8 y 9.
14. P. Richet e Y. Bottinga, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie B*, (1976) 425.
15. P. Richet, Y. Bottinga y M. Javoy, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **5** (1977) 65.
16. H.W. Hubberton, *Geochem. J.* **14** (1980) 177.
17. I. Kawabe, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42** (1978) 613.
18. J.R. O'Neil, R.N. Clayton y T.K. Mayeda, *Jour. Chem. Phys.* **51** (1969) 5547.
19. H. Hattori y S. Halas, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982) 1863.
20. S.W. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **20** (1982) 827.