



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ФИЗИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

БЫЧКОВ
АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ФАКУЛЬТЕТА ВМК МГУ
АХМАДЕЕВА ИЛЬДАРА ИЛНУРОВИЧА



Содержание

1 Лекция 1. Основы физической геохимии	8
1.1 Основы физической геохимии	8
1.2 Методы физической геохимии	8
1.3 Термодинамическая модель природных равновесных систем	8
1.4 Основные понятия и законы термодинамики	9
1.5 Термодинамические параметры	11
1.6 Законы (начала) термодинамики	12
1.7 Интегрирование внутренней энергии	13
2 Лекция 2. Условия равновесия термодинамических систем	15
2.1 Изохора-изоэнтропическая система	15
2.2 Гомогенные системы	15
2.3 Уравнение Гиббса-Дюгема	16
2.4 Критерии равновесия гомогенной системы	17
2.5 Гетерогенные системы	17
2.6 Условия равновесия гетерогенной системы	18
2.7 Термодинамические потенциалы закрытых систем	18
2.8 Энтальпия. Дифференциальное выражение для энтальпии	19
2.9 Потенциал Гельмгольца	20
2.10 Условие равновесия системы	20
2.11 Изобара-изотермическая система	21
2.12 Энтропия	22
2.13 Условие равновесия системы	22
2.14 Признаки закрытой системы	22
2.15 Теория дифференциальной подвижности компонентов	22
3 Лекция 3. Парагенезисы. Правило фаз. Уравнение смещенного равновесия	24
3.1 Образование контактовых роговиков	24
3.2 Принцип локального/мозаичного равновесия	24
3.3 Интегральное и дифференциальное уравнение для потенциала Гиббса-Коржинского	25
3.4 Парагенезис. Степени свободы	26

3.5	Правило фаз Коржинского. Правило Гольдшмидта	27
3.6	Другие термодинамические потенциалы	27
3.7	Уравнение смещенного равновесия	29
3.8	Применение уравнения смещенного равновесия	30
3.9	Химический потенциал	31
3.10	Идеальный газ	31
3.11	Интегральное выражение для химического потенциала	32
3.12	Закон действующих масс	33
4	Лекция 4. Физико-химический анализ парагенезисов	34
4.1	Физико-химический анализ парагенезисов	34
4.2	Диаграммы состав-парагенезис	34
4.3	Сопоставление диаграмм состав-парагенезис и парагенезисов. Понятие минеральной фации	35
4.4	Построение диаграмм	35
4.5	Группы компонент	36
4.6	Классическое образование контактовых роговиков	37
4.7	Применение правила фаз	37
4.8	Диаграмма состав-парагенезис контактовых роговиков пироксеновой фации	40
5	Лекция 5. Диаграммы состав-парагенезис	42
5.1	Диаграмма состав-парагенезис для системы с минералами переменного состава	42
5.2	Диаграммы зависимости фазового состава от интенсивных и экстенсивных параметров	43
5.3	Парциальные величины	44
5.4	Графический образ потенциала Гиббса	45
5.5	Термодинамическая основа образования различных растворов	46
5.6	Диаграмма плавкости. Вывод $T - X$ диаграммы	47
5.7	Факторы состояния	50
6	Лекция 6. Диаграммы плавкости	52
6.1	Диаграмма плавкости с простой эвтектикой	52
6.2	Тройные диаграммы плавкости с простой эвтектикой	53

6.3	Изотермические сечения. Метод сечений диаграмм. Диаграмма зависимости парагенезисов от состава	54
6.4	Политермические сечения	55
6.5	Усложнение диаграмм плавкости. Варианты дополнительных фаз	56
6.6	Возникновение бинарной системы с промежуточным соединением, которое плавится конгруэнтно	57
6.7	Инконгруэнтное плавление. Вывод $T - X$ диаграммы. Бинарная диаграмма	57
6.8	Тройные диаграммы плавкости с инконгруэнтно-плавящими соединениями	61
7	Лекция 7. Диаграммы плавкости. Ликвация	63
7.1	Ликвация	63
7.2	Ликвация в тройной системе. Диаграмма фазовых равновесий в системе	66
7.3	Диаграммы плавкости с твердыми растворами	67
7.4	Диаграммы Розебома	69
7.5	Диаграмма альбит-анортит-диопсид	71
8	Лекция 8. Диаграммы плавкости	73
8.1	Влияние внутренних факторов на строение диаграмм плавкости	73
8.2	Кислотно-основное взаимодействие	73
8.3	Распределение силикатных расплавов в координатах $T - R$	74
8.4	Кислотно-основное взаимодействие (по Коржинскому Д.С.). Диаграмма лейцит-кремнезем	76
8.5	Влияние внешних факторов на строение диаграмм плавкости	78
8.6	Влияние давления в присутствии летучих компонентов	78
8.7	Влияние вполне подвижных компонент	80
8.8	Кинетические факторы	81
9	Лекция 9. Диаграммы в координатах интенсивных параметров	83
9.1	Независимые интенсивные параметры	83
9.2	Топология	84
9.3	Построение диаграммы. Правила Скрейнемакерса	85
9.4	Мультисистемы. Вариантность мультисистем	89
9.5	Топология мультисистемы	90

9.6	Правила для мультисистем	91
10	Лекция 10. Диаграммы в координатах интенсивных параметров	93
10.1	Принцип ортогональности моновариантных линий и коннод	93
10.2	Равновесие природных пиротинов и магнетита. Зависимость стехиометрии от химического потенциала вполне подвижных компонент . . .	93
10.3	Сингулярные (вырожденные) равновесия	95
10.4	Диаграммы зависимости диагенезисов гранитоидов от химических потенциалов щелочей	101
11	Лекция 11. $T - P - X$ диаграммы с летучими компонентами	104
11.1	Роль летучих компонент в магматическом и гидротермальном процессе	104
11.2	Система "соль — летучий компонент". Сечение системы	105
11.3	Изобарические сечения	108
12	Лекция 12. $T - P - X$ диаграммы состояния с летучими компонентами, с критическими явлениями в насыщенной системе	111
12.1	$T - P - X$ диаграмма состояния силикат-летучий компонент	111
12.2	$T - P - X$ диаграмма соль-силикат-летучий компонент	116
13	Лекция 13. Физико-химические расчеты	118
13.1	Физико-химические расчеты	118
13.2	Термодинамические основы расчета фазовых равновесий	118
13.3	Интегрирование уравнения смещенного равновесия	119
13.4	Приращение ΔG реакции при изменении давления	122
13.5	Расчет соотношения активности вполне подвижных компонент	124
14	Лекция 14. Физико-химические расчеты	126
14.1	Задача расчетов в координатах параметров T, P , соотношения активностей	126
14.2	Стандартные условия и расчет термодинамических потенциалов	127
14.3	Диаграммы в координатах химических потенциалов компонент	132
14.4	Расчет $Eh - pH$ диаграмм	133
15	Лекция 15. Распределение компонентов в гетерогенных системах. Фазовое соответствие	135

15.1	Фазовое соответствие	135
15.2	Термодинамическая основа	135
15.3	Геотермометр Барта	138
15.4	Влияние неидеальности	140
16	Лекция 16. Фазовое соответствие	145
16.1	Минералы, используемые в качестве геотермометров и геобарометров .	145
16.2	Выбор пар минералов для геотермометров и геобарометров	148
17	Лекция 17. Термодинамика необратимых процессов	155
17.1	Второе начало термодинамики	155
17.2	Принципы Онзагера	158
17.3	Стационарное состояние систем	160

Лекция 1. Основы физической геохимии

Основы физической геохимии

Физическая геохимия — это физика химической геохимии, применение законов физической химии к геологическим процессам. Это наука, которая изучает физико-химические закономерности образования геосфер земли (минералов, горных пород, руд).

Гибсон придумал дедуктивный метод изложения термодинамики. Метод дедукции — это нахождение причины из следствий.

Виктор Мориц Гольдшмидт родился в 1988 году. Он является основателем геохимии.

Теория Коржинского гласит о том, что природные системы отличаются от экспериментальных принципиальным образом. В экспериментальных системах видны некоторые объемы, которые заданы экспериментаторами. Экспериментаторы стараются делать все в закрытых системах, а в природе чрезвычайно редко можно говорить о закрытых системах.

Методы физической геохимии

- 1) Физико-химический анализ парагенезиса
- 2) Физико-химический расчет
- 3) Экспериментальное моделирование природных процессов
- 4) Количественное теоретическое физико-химическое моделирование — построение модели, содержащая в себе связи между элементами модели и предсказывающая ее поведение на основе физико-химических законов.

Термодинамическая модель природных равновесных систем

Система находится в равновесии, если она не совершает направленной работы, но при этом движение молекул в этой системе остается.

Пусть на некоторой глубине в толще глинисто-карбонатных пород внедрился гранитный массив. Таким образом, можно увидеть приконтактные рогайки. Эта система не находится в равновесии, так как есть направленная работа. Необходимо

найти способ применения равновесной термодинамики для неравновесной системы. Для этого необходимо разбить систему на некоторую цепочку систем, которые связаны друг с другом потоками вещества и энергии. Таким образом, получается важный принцип — принцип локального или мозаичного равновесия, который гласит, что в целом неравновесная система может быть представлена совокупностью равновесных систем, связанных между собой потоками вещества и энергии. Тогда можно применять равновесную термодинамику для решения геологических задач.

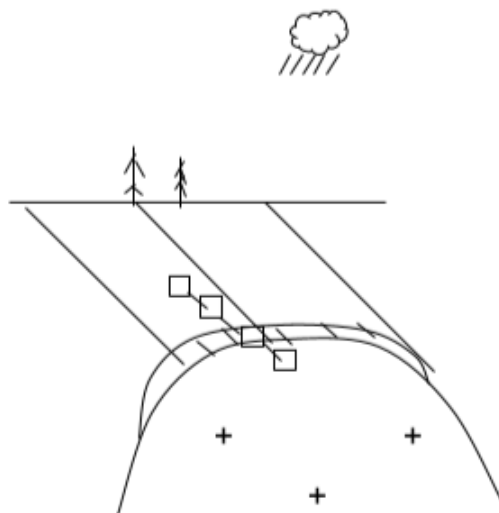


Рис. 1.1. Принцип локального или мозаичного равновесия

Вещества по-разному мигрируют в геологических условиях. Газы и растворенные в воды компоненты — хорошо, а малорастворимые силикаты — плохо. Таким образом, возникает следующий принцип, что не все компоненты одинаково подвижны — принцип дифференциальной подвижности компонентов.

При использовании этих принципов можно взять классическую термодинамику и применять ее для решения геологических задач.

Основные понятия и законы термодинамики

Термодинамика работает с системой и использует системный подход.

Определение 1.1. *Термодинамическая система — это область пространства или совокупность тел, выбранные для исследования и противопоставленные окружающей среде.*

Это приводит к тому, что необходимо вводить ограничения. Система выбирается произвольно. Произвол в выборе системы приводит к тому, что содержимое системы должно быть строго и неоднозначно определено.

С точки зрения физической химии система состоит из фаз, которые должны быть строго и однозначно определены.

Пусть есть ёмкость, в которой есть 2 бесцветные фазы: вода и воздух. Существует граница раздела этих двух фаз. Необходимо посмотреть как меняется параметр (плотность по высоте). У фазовой границы нет одного измерения, так как это двумерная фигура. Поэтому функция имеет разрыв. Таким образом, получается критерий для определения фазы — наличие фазовой границы.

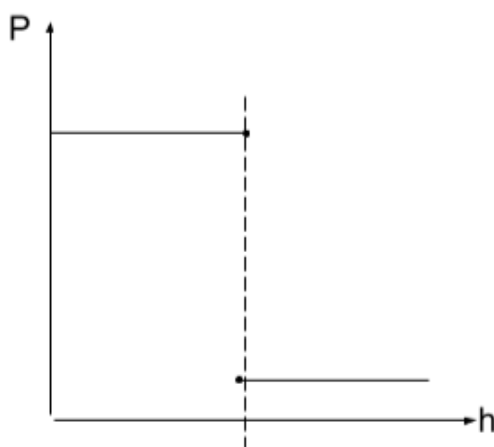


Рис. 1.2. Фазовая граница

Определение 1.2. *Фазовая граница — это область пространства, где физические свойства среды меняются скачкообразно с разрывом, где нарушается непрерывность.*

Фазовая граница дает возможность однозначно и строго определить фазу. Если в системе нет фазовой границы, то эта система — гомогенная или однофазная. Если в системе есть фазовые границы, то эта система — гетерогенная или многофазная.

Определение 1.3. *Фаза — это физически однородная часть системы, отделенная от других границей фазового раздела.*

Фаза теоретически может быть выделена из системы механическим путем.

Химическое наполнение системы — это компоненты, которые тоже необходимо определять строго и однозначно через фазы.

Определение 1.4. *Компоненты — индивидуальные химические вещества, необходимые и достаточные для описания состава всех фаз системы.*

Достаточность означает, что компонентов должно быть минимально по счету. Таким образом, число фаз и число компонентов оказываются взаимосвязаны. Компонент определяют, какие фазы в системе могут образоваться.

Термодинамические параметры

Термодинамические параметры — это термодинамические функции, которые однозначно задают состояние системы. Термодинамические параметры следующие:

- температура (T)
- давление (P)
- объем (V)
- количество вещества (n_a)
- энтропия (S)
- химический потенциал (μ_a)

Одни параметры называются интенсивными (T, P, μ_a), не зависят от массы и не обладают свойством аддитивности. Другие параметры называются экстенсивными (V, S, n_a), зависят от массы, складываются при сложении двух систем и обладают свойством аддитивности. Каждому интенсивному параметру соответствует экстенсивный параметр. Каждое взаимодействие в природе определяется двумя параметрами: силовым (интенсивным) и емкостным (экстенсивным). Это записывается через уравнение работы. Механическая работа записывается следующим образом:

$$\delta A = PdV$$

Тепловая работа записывается следующим образом:

$$\delta Q = TdS$$

Химическая работа записывается следующим образом:

$$\delta W_a = \mu_a dn_a$$

Вся химическая работа:

$$\Delta W = \sum_a^k \mu_a dn_a$$

Системы, в которых происходят только 3 этих процесса, называются простые термодинамические системы. В сложных термодинамических системах появляются электрическая работа, электромагнитная или гравитационная работа.

Работа бывает бесполезной. Таким образом, приходится делать дополнительную конструкцию. Необходимо искать функции, которые будут потенциальными функциями, не зависят от пути перехода. Эти функции — термодинамические потенциалы.

В равновесном состоянии все элементы работы равны 0.

$$\delta Q = 0$$

$$\delta A = 0$$

$$\delta W_a = 0$$

Процесс, приводящий к равновесному состоянию, является процессом естественным. Процесс, выводящий систему из состояния равновесия, называется неестественным.

Законы (начала) термодинамики

Термодинамика начинается с законов, которые называются началами, потому что они вводят параметры, которые не даны в ощущениях.

Первое начало термодинамики вводит на внутреннюю энергию.

$$\delta Q \stackrel{?}{=} \delta A$$

Тепло, сообщенное системе, не равно той механической работе, которую система произвела по отношению к окружающей среде. Тепло, сообщенное системе, расходуется на механическую работу и изменению некоторой внутренней энергии.

$$\delta Q = \delta A + dU$$

$$dU = \delta Q - \delta A + \delta W$$
$$dU = TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

Таким образом, внутренняя энергия:

$$U = f(S, V, n_a \dots n_k)$$

Внутренняя энергия является потенциальной функцией, не зависит от пути перехода и полностью контролирует состояние системы. Внутренняя энергия — это термодинамический потенциал изолированной системы.

Второе начало термодинамики гласит, что есть следующая функция:

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

Ко второму началу термодинамики есть дополнение, которое возрастает при всех самопроизвольных процессах. Самопроизвольные процессы — это процессы, которые происходят в изолированной системе на пути к равновесию. Поэтому энтропия возрастает ровно до того момента, когда термодинамическая система придет в равновесие. Следовательно, получается критерий равновесия. Пусть есть изолированная система с независимыми параметрами $(U, V, n_a \dots n_k)$. Эта система придет в равновесие, когда $S = \max$:

$$dS = 0$$

$$d^2S < 0$$

Это условие полностью эквивалентно условию для системы, в которой независимыми параметрами являются $S, V, n_a \dots n_k$. Критерием равновесия для этой системы является:

$$U = \min$$

$$dU = 0$$

$$d^2U > 0$$

Интегрирование внутренней энергии

Рассматривается термодинамическая изолированная система, у которой независимые параметры $U = f(S, V, n_a \dots n_k)$ не меняются. Каждую систему можно разбить

на бесконечное количество подсистем, в том числе на бесконечно малую. Чтобы получить полную внутреннюю энергию, необходимо сложить все системы.

$$U = TS - PV + \sum_a^k \mu_a n_a + U_0$$

Возникает константа интегрирования — U_0 . Невозможно определить физический и химический смысл этой константы.

Если поменять среди независимых параметров экстенсивный параметр на интенсивный, то таким образом разрешается этот вид работы. Соответственно, если взять изотермическую систему, то разрешается протекание и обмен с внешней средой тепловыми процессами. Термостат нагревает систему, если в ней происходит поглощение тепла, и отбирает, если возникает излишек тепла.

Лекция 2. Условия равновесия термодинамических систем

Изохора-изоэнтропическая система

Изохора-изоэнтропическая система описывается внутренней системой:

$$U = f(S, V, n_a \dots n_k)$$

Независимые параметры — факторы состояния и равновесия. Они не зависят от того, что происходит в системе и установлены над системой окружающей средой. Они определяются тем, как система сконструирована. Постоянство энтропии предотвращает взаимодействие системы с окружающей средой за счет тепловых процессов.

Гомогенные системы

В гомогенных системах нет границ фазового раздела и они состоят только из одной фазы. Необходимо найти количество факторов состояния и равновесия в этой системе. Рассматривается гомогенная система, которая описывается внутренней энергией.

$$dU = TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

В состоянии равновесия:

$$U = \min$$

$$dU = 0$$

Главный критерий равновесия:

$$d^2U > 0$$

Всего $2k + 5$ параметров. Необходимо найти количество уравнений связи между параметрами. Внутренняя энергия — потенциальная функция, которая не зависит от пути перехода. Приращение функции записывается следующим образом:

$$\oint dU = 0$$

Для такой функции можно записать полный дифференциал в виде суммы частных производных по каждому из соответствующих параметров.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_a \dots n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_a \dots n_k} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{S, n_i \neq a} dn_a$$

Связь между параметрами следующая:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_a \dots n_k} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_a \dots n_k} = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{S, n_i \neq a} = \mu_a$$

Таким образом, получается $k + 2$ независимых параметров:

$$(2k + 5) - (k + 3) = k + 2$$

Любая система в состоянии равновесия имеет $k + 2$ независимых параметров, из которых сколько-то интенсивных и сколько-то экстенсивных.

Уравнение Гиббса-Дюгема

Необходимо найти количество независимых экстенсивных параметров.

$$dU = d(U)$$

$$\begin{aligned} TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a &= d(TS) - d(PV) + \sum_a^k d(\mu_a n_a) = \\ &= TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_a^k \mu_a dn_a + \sum_a^k n_a d\mu_a \end{aligned}$$

Таким образом, получается уравнение Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + VdP - \sum_a^k n_a d\mu_a = 0$$

Чтобы равновесие в системе сохранялось, должно выполняться это условие. Все интенсивные параметры не могут быть независимыми. Должен быть хотя бы один независимый экстенсивный параметр.

Критерии равновесия гомогенной системы

- 1) Минимум внутренней энергии
- 2) В состоянии равновесия у системы $k + 2$ независимых параметров, среди которых:

$$f_{int} + f_{ext} = k + 2$$

$$f_{ext}^{min} = 1$$

$$f_{int} = k + 1$$

Гетерогенные системы

Гетерогенные системы состоят из фаз. Эти фазы могут быть приняты в качестве собственных систем. Многофазная система может быть представлена как совокупность гомогенных систем. Условие минимум внутренней энергии является необходимым и достаточным условием для гетерогенной системы. Помимо этого возникают дополнительные необходимые, но недостаточные условия — равенства по всем фазам интенсивных параметров. Если в системе есть R фаз, то температура имеет следующий вид:

$$T^A = T^B = \dots = T^R$$

Давление имеет следующий вид:

$$P^A = P^B = \dots = P^R$$

Химический потенциал имеет следующий вид:

$$\mu_a^A = \mu_a^B = \dots = \mu_k^R$$

$$\mu_k^A = \mu_k^B = \dots = \mu_k^R$$

Таким образом, получается система уравнений. Пусть $T^A > T^B$, то в этом случае происходит выравнивание температур и совершаться работа. Фаза по охлаждению записывается как:

$$-\delta Q^A = -T^A dS$$

Фаза по нагреванию записывается как:

$$\delta Q^B = T^B dS$$

В этом случае, внутренняя энергия не является минимальной и система не находится в равновесии:

$$dU = (T^B - T^A)dS < 0$$

Работа по выравниванию интенсивных параметров называется максимальной полезной работой, если она совершается по оптимальному пути. Когда эта работа совершится в системе, то функция достигнет минимума, и система достигнет равновесия.

Системы, в которых равновесие не достигается в силу каких-то кинетических ограничений, являются метастабильными и основой жизни. Они имеют избыток энергии.

Количество независимых параметров:

$$(k + 2)R - (k + 2)(R - 1) = k + 2$$

Необходимо найти количество интенсивных и экстенсивных параметров:

$$f_{int} + f_{ext} = k + 2$$

Каждая фаза определяет независимый экстенсивный параметр (r). Пусть число независимых интенсивных параметров — это число степеней свободы (n). Следовательно, получается правило фаз Гиббса:

$$n = k + 2 - r$$

Условия равновесия гетерогенной системы

- 1) Необходимым и достаточным условием является минимум термодинамического потенциала.
- 2) Для гетерогенной системы $k + 2$ независимых параметров. Среди этих $k + 2$ независимых параметров число интенсивных независимых параметров связано с числом фаз по правилу фаз Гиббса. Это будет максимальное число интенсивных параметров, которые могут быть в системе.

Термодинамические потенциалы закрытых систем

Если для изохора-изоэнтропической системы есть термодинамический потенциал, то и для других систем должны быть свои термодинамические потенциалы.

Свойства термодинамических потенциалов

- 1) Внутренняя энергия — однозначная функция состояния системы и не зависит от пути перехода.
- 2) Внутренняя энергия обладает свойствами полного дифференциала.
- 3) Внутренняя энергия стремится к минимуму в состоянии равновесия.
- 4) Внутренняя энергия — это максимальная полезная работа, которая совершается в системе на пути к равновесию за счет выравнивания зависимых интенсивных параметров.
- 5) Внутренняя энергия — это характеристическая функция. Ее частная производная тоже является термодинамическим параметром.

Энтальпия. Дифференциальное выражение для энтальпии

Внутренняя энергия — термодинамический параметр изохора-изоэнтропической системы:

$$U = f(S, V, n_a \dots n_k)$$
$$dU = TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a$$
$$U = TS - PV + \sum_a^k \mu_a n_a$$

Совершается максимальная полезная работа. Чтобы разрешить взаимодействие системы с окружающей средой с точки зрения параметров, необходимо сделать независимым интенсивный параметр. Пусть есть Изобарная система, где независимым является набор энтальпия:

$$H = f(S, P, n_a \dots n_k)$$

Энтальпия произошла из соображений тепловых машин и тепловых эффектов, но она является термодинамическим потенциалом для изобарической системы.

$$H = TS + \sum_a^k \mu_a n_a$$

Таким образом, получилось интегральное выражение для энтальпии. В такой системе минимум энтальпии будет критерием равновесия. Для преобразования Лежандра необходимо найти связь между энтальпией и внутренней энергией:

$$H = U - (-PV) = U + PV$$

$$d(H) = d(U) + d(PV)$$
$$dH = TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a + PdV + VdP$$
$$dH = TdS + VdP + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

Таким образом, получилось дифференциальное выражение для энтальпии.

Потенциал Гельмгольца

Потенциал Гельмгольца записывается следующим образом:

$$F = f(T, V, n_a \dots n_k)$$

Максимальная полезная работа, которая будет совершаться на пути к равновесию:

$$F = -PV + \sum_a^k \mu_a n_a$$

Дифференциальное уравнение получается следующим образом:

$$F = U - (TS)$$
$$dF = dU - d(TS)$$
$$dF = TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a - TdS - SdT$$
$$dF = -SdT - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

Условие равновесия системы

Условие равновесия такой системы, которая описывается потенциалом Гельмгольца, будет $F = \min$:

$$dF = 0$$

$$d^2F > 0$$

На пути к равновесию выполняется механическая и химическая работы.

$$F = -PV + \sum_a^k \mu_a n_a$$

Дополнительное условие:

$$P^A = P^B = \dots P^R$$

$$\mu_a^A = \mu_a^B = \dots \mu_a^R$$

$$\mu_k^A = \mu_k^B = \dots \mu_k^R$$

Температура стала независимым параметром. Постоянство интенсивного параметра является условием существования, но не критерием равновесия.

Изобара-изотермическая система

Изобара - изотермическая система в качестве термодинамического потенциала имеет потенциал Гиббса:

$$G = f(T, P, n_a \dots n_k)$$

Свободная энергия Гиббса:

$$G = \sum_a^k \mu_a n_a$$

$$G = U - TS - (-PV)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = TdS - PdV + \sum_a^k \mu_a dn_a - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

Таким образом, получается дифференциальное выражение для потенциала Гиббса.

Для каждого термодинамического потенциала можно записать их полный дифференциал в виде частных производных:

$$G = f(T, P, n_a \dots n_k)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_a \dots n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_a \dots n_k} dP + \sum_a^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T, P, n_i \dots k} dn_a$$

Таким образом, потенциал Гиббса является характеристической функцией.

Энтропия

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_a \dots n_k} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_a \dots n_k} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_i \dots k} = \mu_a$$

Условие равновесия системы

$$G = \min$$

$$dG = 0$$

$$d^2G > 0$$

Дополнительные условия: равенство по фазам всех интенсивных параметров редуцируются. Критерием равновесия будет равенство химических потенциалов. Температура и давление уже выровнены окружающей средой. На пути к равновесию производится только химическая работа.

Признаки закрытой системы

Признаком закрытости системы являются независимые параметры. Часть компонентов в природной открытой системе задается не массой и количеством вещества, а химическим потенциалом.

Теория дифференциальной подвижности компонентов

В геологии геологических процессов компонент ведет себя двумя способами. Компоненты делятся в природных процессах на 2 класса: инертные и вполне подвижные.

Инертные компоненты задаются количеством вещества ($n_a \dots n_i$). Число инертных компонентов — K_i . Химическая роль вполне подвижных компонентов задается химическим потенциалом ($\mu_j \dots \mu_k$). Число вполне подвижных компонентов — K^m .

Интенсивные параметр не могут задавать фазу в системе. Каждое образование фазы в системе определяется независимым экстенсивным параметром.

$$G^m = f(T, P, n_{a...i}, \mu_{j...k})$$

Такие потенциалы называются потенциалами Коржинского. Эти вполне подвижные компоненты и есть та самая модель природных систем.

Лекция 3. Парагенезисы. Правило фаз. Уравнение смещенного равновесия

Образование контактовых роговиков

Образование контактовых роговиков связано с внедрением конкретного интрузива, там нет целой совокупности процессов, как это обычно бывает в других более сложных случаях. Пусть на некоторой глубине внедрился гранитный массив в толщу глинистых карбонатных пород, и в экзоконтакте образуются контактовые роговики. Необходимо изучить парагенезисы, связанные с этим процессом.

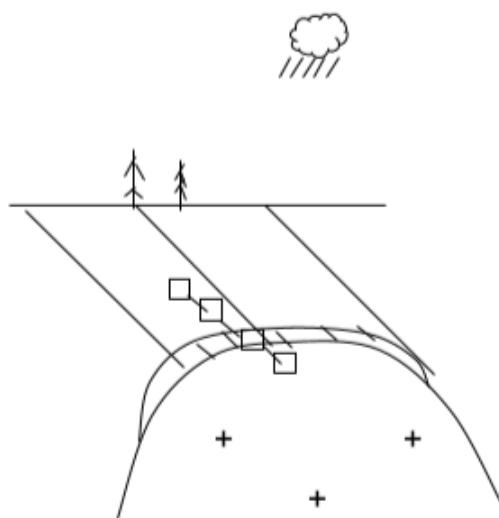


Рис. 3.1. Принцип локального или мозаичного равновесия

Принцип локального/мозаичного равновесия

Система должна быть достаточно небольшой, чтобы в пределах ее градиенты интенсивных параметров были бы несущественны. С точки зрения геологического опыта, небольшая — это обнажение, горная выработка.

Давление создается столбом выше лежащих пород и каким-то образом глубина пропорционально давлению. Таким образом, получается давление как независимый параметр нашей системы. Температура тоже независимый параметр.

Сопоставляя химический состав роговиков попавших в систему с составом исходных пород (осадочные породы очень изменчивы), пройдя по пласту дальше и

сравнивая, будут выявлены глинистые карбонатные породы, сплошные безводные силикаты.

Содержание CO_2 и H_2O катастрофически меняется, потому что из этой температуры поступила дегидратация разложения водосодержащих минералов, разложения карбонатов и соответственно получаются те компоненты, которые не изменили своих количеств по сравнению с исходной породой, и другая группа компонентов — подвижные, которые задаются химическими потенциалами. Когда гранитный массив остывает, то выделяется летучий и флюид, отделяющийся от гранитного массива, задает химические потенциалы вполне подвижных компонентов. Они приходят и уходят из системы согласно термодинамическому равновесию, и следовательно для них количество оказывается зависимым параметром.

Таким образом, получается термодинамический потенциал Гиббса с вполне подвижными компонентами:

$$G^m = f(T, P, n_a \dots n_i, \mu_j \dots \mu_k)$$

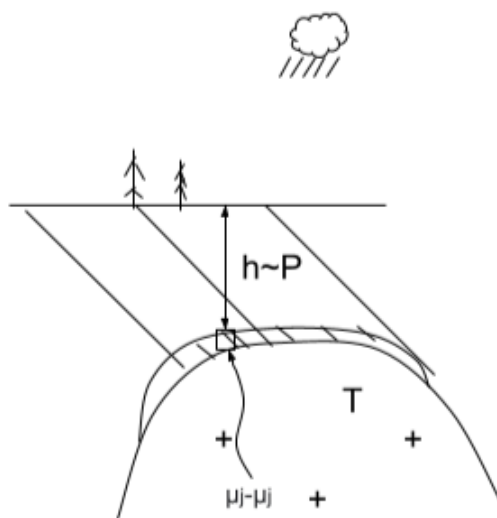


Рис. 3.2. Принцип локального или мозаичного равновесия

Интегральное и дифференциальное уравнение для потенциала Гиббса-Коржинского

Если вполне подвижные компоненты задаются интенсивными параметрами (химическими потенциалами), то соответствующая работа на пути к равновесию в си-

стеме не выполняется, она выполняется окружающей средой. Необходимо вычесть ту часть работы, связанную с выравниванием химических потенциалов вполне подвижных компонентов:

$$G^m = G - \sum_j^k \mu_j n_j$$

Свободная энергия свободна от механической тепловой работы.

$$G^m = \sum_a^k \mu_a n_a - \sum_j^k \mu_j n_j = \sum_a^i \mu_a n_a$$

Вполне подвижные компоненты не входят в максимальную полезную работу, которая совершается в системе на пути к равновесию. и химические потенциалы выравнены потоком флюидов.

$$dG^m = dG - d \left(\sum_j^k \mu_j n_j \right) = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dn_a - \sum_j^k \mu_j dn_j - \sum_j^k n_j d\mu_j$$

$$dG^m = -SdT + Vdp + \sum_a^i \mu_a dn_a - \sum_j^k n_j d\mu_j$$

Таким образом выведены дифференциальное и интегральное выражения для потенциала Гиббса.

Правило фаз в системах вполне подвижными компонентами

Очень большая проблема возникла при применении правило фаз Гиббса для анализа минеральных парагенезис. Этот парадокс заключается в том, что, применяя правило фаз Гиббса, будут присутствовать куча степеней свободы.

Парагенезис. Степени свободы

Рассматриваемые сосуществующие минералы, отбираемые образцом горной породы не находятся в равновесии.

При низких температурах скорости химических реакций особенно твердофазных становятся очень маленькими и фактически равновесие замерзает — метастабильное состояние. Рассматривая горную породу, рассматривается метастабильное состояние. Ни температура, ни давление, ни химические потенциалы вполне подвижных компонентов, то есть интенсивные параметры, которые издавались окружающей средой, уже к этому образцу отношения не имеют. Тот же образец гранита положить на

воздухе на несколько миллионов лет, то он тоже превратится постепенно в парагетит, но устойчивый при данных параметрах, но требуется много времени. Это вызовет выветривания, образование глины, карбонатов и гидроксидов железа.

Правило фаз Коржинского. Правило Гольдшмидта

Степени свободы разделены на 2 группы: внутренние и внешние. Число степеней свободы обозначается как n . $n^{\text{внеш}}$ — независимые интенсивные параметры, которые задавались или определялись окружающей средой.

Число внутренних степеней свободы n^{ω} по определению — это те интенсивные параметры, которые могут меняться без изменения фазового состояния системы при определенных внешних степенях свободы.

$$n = n^{\text{внеш}} + n^{\omega} = k_i + k_m + 2 - r$$

$$n^{\omega} = k_i + k_m + 2 - r - n^{\text{внеш}}$$

$$G^m = f(T, P, n_a \dots n_i \mu_j \dots \mu_k) n^{\text{внеш}} = k_m + 2$$

$$n^{\omega} = k_i - r$$

Вполне подвижные компоненты не задают фазы в системе, то есть число вполне подвижных компонентов не влияет на максимальное число фаз в системе. Фазы задаются лишь количеством инертных компонентов, экстенсивными параметрами.

$$r_{max} = k$$

Это частный случай правила фаз Коржинского для систем без вполне подвижных компонентов.

Другие термодинамические потенциалы

Температура зависит от наличия двух фаз. В природе бывают системы, где есть много скрытой теплоты фазового перехода. Это главные магматические системы. В магматических системах температура не является независимым параметром, она зависит от количества тепла. Степень кристаллизации магматических тел зависит не

от температуры, а от количества тепла, которое это тело отдает окружающей среде — тепло. Изменение энтропии является таким показателем.

$$H^m = f(S, P, n_{a\dots i}, \mu_{j\dots k})$$

$$n^{\text{ВНЕШ}} = k_m + 1$$

$$n^{\omega} = k_i + 1 - r$$

Эта единица предполагает наличие еще одной фазы — расплав. Эта фаза само сохраняется.

Системы, в которых независимой является объем, — это мета соматические процессы. При замещения одних минералов другими при сохранении объема получается термодинамический потенциал Гельмгольца-Коржинского.

$$F^m = f(T, V, n_{a\dots i}, \mu_{j\dots k})$$

$$n^{\text{ВНЕШ}} = k_m + 1$$

$$n^{\omega} = k_i + 1 - r$$

Эта единица предполагает наличие еще одной фазы — флюид.

$$U^m = f(S, V, n_{a\dots i}, \mu_{j\dots k})$$

$$n^{\text{ВНЕШ}} = k_m$$

$$n^{\omega} = k_i + 2 - r$$

Число фаз в системе не зависит от числа вполне подвижных компонентов. Химический потенциал вполне подвижного компонента выполняет такую же функцию, как другие интенсивные параметры.

Уравнение смещенного равновесия

Рассматривается равновесие двух систем изобара-изотермических с вполне подвижными компонентами. Записывается потенциал Гиббса Коржинского:

$$G^m = f(T, P, n_a \dots n_i, \mu_j \dots \mu_k)$$

Условие равновесия этих систем:

$$G_1^m = G_2^m$$

$$dG_1^m = 0$$

$$dG_2^m = 0$$

$$d^2 G_1^m > 0$$

$$d^2 G_2^m > 0$$

$$\Delta G^m = G_2^m - G_1^m$$

$$\Delta G^m = 0$$

чтобы сместить равновесие, необходимо изменить независимые параметры. Чтобы равновесие сохранилось и было обратимым, должно выполняться следующее условие:

$$d\Delta G^m = 0 = dG_2^m - dG_1^m$$

$$dG_2^m = -S_2 dT + V_2 dP + \sum_a^i \mu_{a_2} dn_a - \sum_j^k n_{j_2} d\mu_j = 0$$

$$dG_1^m = -S_1 dT + V_1 dP + \sum_a^i \mu_{a_1} dn_a - \sum_j^k n_{j_1} d\mu_j = 0$$

$$d\Delta G^m = -(S_2 - S_1) dT + (V_2 - V_1) dP + \sum_a^i (\mu_{a_2} - \mu_{a_1}) dn_a - \sum_j^k (n_{j_2} - n_{j_1}) d\mu_j$$

Таким образом, уравнение смещенного равновесия записывается следующим образом:

$$-\Delta S dT + \Delta V dP - \sum_j^k \Delta n_j d\mu_j = 0$$

Это уравнение показывает как должны меняться интенсивные параметр вполне подвижных компонентов для того, чтобы равновесие сохранилось и было обратимым.

Применение уравнения смещенного равновесия

Пусть нет вполне подвижных компонентов:

$$-\Delta SdT + \Delta VdP = 0$$

Необходимо анализировать зависимость температуры от давления:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

Зависимость температуры кипения воды от давления:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V^G - V^L}{S^G - S^L} > 0$$

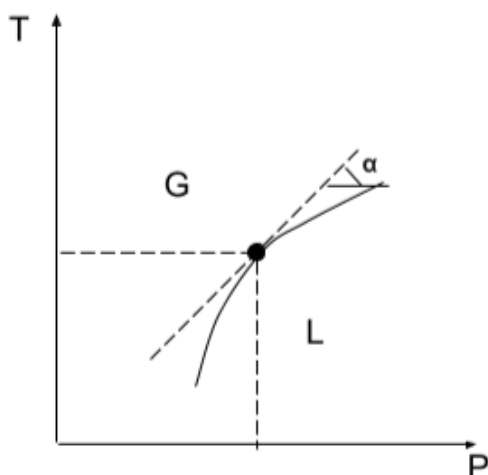


Рис. 3.3. Зависимость температуры от давления

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP}$$

Всего степеней свободы:

$$n = k + 2 - r = 1 + 2 - 2 = 1$$

Пусть в системе температура и давление постоянны:

$$T, P = \text{const}$$
$$-\sum_j^k \Delta n_j d\mu_j = 0$$

Химический потенциал

Необходимо вывести интегральное выражение для химического потенциала. Дифференциальное выражение для потенциала Гиббса сопоставляется с выражением потенциала Гиббса, записанного как полный дифференциал в виде частных производных.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, n_a \dots k} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_a \dots k} dP + \sum_a^k \left(\frac{\delta G}{\delta n_a} \right)_{T, P, n_i \dots k} dn_a$$

$$-S = \frac{\delta G}{\delta T}_{P, n}$$

$$V = \left(\frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n}$$

$$\mu_a = \left(\frac{\delta G}{\delta n_a} \right)_{T, P, n_i \dots n_k}$$

Химический потенциал — это есть доля энергии системы, приходящаяся на единицу массы компонентов в фазе.

$$\mu_a = \left(\frac{\delta H}{\delta n_a} \right)_{S, P, n_i \dots n_k} = \left(\frac{\delta F}{\delta n_a} \right)_{T, V, n_i \dots n_k} = \left(\frac{\delta U}{\delta n_a} \right)_{S, V, n_i \dots n_k}$$

Идеальный газ

Идеальный газ — это некоторая абстракция, где газовые молекулы представляют собой шарики, испытывающие лишь упругие столкновения. Необходимо узнать зависимость химического потенциала компонента от парциального давления данного компонента.

$$G = f(T, P, n_a \dots n_k)$$

$$\left(\frac{\delta \mu_a}{\delta P_a} \right)_T = \frac{\delta^2 G}{\delta n_a \delta P_a} = \frac{\delta^2 G}{\delta P \delta n_a} = \frac{\delta V}{\delta n_a} = V_a$$

$$\frac{d\mu_a}{dP_a} = V_a = \frac{RT}{P_a}$$

$$PV = nRT$$

$$P_a V_a = RT$$

$$\int d\mu_a = \int \frac{RT}{P_a} dP_a$$

$$\mu_a = RT \ln P_a + c$$

$$P_a = 1$$

$$\mu_a = C = \mu_{a(T)}^0$$

μ_a^0 — стандартный химический потенциал.

Интегральное выражение для химического потенциала

Рассматривается система идеального газа.

$$\mu_a = \mu_{a(T)}^0 + RT \ln P_a$$

$$P_a = 1$$

f_a — летучесть.

$$f_a = \varphi_a \cdot P_a$$

Рассматривается система реального газа:

$$\mu_a = \mu_{a(T)}^0 + RT \ln f_a$$

$$f_a = P_a = 1$$

Для твердых и конденсированных фаз можно записать следующее выражение:

$$P_a = P \cdot X_a$$

$$\mu_a = \mu_{a(T)}^0 + RT \ln P \cdot X_a = \mu_{a(T)}^0 + RT \ln P + RT \ln X_a$$

Рассматривается система идеального раствора:

$$\mu_a = \mu_{a(T,P)}^0 + RT \ln X_a$$

$$X_a = 1$$

X_a — мольная доля. a_a — активность компонента a :

$$a_a = \gamma_a \cdot X_a$$

Коэффициент активности γ_a показывает неидеальность раствора и его отклонение от идеального закона. Тогда для реальных растворов получится следующее выражение:

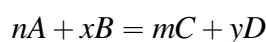
$$\mu_a = \mu_{a(T,P)}^0 + RT \ln a_a$$

$$a_a = 1$$

Подход Льюиса заключается в том, чтобы разделить идеальную модель и реальные взаимодействия. Химический потенциал имеет точку отсчета.

Закон действующих масс

Пусть есть следующая реакция:



Константа этой реакции:

$$K_p = \frac{a_C^m \cdot a_D^y}{a_A^n \cdot a_B^x}$$

$$K_p = \prod_a^k a_a^{\Delta n_a}$$

Рассматривается связь между константой равновесия и термодинамическим потенциалом.

$$\Delta G^R = G_2 - G_1 = \sum_a^k n_{a_2} \mu_a - \sum_a^k n_{a_1} \mu_a = \sum_a^k (n_{a_2} - n_{a_1}) \mu_a =$$

$$= \sum_a^k \Delta n_a \mu_a = \sum_a^k \Delta n_a (\mu_a^0 + RT \ln a_a) = \sum_a^k \Delta n_a \mu_a^0 + \sum_a^k \Delta n_a RT \ln a_a = RT \ln \prod_a^k a_a^{\Delta n_a}$$

Получается следующее уравнение:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_R^0}{RT}$$

Таким образом, получается закон действующих масс и связь константы равновесия с термодинамическим потенциалом.

Лекция 4. Физико-химический анализ парагенезисов

Физико-химический анализ парагенезисов

Физико-химический анализ парагенезисов это метод изучения парагенезисов и имперических генетических закономерностей путем использования диаграмм — диаграммы зависимости парагенезисов от физико-химических условий их образований. Условия реализованы в виде параметров:

- состав системы, то есть соотношение масс инертных компонентов
- температура
- давление
- химический потенциал вполне подвижных компонентов

Диаграммы классифицируются по тому, какие параметры используются в виде координат на этих диаграммах. Имеются 2 типа принципиальных параметров. Первый тип параметров — это экстенсивные параметры (состав системы - парагенезис X_i). Второй тип параметров — это интенсивные параметры ($T, P, \mu_j \dots \mu_k$). Но также могут быть смешанные параметры. Интенсивные параметры не обладают свойством аддитивности.

Диаграммы состав-парагенезис

Этот тип диаграмм имеет очень широкое распространение. Это диаграмма зависимости парагенезисов от соотношения масс инертных компонентов при определенных интенсивных параметрах. Минералоги обнаружили, что минералы встречаются не все вместе и встречаются с определенными совокупностями. Минералогическое определение парагенезиса подразумевает часто встречающиеся в природе ассоциации минералов. Магматические горные породы не представляют собой парагенезис, они представляют совокупность парагенезиса, образовавшихся в разных условиях. Чтобы применять законы равновесной термодинамики, необходимо ввести термодинамическое определение парагенезиса.

Определение 4.1. *Парагенезис — это совокупность сосуществующих минералов, которые находились в равновесии при определенных физико-химических условиях,*

то есть состав, температура, давление и химические потенциалы подвижных компонентов.

Подразумевается, что принцип локального или мозаичного равновесия приводит к тому, что в некоторой части горной пород равновесие достигается и при определенных условиях образуется совокупность минералов, находящихся в равновесии.

Если есть минералы твердые растворы и эти минералы находятся в равновесии, то распределение компонентов между этими минералами должно быть закономерным. Это является доказательством термодинамического равновесия. Парагенезис — это некоторая равновесная совокупность фаз.

Сопоставление диаграмм состав-парагенезис и парагенезисов.

Понятие минеральной фации

Диаграмма состав-парагенезис — это диаграмма зависимости парагенезиса от состава при определенных температуре, давлении и химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Минеральная фация — это совокупность парагенезисов, которая образуется в определенном интервале температур, давлений и химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Диаграмма состав-парагенезис — это графический образ минеральной фации.

Построение диаграмм

Координаты бывают декартовыми и барицентрическими. Барицентрические координаты уменьшают размерность на единицу. Рассматривается бинарная система.

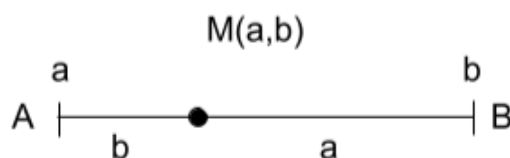


Рис. 4.1. Бинарная система

$$M(a,b) = A \cdot \frac{a}{a+b} + B \cdot \frac{b}{a+b}$$

$M(a,b)$ — смесь двух компонентов.

Рассматривается трехмерная система.

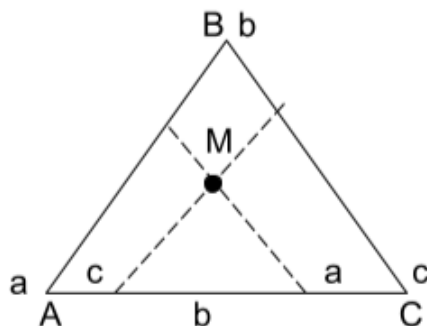


Рис. 4.2. Трехмерная система

$$M(a,b,c)A \cdot \frac{a}{a+b+c} + B \cdot \frac{b}{a+b+c} + C \cdot \frac{c}{a+b+c}$$

Диаграмму состав-парагенезис также изображают в виде декартовых координат.

Группы компонент

Происходит разделение компонентов при графическом анализе. К первому классу относятся вполне подвижные компоненты, которые задаются химическими потенциалами и не задают системе фазы.

Ко второму классу относятся инертные компоненты, которые задаются количеством вещества. Группы компонент следующие:

- 1) элементы примеси могут быть в разных формах
- 2) обособленные ($P, Zr, Ti \dots$)
- 3) изоморфные (Mg, Fe)O
- 4) избыточные компоненты — это минералы, которые связаны с минералом, входящих во все парагенезисы.
- 5) виртуальные компоненты, которые являются координатами задачи.

Классическое образование контактовых роговиков

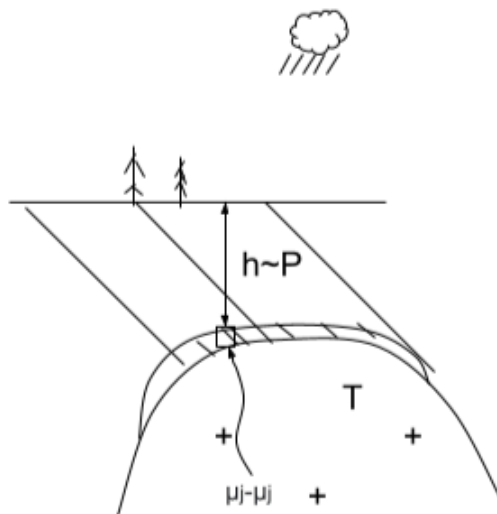


Рис. 4.3. Классическое образование контактовых роговиков

Изначально осадочные породы оказались изменены и вместо минералов осадочных пород образовались другие минералы. При известняке видны 2 парагенезиса:

- 1) кальцит и волластонит
- 2) кварц и волластонит

Применение правила фаз

Для диаграмм состав-парагенезис применяется правило фаз Коржинского, записанного для внутренних степеней свободы.

$$n^{\omega} = j_i - r$$

$$r_{max} = k_i$$

На диаграмме состав-парагенезис должны быть изображены все компоненты.

Если в системе 3 фазы, то получаются 3 инертных компонента.

Рассматриваются вмещающие породы кремнистые доломитизированные известняки и минералы, которые образовались в ходе этого процесса. Минералы: кальцит,

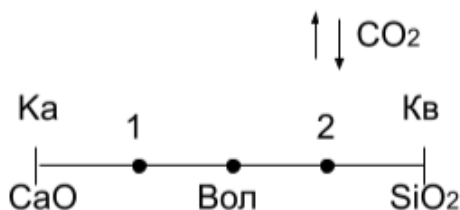
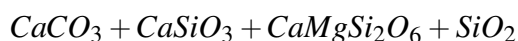


Рис. 4.4. Диаграмма состав-парагенезис

волластонит, диопсид, кварц.



Эти минералы не встречаются вместе и можно увидеть парагенезисы:

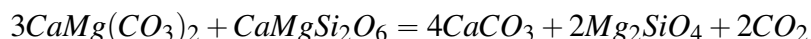
- 1) кальцит, волластонит, диопсид
- 2) волластонит, диопсид, кварц

$$r_{max} = 3 = k_i$$

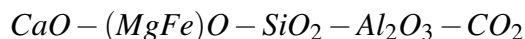
Признаками вполне подвижных и инертных компонентов являются:

- 1) каждая фаза задается одним инертным компонентом
- 2) каждая фаза необязательно во всех парагенезисах задается одним и тем же инертным компонентом (задается количеством инертного параметра)
- 3) если в одном парагенезисе компонент инертен, то во всех других тоже.

Конноды — это линии, соединяющие составы сосуществующих фаз. Эти конноды образуют треугольный, который является графическим образом парагенезиса. Конноды не могут пересекаться. Пересечение коннод — это химическая реакция.



Рассматриваются глинистые породы — глинозем.



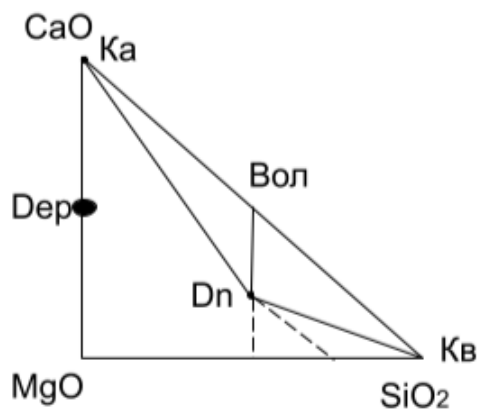


Рис. 4.5. Диаграмма инертных и вполне подвижных компонент

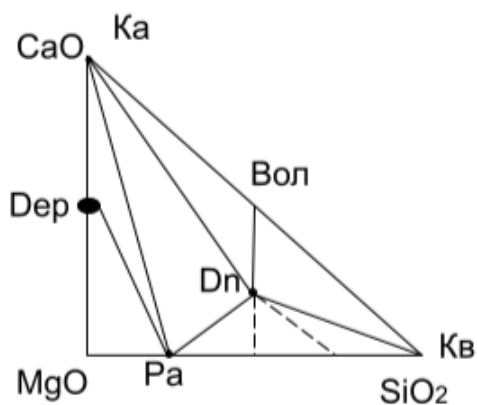


Рис. 4.6. Конноды

SiO_2 — избыток.

$$r_{max} = k_i$$

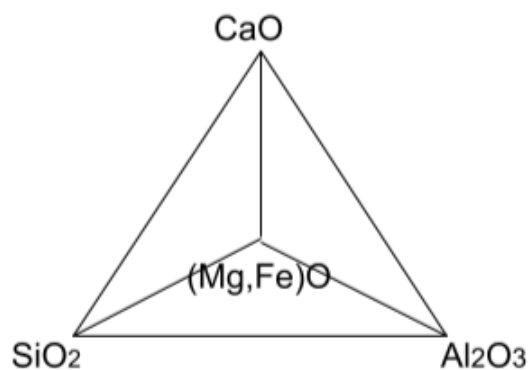


Рис. 4.7. Диаграмма инертных и вполне подвижных компонент

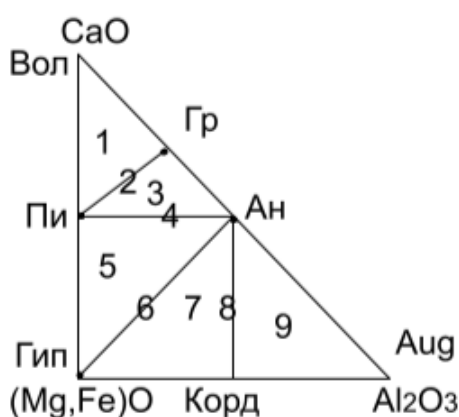
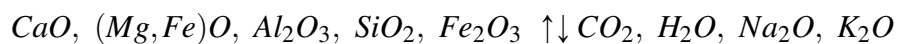


Рис. 4.8. Проекция при избытке

Диаграмма состав-парагенезис контактовых роговиков пироксеновой фации

Инертные и вполне подвижные компоненты следующие:



$$k_i = 5$$

Необходимо уменьшить число компонентов, поэтому SiO_2 , Fe_2O_3 должны быть в избытке.

Образуется совокупность минералов: плагиоклаза, биотит, гранаты, пироксены, роговые обманки.

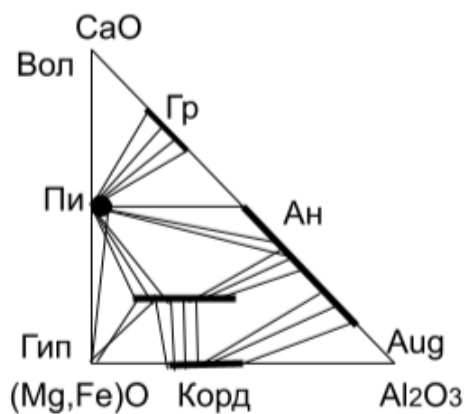


Рис. 4.9. Проекция при избытке

Таким образом, получается диаграмма состав-парагенезис с минералами переменного состава.

Лекция 5. Диаграммы состав-парагенезис

Диаграмма состав-парагенезис для системы с минералами переменного состава

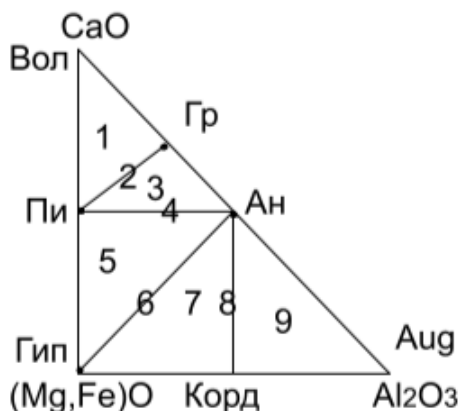


Рис. 5.1. Проекция при избытке

Инертные и вполне подвижные компоненты следующие:



$$k_i = 5$$

Необходимо уменьшить число компонентов, поэтому SiO_2 , Fe_2O_3 должны быть в избытке. Образуется совокупность минералов: плагиоклаза, биотит, гранаты, пироксены, роговые обманки. Конноды — это линии, соединяющие составы сосуществующих фаз. В системе в точке 1 следующее число степеней свободы:

$$n^{\omega} = k_i - r$$

$$n^{\omega} = 5 - 5 = 0$$

При применении правила фаз Гиббса, можно увидеть 7 степеней свободы. Состав минералов не меняется, меняется лишь их соотношение. Таким образом, какую бы точку не взяли в этом треугольнике состав минералов не меняется. Это есть признак инвариантного парагенезиса.

Рассматривается моновариантный парагенезис на точке 2. Степень свободы:

$$n^{\omega} = 5 - 4 = 1$$

Каждая фаза задается количеством компонентов. В этой системе образовался кварц, потому что кремнезема было столько, что его хватило на образование силикатов и образование собственной фазы. Таким образом, получается, что один из компонентов не задает фазу и в этом случае это CaO .

$$\mu_{CaO}^{Пл} = \mu_{CaO}^{Пл;0} + RT \ln X_{CaO}^{Пл}$$

Можно менять химический потенциал инертных компонентов, меняя состав плагиоклаза. Увеличив мольную долю CaO , можно увеличить химический потенциал CaO . Фазовое состояние системы не меняется. Составы сосуществующих фаз — это и есть степени свободы системы, и они связаны с химическими потенциалами инертных компонентов.

Диаграммы зависимости фазового состава от интенсивных и экстенсивных параметров

Диаграммы зависимости фазового состава от интенсивных и экстенсивных параметров — это диаграмма со смешанными координатами, где одна координата является экстенсивным параметром, а другая — интенсивными параметрами. Основой для вывода диаграмм является термодинамический потенциал. Потенциал Гиббса — это изобара-изотермический потенциал:

$$G = f(T, P, n_a \dots n_k)$$

Потенциал Гиббса — это экстенсивный параметр, так как зависит от массы. Следовательно, у маленькой системы будет маленькая G , у большой системы — большая G . Сложно сопоставлять величины, зависящие от массы между собой. Необходимо придумать способ нормировки. Таким образом, можно получить представление о мольных характеристиках — мольные величины. Мольные величины представляют собой экстенсивный параметр, отнесенный на сумму молей системы.

$$\tilde{G} = g = \frac{G}{\sum_a n_a}$$

Мольная доля записывается как:

$$X_a = \frac{n_a}{\sum_a^k n_a}$$

Рассматривается связь G - потенциала и химического потенциала.

$$\tilde{G} = g = \frac{G}{\sum_a^k n_a} = \sum_a^k \mu_a X_a$$

Дифференциальное выражение для мольного потенциала записывается следующим образом:

$$dg = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + \sum_a^k \mu_a dX_a$$
$$\tilde{S} = \frac{S}{\sum_a^k n_a}$$

Таким образом, получаются мольные величины, которые можно сравнивать.

Парциальные величины

Парциальные величины представляют собой вклад одного компонента в экстенсивные параметры системы.

$$\left(\frac{\delta G}{\delta n_a} \right)_{T,P,n_{i \dots k}} = \mu_a$$

Химический потенциал — это парциальная энергия Гиббса.

Парциальная энтальпия компонента a записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\delta H}{\delta n_a} \right)_{T,P,n_{i \dots k}} = H_a$$

Парциальная энтропия записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta n_a} \right)_{T,P,n_{i \dots k}} = S_a$$

$$\left(\frac{\delta V}{\delta n_a} \right)_{T,P,n_{i \dots k}} = V_a$$

Такой набор парциальных величин позволяет увидеть связь между парциальными величинами.

$$\mu_a = U_a - TS_a + PV_a = H_a + PV_a = F_a - TS_a$$

Графический образ потенциала Гиббса

Используются смешанные координаты для отображения графического образа потенциала Гиббса. Но состав системы будет полицентрические координаты. Пусть $T, P - const$.

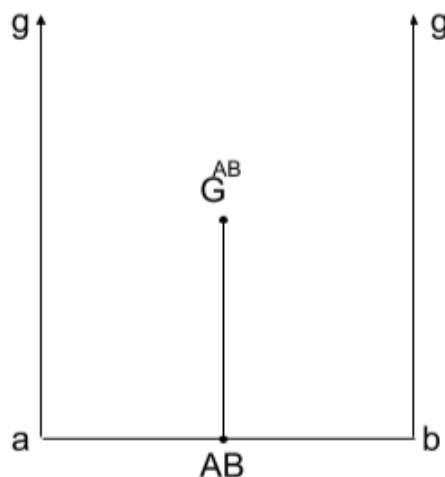


Рис. 5.2. Графический образ потенциала Гиббса

Диаграмма показывает однофазную систему. Степень свободы этой системы:

$$n^{\omega} = k + 2 - r$$

$$n_{T,P} = k - r$$

$$n = 2 - 1 = 1$$

Потенциал фазы AB — сумма химических потенциалов на соответствующую мольную долю.

$$g = \mu_a X_a + \mu_b X_b$$

Рассматривается многофазная система с постоянным составом.

Смесь двух фаз образует прямую линию. Система стремится к равновесию. G - потенциал фазы F окажется ниже и устойчивее, чем G - потенциал системы, состоящей из двух фаз.

Рассматривается состав 1. В этом случае G - потенциал представляет собой G - потенциал смеси двух фаз. Так как степень свободы равен 0, невозможно изменить

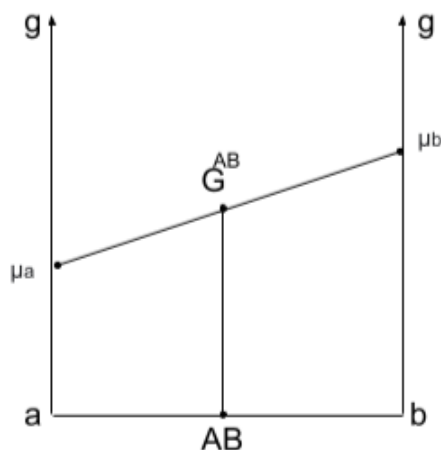


Рис. 5.3. Потенциал фазы AB

ни химический потенциал компонента A , ни химический потенциал компонента B . Если изменить химический потенциал, то одна из фаз пропадет.

Термодинамическая основа образования различных растворов

Рассматривается раствор, состоящий из двух компонентов и между ними образуется непрерывный ряд твердых растворов.

$$g = \sum_a^k \mu_a X_a = \mu_a X_a + \mu_b X_b = X_a(\mu_a^0 + RT \ln X_a) + X_b(\mu_b^0 + RT \ln X_b) = \\ = X_a \mu_a^0 + X_b \mu_b^0 + X_a - RT \ln X_a + X_b - RT \ln X_b$$

Для растворов G - потенциал меньше, чем смесь двух компонентов. Степень свободы такой системы:

$$n = k - r = 2 - 1 = 1$$

Можно менять химический потенциал этой системы.

Таким образом, степень свободы — это возможность изменения состава расплава. Если образуются несколько растворов, то правила выбора равновесной системы остаются теми же самыми — мольный потенциал Гиббса.

Рассматривается система образования нескольких фаз переменного состава.

В этой системе 0 степеней свободы. Если изменить химический потенциал, то изменится состав раствора. Эти диаграммы можно использовать для вывода диаграмм плавкости.

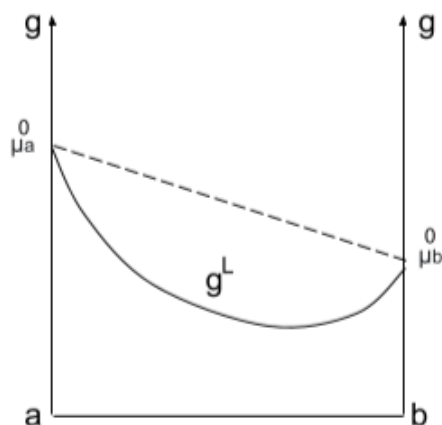


Рис. 5.4. Термодинамическая основа образования различных растворов

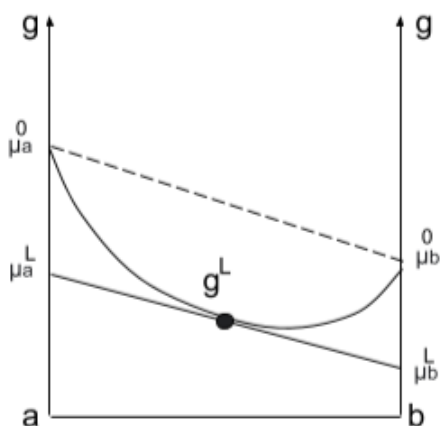


Рис. 5.5. Изменение химического потенциала

Диаграмма плавкости. Вывод $T - X$ диаграммы

Рассматривается условие задачи для бинарной системы, где в жидкой фазе смесь непрерывная, а в твердой фазе образуются фаз постоянного состава.

T_1 — самая большая температура, где в системе устойчив только расплав. Механическая смесь и фазы оказываются менее устойчивыми.

При понижении температуры G - потенциал растет. Энтропия показывается скорость роста, которая разная для жидкой и твердой фазы.

$$\frac{dG}{dT} = -S$$

$$S_{\text{ТВ}} < S^L$$

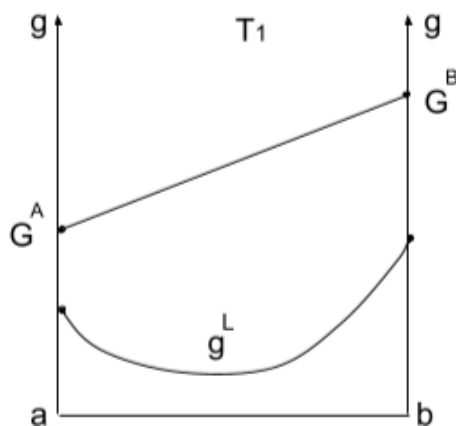


Рис. 5.6. G - потенциал при T_1

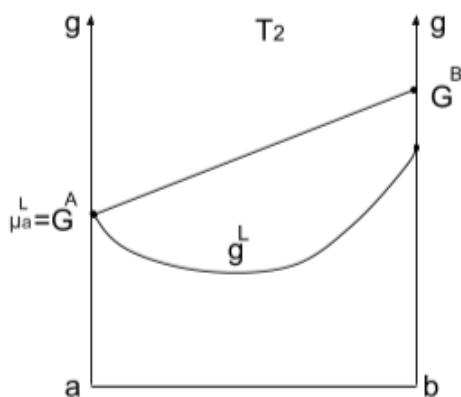


Рис. 5.7. G - потенциал при T_2

При пересечении твердая фаза и расплав состава A находятся в равновесии.
 При температуры T_3 фаза A устойчива, и условием равновесия будет:

$$\mu_a^A = \mu_a^L = G_A$$

При температуры T_4 получаются 2 устойчивые фазы. При снижении температуры T_5 2 касательные совпадают и в равновесии находятся 3 фазы: A , B и расплав. При температуре T_6 расплав становится неустойчивым — метастабильным. Эвтектика — это последняя по температуре точка где расплав еще устойчив где находится максимальное число фаз твердых в равновесии с расплавом.

Фазовые линии ограничивают поля. Выше этих линий устойчив только расплав. Линия Ликвидуса — это линия, где появляется первая твердая фаза. Ниже Ликви-

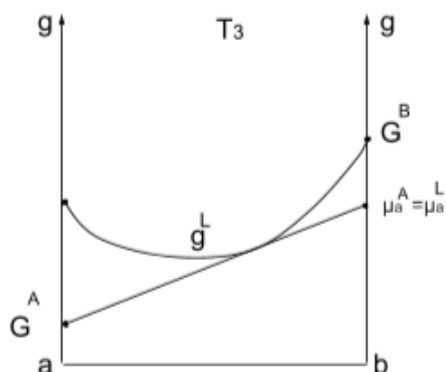


Рис. 5.8. G - потенциал при T_3

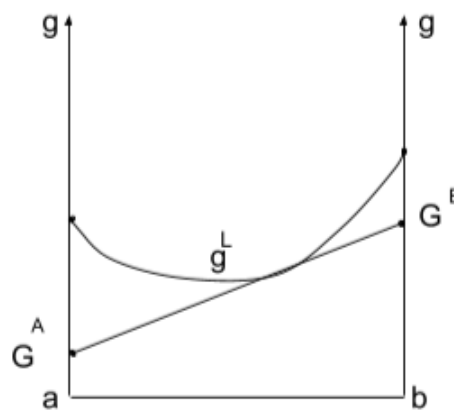


Рис. 5.9. G - потенциал при T_4

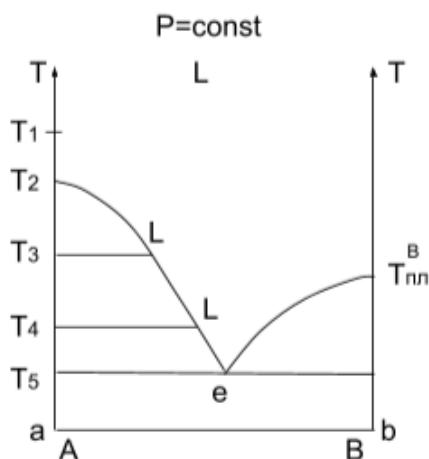


Рис. 5.10. $T - X$ диаграмма

дуса устойчивы фаза A и расплав. Ниже Ликвидуса фазы B устойчивы расплав и фаза B . Два Ликвидуса сходятся в эвтектике, где устойчивы расплав и 2 твердые фазы. Ниже температуры эвтектики устойчивы только твердые фазы A и B . Таким образом, получается диаграмма с простой эвтектикой. Проводится кристаллизация в точке 1 на этой диаграмме. В этой системе присутствует только расплав. Степень свободы вычисляется следующим образом:

$$n_p = k + 1 - r$$

$$n = 2$$

В этой системе можно менять температуру и химический потенциал компонента

B в расплаве.

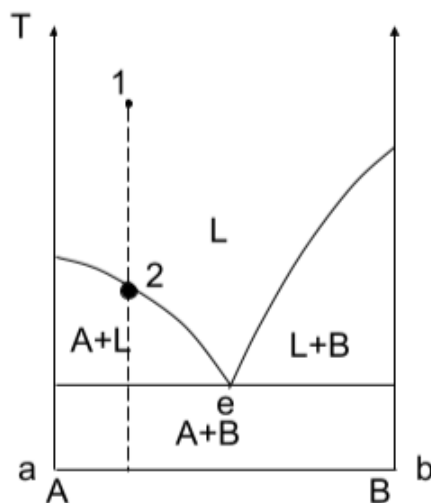
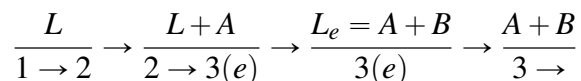


Рис. 5.11. Кристаллизация

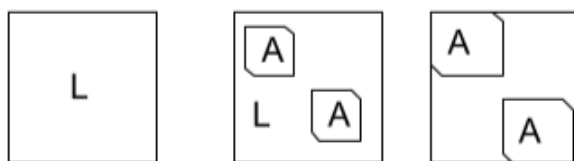


Рис. 5.12. История породы в виде реакторов

Факторы состояния

Факторы состояния в этой системе в первом случае следующие: T, P, n_a, μ_b . Во втором случае: T, P, n_a, n_b . В третьем состоянии системы должны быть 3 независимых экстенсивных параметров: S, P, n_A, n_B . Таким образом, получается история кристаллизации породы, которую можно изобразить в виде реакторов. В первом состоянии можно увидеть только расплав. Во втором фазовом состоянии образуются кристаллы фазы *A*, а между ними расплав. В эвтектике можно увидеть кристаллы фазы *A*. Расплав начинает кристаллизоваться одновременно в две фазы и образуются эвтектические сростания фаз *A* и *B*, которые постепенно заполняют все место заполняемое

расплавом. В этом случае получается результирующая горная порода, представляющая собой совокупность нескольких парагенезисов. Магматические породы представляют собой совокупность несовместных парагенезисов, образовавшихся в разных физико-химических условиях.

Лекция 6. Диаграммы плавкости

Диаграмма плавкости с простой эвтектикой

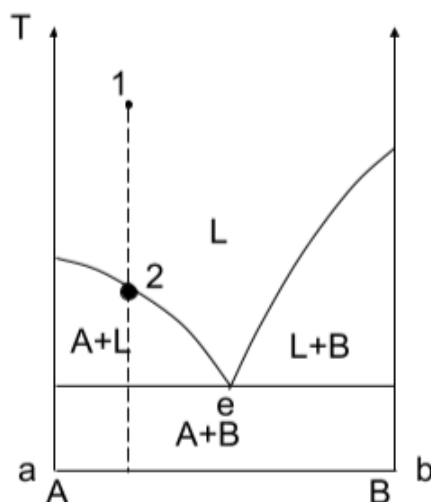


Рис. 6.1. Кристаллизация

Линия Ликвидуса — это линия, где появляется первая твердая фаза. Ниже Ликвидуса устойчивы фаза *A* и расплав. Ниже Ликвидуса фазы *B* устойчивы расплав и фаза *B*. Два Ликвидуса сходятся в эвтектике, где устойчивы расплав и 2 твердые фазы. Ниже температуры эвтектики устойчивы только твердые фазы *A* и *B*. Таким образом, получается диаграмма с простой эвтектикой.

Необходимо вывести уравнение линии. В системе присутствует условие равновесия двух фаз.

$$\mu_a^A = \mu_a^L$$

При изменении температуры, приращение химических потенциалов равны:

$$d\mu_a^A = d\mu_a^L$$

Подставляется дифференциальное выражение для химического потенциала:

$$-S_a^A dT + RT \ln X_a^A = -S_a^L dT + RT \ln X_a^L$$

$$\frac{d \ln X_a^L}{dT} = -\frac{S_a^L - S_a^A}{RT} = \frac{\Delta S_{пл}}{RT} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

Таким образом, получается уравнение Шрёдера.

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = T \Delta S_{\text{пл}}$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H}{T}$$

Следствие 6.1.

$$\frac{d \ln(1 - X_b^L)}{dT} = \frac{\Delta S}{RT}$$

Добавление второго компонента понижает температуру плавления фазы.

Тройные диаграммы плавкости с простой эвтектикой

Трехкомпонентная диаграмма принимает образ призмы. В каждой бинарной системе своя эвтектика. Температуры плавления фаз совпадают. Эвтектика в бинарной системе — инвариантная точка. Каждая эвтектика образует линию состава расплава.

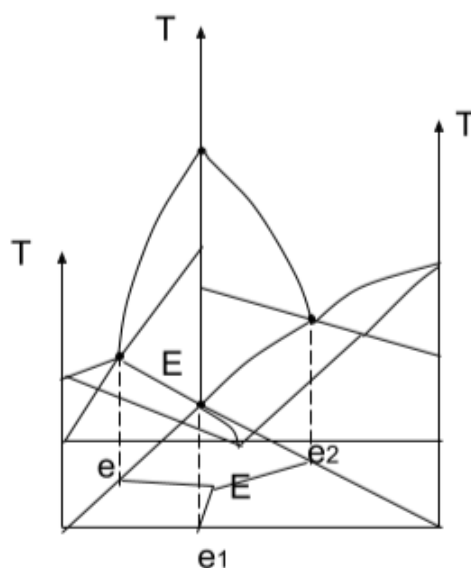


Рис. 6.2. Тройные диаграммы плавкости с простой эвтектикой

Необходимо сделать проекцию. Катектика — это моновариантная линия равновесия расплава и твердых фаз. Степень свободы вычисляется следующим образом:

$$n_p = k + 1 - 2 = 3 + 1 - 3 = 1$$

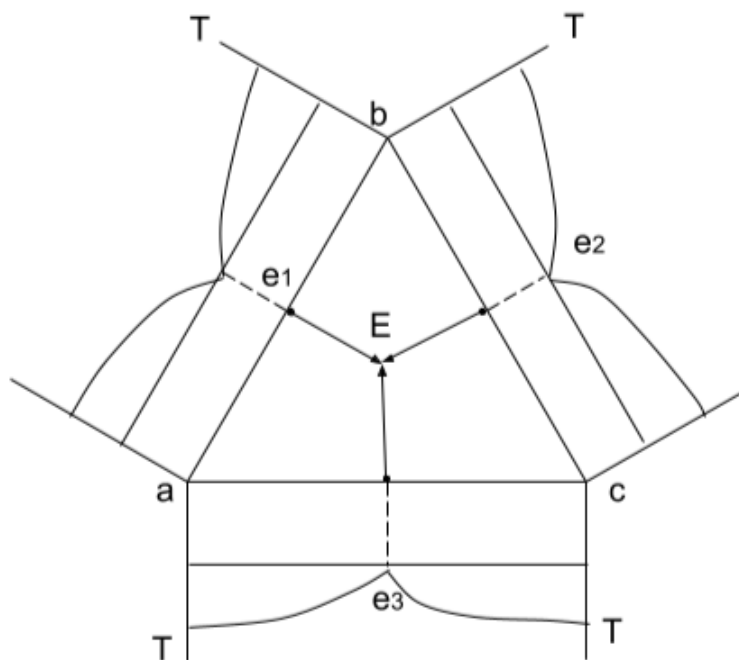
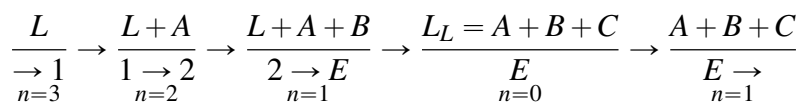


Рис. 6.3. Проекция системы

Таким образом, получаются 3 Ликвидуса: $A + L$, $B + L$, $C + L$. Рассматривается кристаллизация в точке 1.



Изотермические сечения. Метод сечений диаграмм.

Диаграмма зависимости парагенезисов от состава

Чтобы исследовать такие диаграммы, используется метод сечений этих диаграмм. Рассматривается изотермическое сечение. Уравнение Шрёдера предсказывает, что Ликвидус является выпуклым в сторону расплава.

Для каждой температура можно построить свою диаграмму зависимости парагенезисов от состава. Рассматривается сечение при температуре T_3 . Ликвидус — это равновесие расплава и фазы А. Проводятся конноды.

При температуре T_1 0 степеней свободы:

$$n_{T,P} = k - r$$

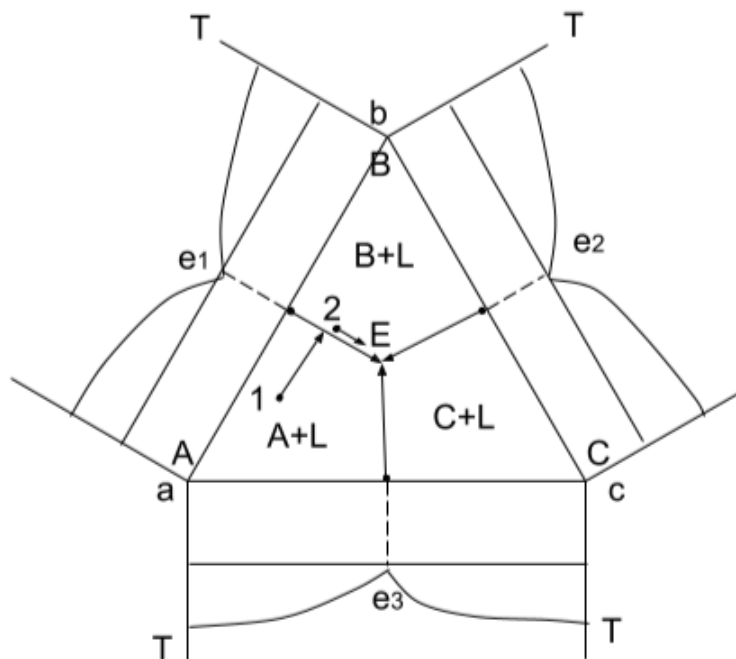


Рис. 6.4. Кристаллизация

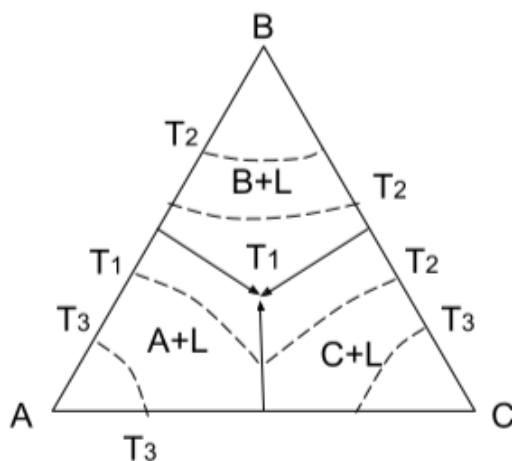


Рис. 6.5. Изотермические сечения

Политермические сечения

Политермические сечения — это сечение, когда задается определенный состав. Рассматривается состав системы псевдобинарной. Можно рассказать термальную историю каждой точки, принадлежащей этому отрезку. Каждая точка кристаллизуется специфическим образом.

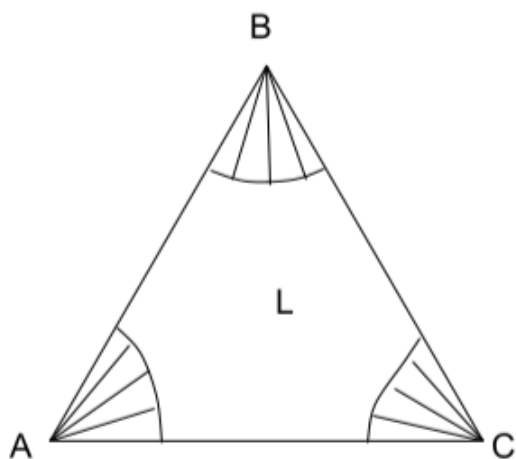


Рис. 6.6. Сечение при T_3

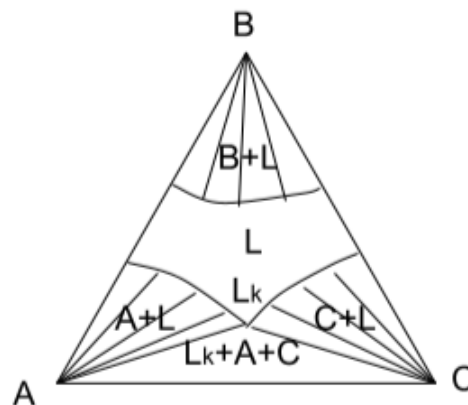


Рис. 6.7. Сечение при T_2

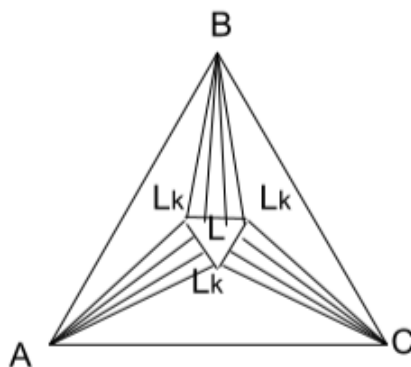


Рис. 6.8. Сечение при T_1

Усложнение диаграмм плавкости. Варианты дополнительных фаз

Высокотемпературные модификации меняют кристаллическую решетку и образуют другие фазы. Рассматривается диаграмма полиморфизма. Составы фаз совпадают.

$$n = 0$$

$$A' = A(+L)$$

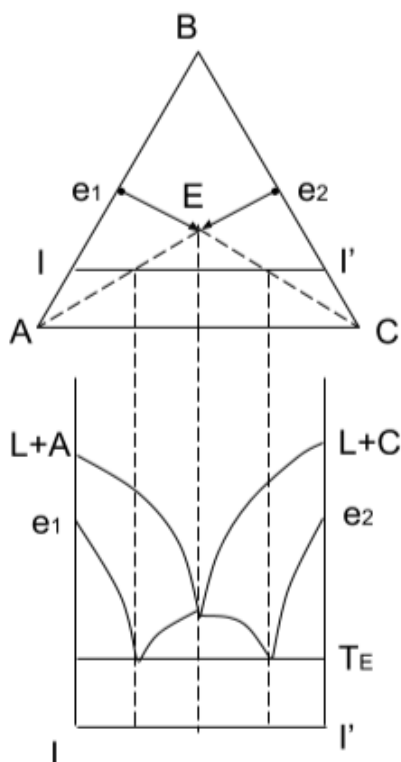


Рис. 6.9. Политермические сечения

Возникновение бинарной системы с промежуточным соединением, которое плавится конгруэнтно

Рассматривается бинарная система с промежуточным соединением, которое плавится конгруэнтно. Состав расплава при плавлении этой фаз равен этой фазе. Состав расплава равен составу твердой фазы.

Рассматривается тройная система с соединениями, которые плавятся конгруэнтно. Если фазы плавятся конгруэнтно, то по результатам получают соответствующие парагенезисы. В каждом парагенезисе будет своя нон вариантная точка. Каждая пара фаз образуют катектику.

Инконгруэнтное плавление. Вывод $T - X$ диаграммы.

Бинарная диаграмма

При инконгруэнтном плавлении состав расплава не равен составу твердой фазы. В результате плавления образуется расплав и другая твердая фаза. При температуре

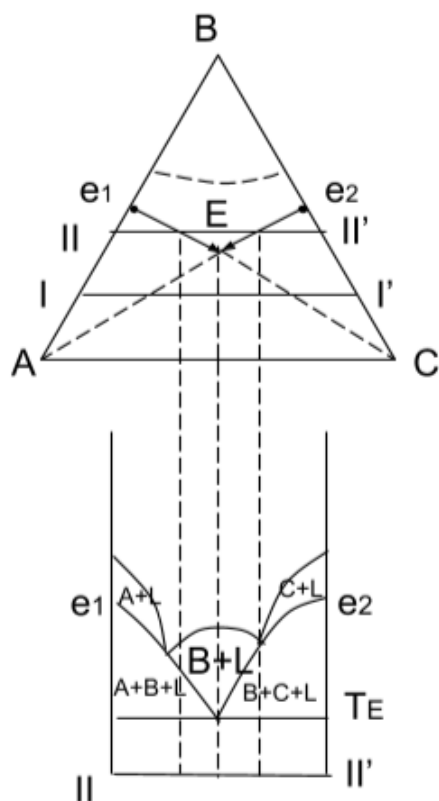


Рис. 6.10. Изотермическое сечение диаграммы

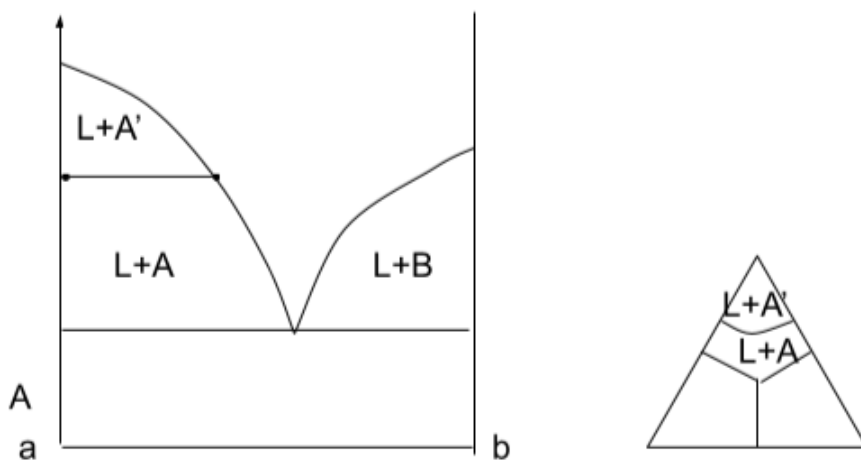


Рис. 6.11. Полиморфизм

T_1 устойчив расплав. При снижении температуры до T_2 есть парагенезис $B + L$.

При температуре T_4 получается реакция, которая выглядит как пересечение коннод.

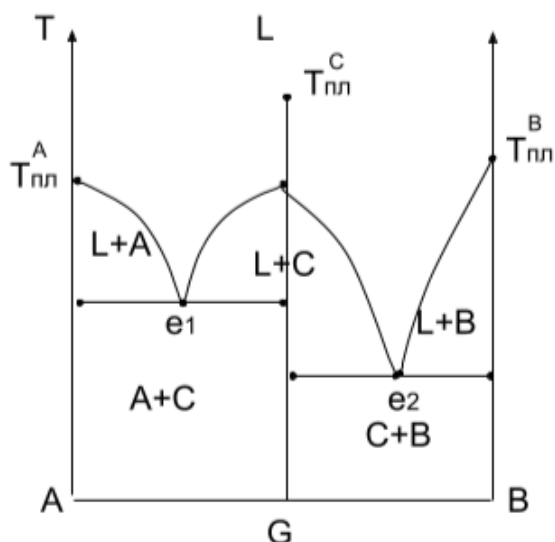


Рис. 6.12. Бинарная система с промежуточным соединением

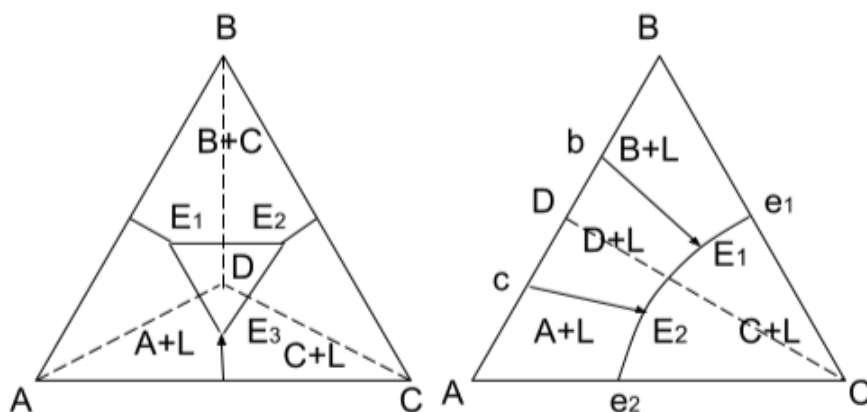


Рис. 6.13. Тройная система с соединениями

При эвтектики сосуществуют три фазы.

$$L_p + B = C$$

$$n_p = k + 1 - 2 = 0$$

Происходит взаимодействие расплава и твердой фазы с образованием новой твердой фазы. Рассматривается кристаллизация в закрытой системе на этой диаграмме.

$$\frac{L}{1 \rightarrow 2, n=2} \rightarrow \frac{L+B}{2 \rightarrow p, n=1} \rightarrow \frac{L_p+B=C}{p, n=0} \rightarrow \frac{L+C}{p \rightarrow e, n=1} \rightarrow \frac{L_e=A+C}{e, n=0} \rightarrow \frac{A+C}{e \rightarrow, n=1}$$

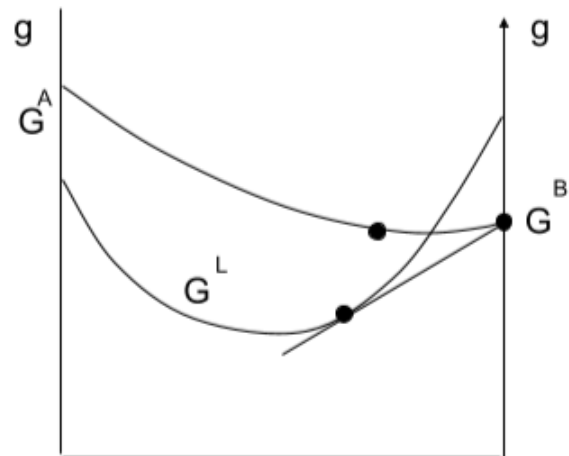
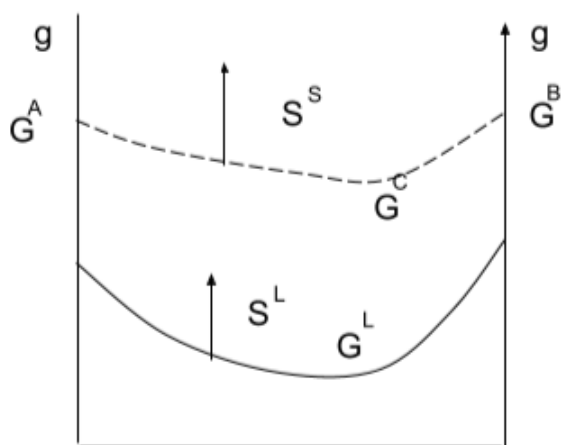


Рис. 6.14. G - потенциал при температуре T_1 Рис. 6.15. G - потенциал при температуре T_2

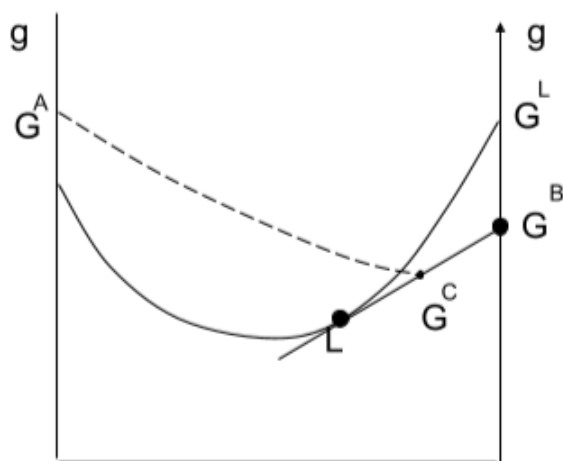


Рис. 6.16. G - потенциал при температуре T_4

В системе сначала образуется расплав, а потом кристаллы B . В третьем состоянии кристаллы B взаимодействуют с расплавом и образуются кристаллы C . При равновесной кристаллизации фаза B исчезает и появляются кристаллы C . В эвтектике образуются псевдоморфозы.

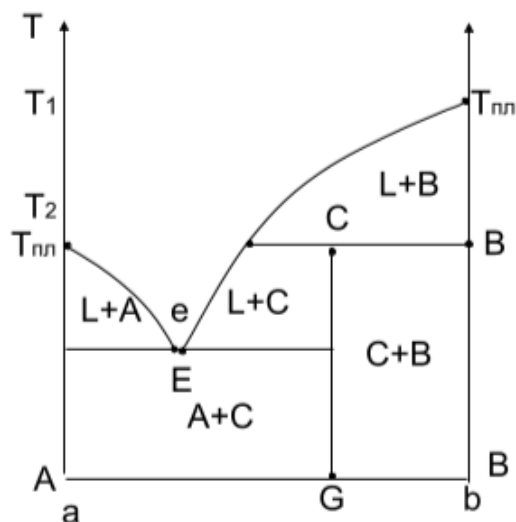


Рис. 6.17. Инконгруэнтное плавление

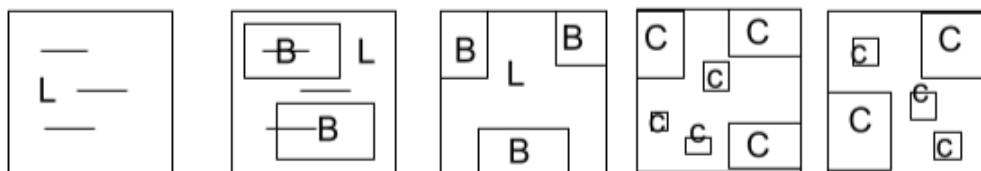


Рис. 6.18. История породы

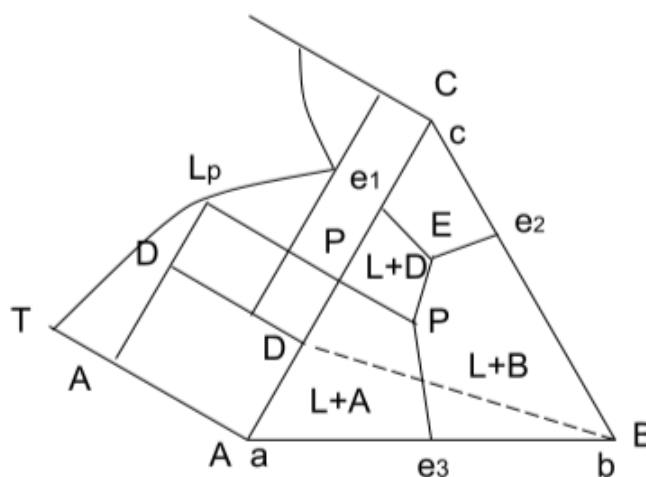
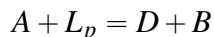


Рис. 6.19. Тройные диаграммы плавкости с инконгруэнтно-плавящими соединениями

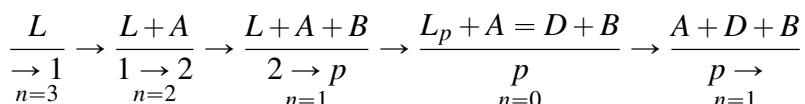
Тройные диаграммы плавкости с инконгруэнтно-плавящими соединениями

Фаза *D* плавится инконгруэнтно и при этом получается фаза *A*. Направление падения температуры определяется по добавлению 3 компонента. Таким образом,

можно увидеть новый тип точки — тройная перитектика. Происходит пересечение коннод.



Эвтектика находится в своем фазовом треугольнике. В перитектике находится равновесие фазы D, A, B . Но этот треугольник находится в другом месте. Соответственно, все точки, выпадающие в этот треугольник, закончат свою кристаллизацию в соответствующей точке в перитектике. Рассматривается кристаллизация точки 1.



Эта точка закончит свою кристаллизацию в перитектике. Необходимо следить за путем изменения состава твердых фаз.

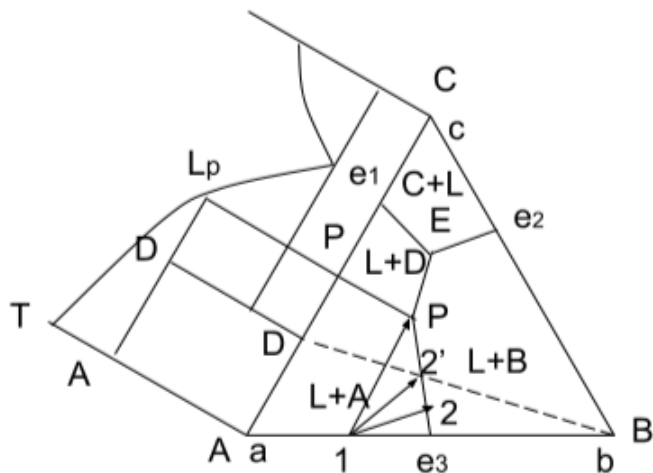
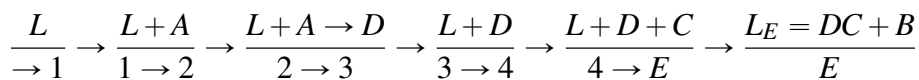


Рис. 6.20. Кристаллизация точки 1

Рассматривается кристаллизация точки 2.



Лекция 7. Диаграммы плавкости. Ликвация

Ликвация

Рассматриваются системы где происходит жидкостная неместимость. Ликвация приводит к образованию месторождений. Пусть есть система, в которой есть расплав. G - потенциал расплава записывается следующим образом:

$$g^L = \sum_a^k X_a \cdot \mu_a^0 + RT \sum_a^k X_a \ln a_a$$

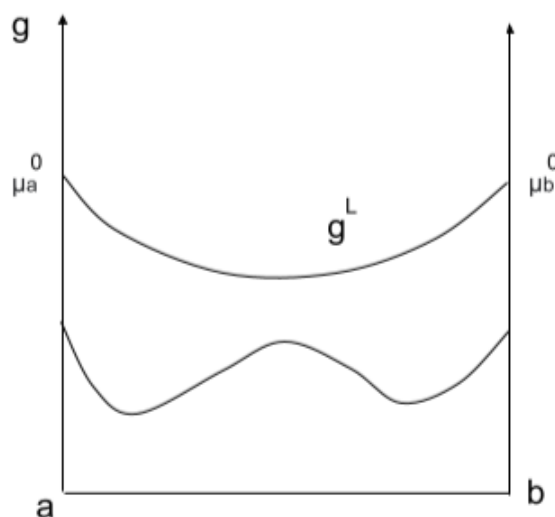


Рис. 7.1. Ликвация

Если раствор не идеальный, тогда активность имеет следующее выражение:

$$a_a = \gamma_a \cdot X_a$$

В случае не идеальности G - потенциал расплава записывается следующим образом:

$$g^L = \sum_a^k X_a \mu_a^0 + RT \sum_a^k X_a \ln X_a + RT \sum_a^k X_a \ln \gamma_a$$

Когда коэффициент активности не равен 1, тогда форма кривой изменится. Коэффициент активности зависит от состава системы. Тогда состав оказывается менее стабильным, чем сумма двух составов. Следовательно, устойчив не единый расплав,

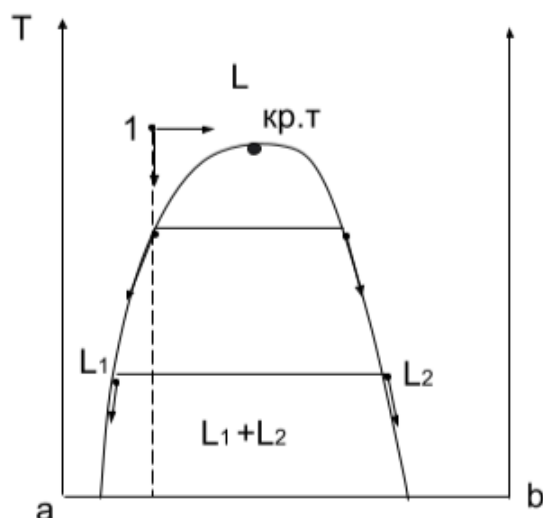


Рис. 7.2. Расплавы состава L_1 и L_2

а 2 расплава состава L_1 и L_2 . Таким образом, неидеальность, возникающая в расплаве, приводит к несмесимости, образованием сразу двух расплавов.

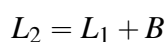
С ростом температуры коэффициенты активности стремятся к 1, расплав становится более примитивным. При понижении температуры коэффициент активности начинает отклоняться от 1, поэтому как правило для силикатных систем выше по температуре существует полная смесимость. Но при какой-то температуре возникает критическая точка, где образуются две линии сосуществующих между собой расплавов L_1 и L_2 . Эта критическая точка отвечает началу ликвации. Составы, оказавшиеся при этой температуре внутри купола расслаивания, состоят из двух фаз: L_1 и L_2 .

$$\frac{L}{1 \rightarrow 2} \xrightarrow{n=2} \frac{L_1 + L_2}{2 \rightarrow n=1}$$

В ряде системы может возникать и второе замыкание. При кристаллизации в такой системе расслоение появляется и исчезает. По диаграмме расплав появляется в точке 2 и исчерпывается в точке 4.

При не замыкании купола расслаивания и пересечении линии Ликвидуса куполом расслаивания получится трехфазовое равновесие со степенью свободы 0.

На этой диаграмме можно увидеть нон вариантную реакцию между расплавом L_2 , расплавом L_1 и фазой B .



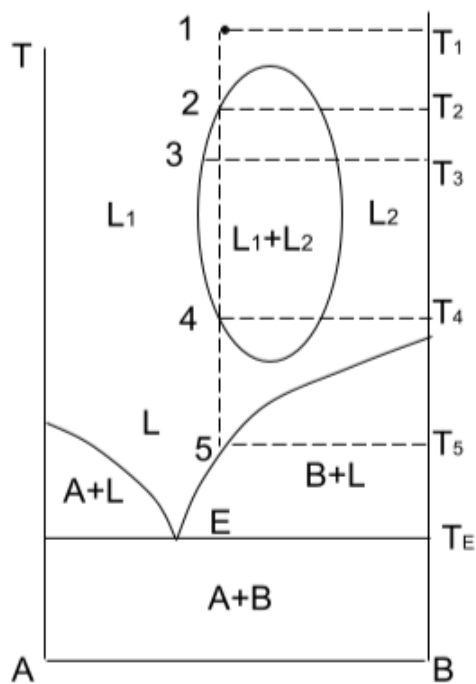


Рис. 7.3. Начало ликвации

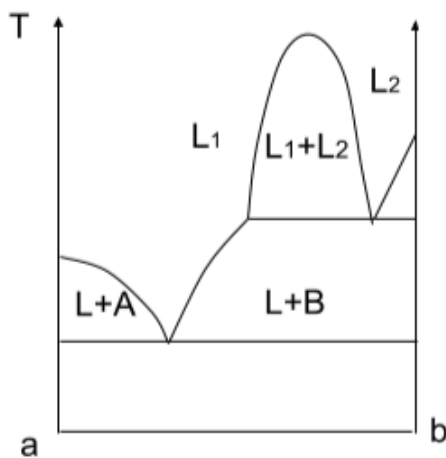
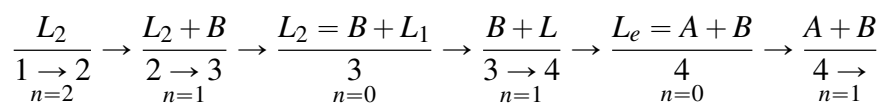


Рис. 7.4. Двойное замыкание

Точка с двумя расплавами и одной фазой называется монотектикой. Рассматривается кристаллизация в этой системе.



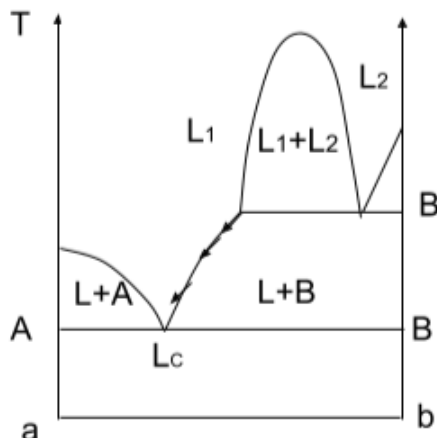


Рис. 7.5. Пересечение Ликвидуса куполом расслаивания

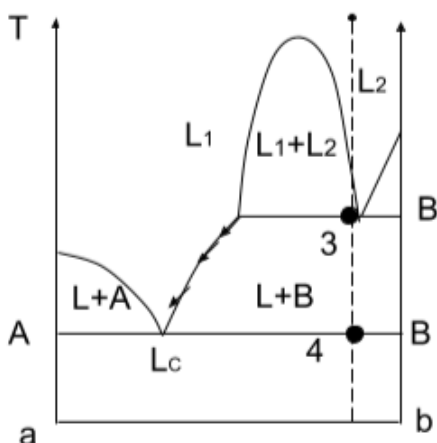
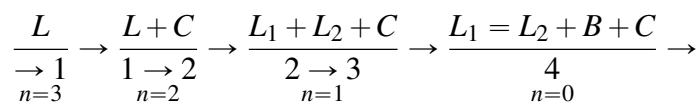


Рис. 7.6. Кристаллизация

Ликвация в тройной системе. Диаграмма фазовых равновесий в системе

Рассматривается диаграмма ликвации в тройной системе.

Изображено пересечение купола расслаивания и поверхности ликвидуса. Добавление третьего компонента понижает температуру плавления. Вместо катектики возникает коннода, которая соединяет две точки. Необходимо следить за путем изменения суммарного состава расплава.



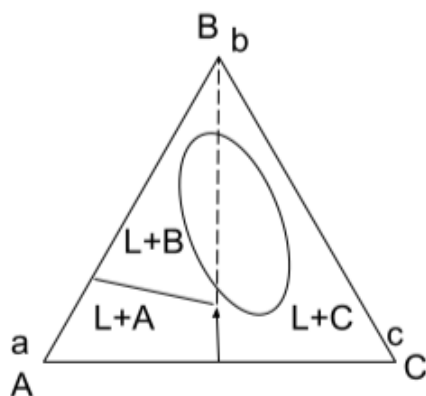


Рис. 7.7. Ликвация в тройной системе

$$\rightarrow \frac{L+B+C}{4 \rightarrow 5} \xrightarrow{n=1} \frac{L_E = A+B+C}{5(E)} \xrightarrow{n=0} \frac{A+B+C}{5 \rightarrow} \xrightarrow{n=1}$$

Можно следить за ходом кристаллизации на диаграмме оперируя теми фазами, которые выпадают и понятием суммарный состав расплава. Ликвация не влияет на последовательность кристаллизации.

Диаграммы плавкости с твердыми растворами

Многие минерал представляют собой изоморфные ряды. Рассматривается кривая G - потенциала для системы с твердыми растворами.

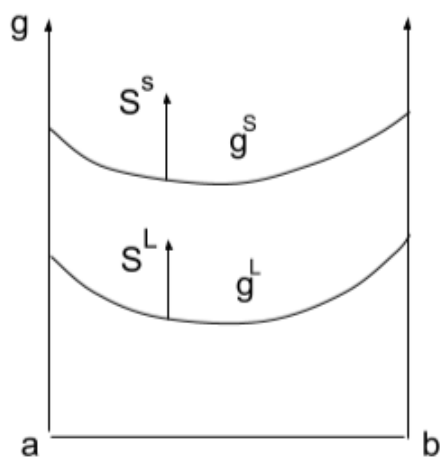


Рис. 7.8. G - потенциал при T_1

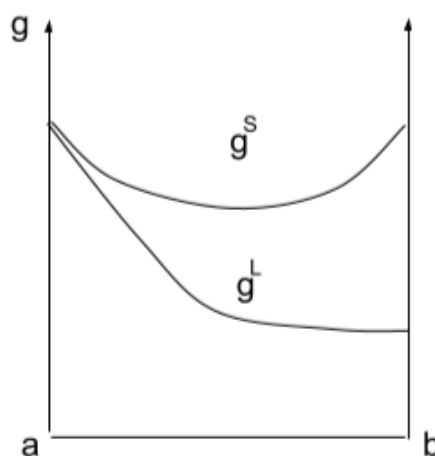


Рис. 7.9. G - потенциал при T_2

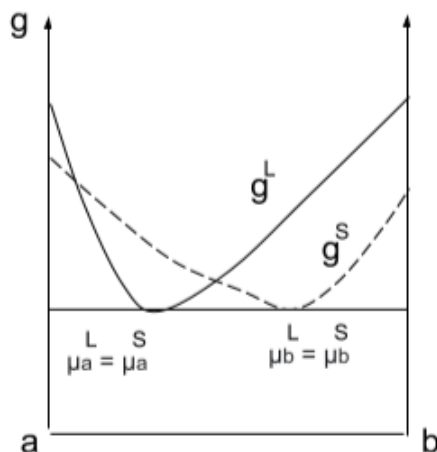


Рис. 7.10. G - потенциал при T_3

При температуре T_1 устойчив расплав. При температуре T_2 происходит плавление чистого компонента. При температуре T_3 происходит пересечение двух кривых. Для чистого компонента A устойчива твердая фаза. Проводится общая касательная к кривым.

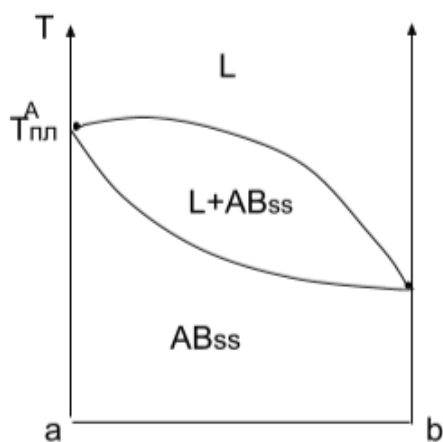


Рис. 7.11. $T - X$ диаграмма

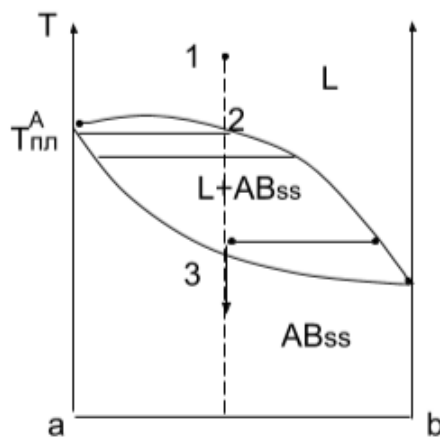
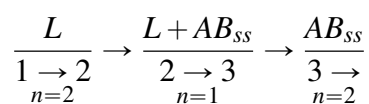


Рис. 7.12. Кристаллизация

Рассматривается кристаллизация:



$$\mu_a^L = \mu_a^S$$

Условие равновесия:

$$d\mu_a^L = d\mu_a^S$$

$$-S_a^L dT + RT d \ln X_a^L = S_a^S dT + RT d \ln X_a^S$$

$$d \ln \frac{X_a^L}{X_a^S} = \frac{S^L \cdot S^S}{RT} = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{RT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}$$

Таким образом, получается уравнение Ван Лаара. Это уравнение можно проинтегрировать и получить для него интегральное выражение:

$$\int_{x_a=1}^{x_a} d \ln \frac{X_a^L}{X_a^S} = \int_{T_a}^T \frac{\Delta S}{RT} \frac{dT}{T}$$

$$\ln \frac{X_a^L}{X_a^S} = \frac{\Delta S}{R} \ln \frac{T}{T_a}$$

Расплав всегда обогащен более легкоплавким компонентом.

Диаграммы Розебома

Существуют диаграммы с твердыми растворами, которые называются типы диаграмм Розебома. Рассматривается второй тип диаграммы Розебома. Пусть на линии ликвидуса есть максимум. Азеотропные точки — равно кипящие точки, где состав газовой фазы равен составу жидкости.

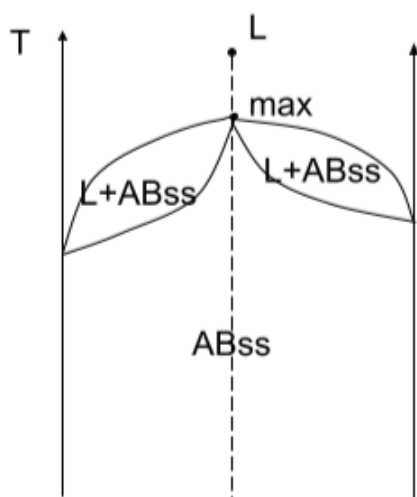


Рис. 7.13. Второй тип диаграммы Розебома

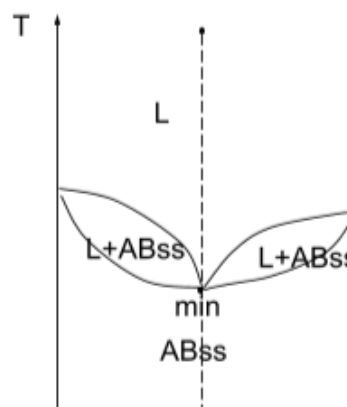


Рис. 7.14. Третий тип диаграммы Розебома

Первый, второй и третий тип диаграмм относятся к системам, где смесимость полная и в жидком, и в твердом состоянии. В четвертом типе наблюдается разрыв смесимости в твердой фазе. Рассматривается G - потенциал твердого раствора.

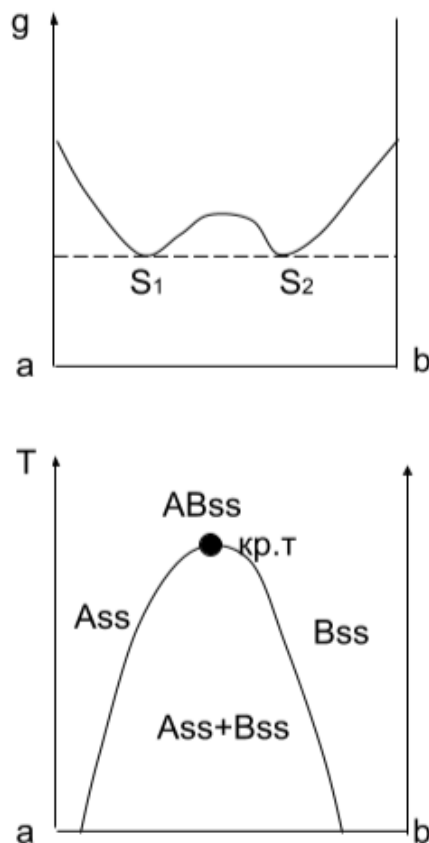
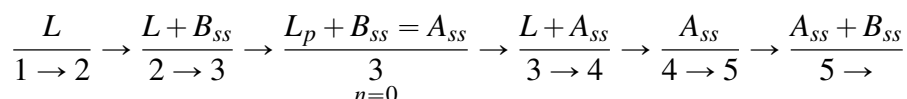


Рис. 7.15. G - потенциал твердого раствора

Следующий тип диаграммы Розебома связан с взаимодействием между кривой распада солидусами и первым типом диаграммы.

$$A_{ss} = L + B_{ss}$$

Эта реакция — перетектика. Рассматривается кристаллизация этой системы:



Четвертый и пятый тип диаграммы Розебома показывают взаимодействие диаграммы распада твердых растворов.

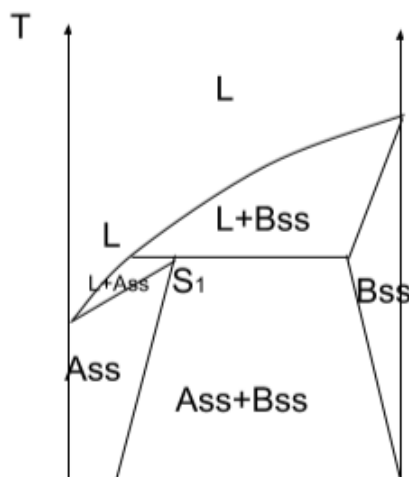


Рис. 7.16. Тип диаграммы Розебома

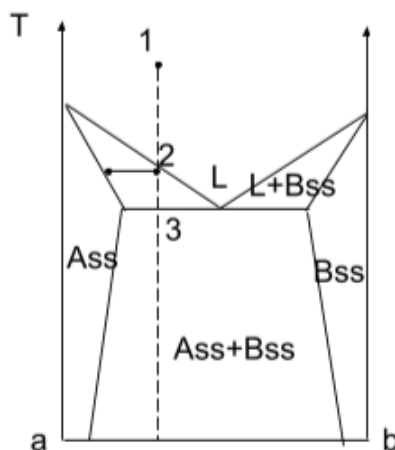


Рис. 7.17. Пятый тип диаграммы Розебома

$$\frac{L}{1 \rightarrow 2} \rightarrow \frac{L + A_{ss}}{2 \rightarrow 3} \rightarrow \frac{L_E = A_{ss} + B_{ss}}{3 \rightarrow} \rightarrow \frac{A_{ss} + B_{ss}}{3 \rightarrow}$$

$n=0$

Диаграмма альбит-анортит-диопсид

Рассматривается диаграмма альбит-анортит-диопсид.

Между диопсидом и анортитом существует эвтектика. между диопсидом и альбитом тоже существует эвтектика, которая перемещена в сторону альбита. Между любым произвольным составом плагиоклаза и диопсида будет своя эвтектика. Эти

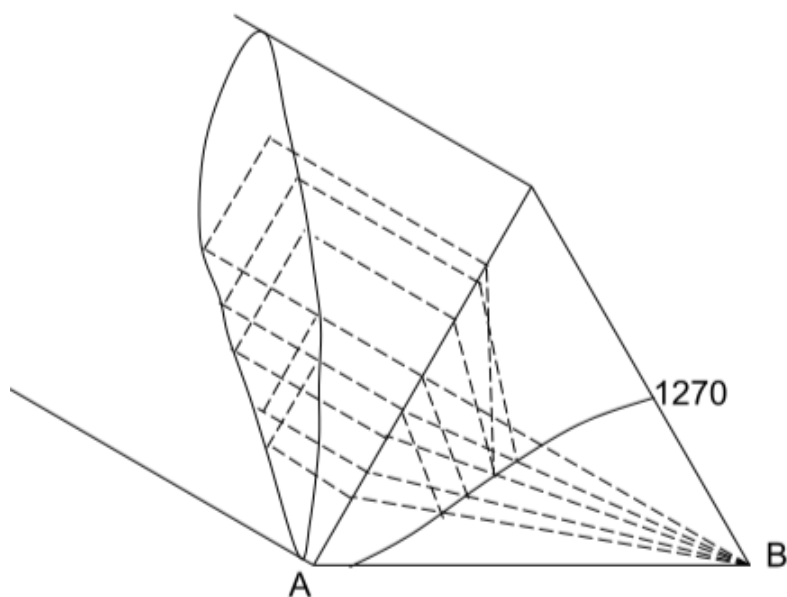


Рис. 7.18. Диаграмма состава

эвтектики уложатся в линию, которая называется линией псевдобинарных эвтектик. Добавление диопсида не меняет соотношение ликвидуса и солидуса в системе плагиоклаза. Тогда можно вычесть диопсид из системы и найти составы сосуществующих плагиоклаз.

$$\frac{L}{\rightarrow 1} \rightarrow \frac{L + Dn}{1 \rightarrow 2} \rightarrow \frac{L + Dn + \text{Пл}}{2 \rightarrow 3}$$

Расплав не лежит на одной линии с диопсидом и плагиоклазом. Поэтому эвтектики — псевдобинарные. Кристаллизация системы закончится в точке 5.

Лекция 8. Диаграммы плавкости

Влияние внутренних факторов на строение диаграмм плавкости

$T - X$ диаграммы строятся при постоянном давлении. Факторы влияющие на диаграммы плавкости: внутренние факторы, связанные с взаимодействием компонентов в расплаве (они отражают химизм расплава) — кислотно-основное взаимодействие.

Внешние факторы: влияние химических потенциалов вполне подвижных компонентов и кинетические факторы.

Кислотно-основное взаимодействие

$$\frac{d \ln X_a}{dT} = \frac{\Delta S_m}{RT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$
$$\int_{X_e}^{x=1} d \ln x_a = \int_{T_e}^{T_A} \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$
$$\ln X_a = \frac{\Delta H_m^A}{R} \left(\frac{1}{T_A^m} - \frac{1}{T_e} \right)$$
$$\ln x_b = \frac{\Delta H_m^b}{R} \left(\frac{1}{T_B^m} - \frac{1}{T_e} \right)$$
$$\frac{x_a^{\frac{1}{\Delta H_A}}}{x_b^{\frac{1}{\Delta H_b}}} = \exp \left(\frac{1}{RT_A^m} - \frac{1}{RT_B^m} \right)$$

Когда рассматривается идеальная система, где нет взаимодействия в расплаве и температура плавления двух фаз близки, то эвтектика будет в середине. Однако, есть системы, где не смотря на то, что фазы плавятся при близких температурах, эвтектика смещена. Если есть взаимодействие компонентов расплаве, то должен учитываться коэффициент активности. Один из способ учета коэффициента активности — это кислотно-основное взаимодействие.

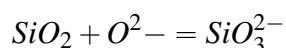
Силикатные расплавы, как и силикаты сделаны из кремний кислородных тетраэдров, то есть координированный кремнезем, окруженный четырьмя кислородами, и эти координации единственные при низких давлениях для таких систем. Металлы

входят в другие координационные сферы, и таким образом они оттягивают кислороды от кремния, и получаются разнообразные мотивы. Компоненты силикатных расплавов делятся на несколько групп: кислотные, основные, амфотерные. Различие кислотных и амфотерных: энергия связи между металлом и кислородом. Ионный потенциал — это соотношение заряда иона к его радиусу.

$$J = \frac{z}{r}$$

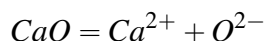
$$M_k - O \quad \varepsilon = \frac{D}{N}$$

Кислотные компоненты обладают высоким зарядом, маленьким ионным радиусом, и поэтому кислотные компоненты принимают кислород, образуя с ним прочные связи



Ионный потенциал > 5 , Энергия связи > 60 .

Основные компоненты способны диссоциировать и образовывать ионы и давать ионы кислорода в расплаве. Ионный потенциал < 3 , энергия связи < 30 .



Амфотерные компоненты обладают и кислотными свойствами, и основными свойствами. Ионный потенциал $3 - 5$, энергия связи $30 - 60$.



Распределение силикатных расплавов в координатах $T - R$

Расплавы могут быть описаны разными моделями. Силикатный расплав можно описать оксидной моделью, когда в расплаве присутствуют оксиды, либо кластеры. Объединение кластеров приводит к квазикристаллической структуре расплавов. Это зависит от количества металла кремния. Чем больше металлов магния, железа в расплаве, тем менее он полимелизован.

А если металла меньше, то есть более кислые расплавы, то они способны полимеризоваться через мостик. Это хорошо видно по свойствам расплавов. Соответственно

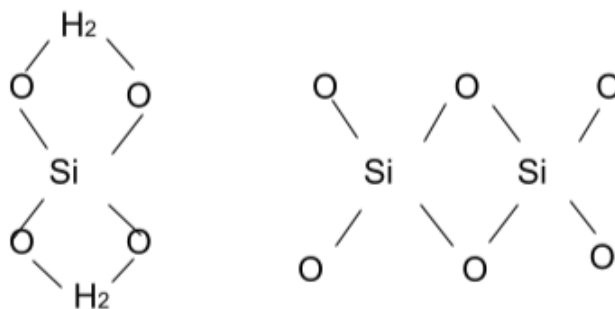


Рис. 8.1. Структура расплавов

степень полимеризации может быть выражена через сетку образователи (сетка модификаторы), также можно их выразить через соотношение кремния кислорода в расплаве. Степень полимеризации R записывается следующим образом:

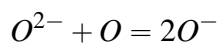
$$\frac{O}{Si + O} = R = 2 - 4$$

Для расплавов она имеет ограничение.

Силикатные расплав содержат ионы. Электропроводность силикатных расплавов достаточно велика. В качестве мера кислотности силикатных расплавов было предложено использовать активность иона кислорода. Было введено показатель активности иона кислорода. Этот показатель представляет собой показатель основности кислорода.

$$pO = \log a_{O^{2-}}$$

Кислород может быть кислотно-основным. Это аналог диссоциации воды:



$$k = \frac{a_{O^-}^2}{a_{O^{2-}} \cdot a_O}$$

Кислотно-основные свойства этих расплавов могут быть описаны только через кислород.

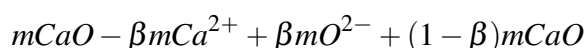
Кислотно-основное взаимодействие (по Коржинскому Д.С.).

Диаграмма лейцит-кремнезем

кислотный



α — степень протекания реакции для кислотного компонента. Основной компонент:



β — степень протекания реакции для основного компонента.

$$\alpha H = TdS + VdP + \mu_a dm_a + \mu_b dm_b - m_O^{2-} d\mu_O^{2-} \quad S, P = const$$

$$\frac{\partial \mu_b}{\partial \mu_O^{2-}} = -\frac{\partial m_O^{2-}}{\partial m_b} = \frac{RT(d \ln X + d \ln \gamma)}{RT d \ln a_{O^{2-}}}$$

$$\frac{d \ln a_i}{d \ln a_{O^{2-}}} = -\frac{\Delta m_a^2}{\Delta m_i}$$

Для кислотного компонента это уравнение приводит к следующему выражению. При увеличении активности:

$$\Delta m_i = m_a$$

$$\Delta m_{O^{2-}} = \alpha m$$

$$\frac{d \ln a_i}{d \ln a_{O^{2-}}} = -\alpha$$

Таким образом, увеличение основности расплава, понижает активность кислотного компонента. Для основного компонента получается следующее:

$$\frac{d \ln a_i}{d \ln a_{O^{2-}}} = \beta$$

Таким образом, увеличение основности расплава увеличивает активность основного компонента. Активности компонентов вовсе даже не те, когда равны мольные доли. Рассматривается диаграмма плавкости $CaO - SiO_2$.

$$d \ln a = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$dT_m = \frac{RT^2}{\Delta H} d \ln X_a \times \gamma_a$$

$$\ln a_a = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_e} \right)$$

$$\ln a_b = \frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_e} \right)$$

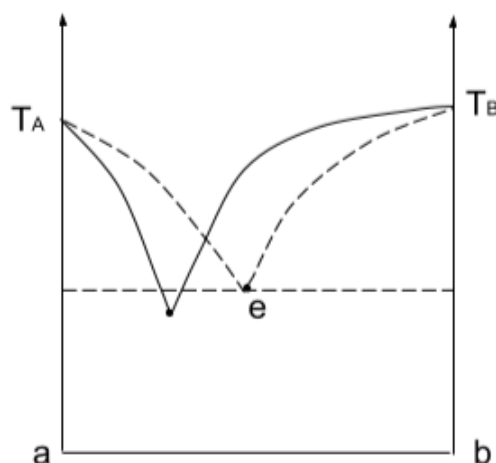


Рис. 8.2. Диаграмма плавкости

Увеличение основности расплава, которое сопровождается выделением этих самых ионов водорода, понижает активность кислотного компонента, а добавление кислотного компонента к основному увеличивает активность кислотного компонента и эвтектика переезжает в сторону кислотного компонента.

Положение эвтектики 3 чрезвычайно смещено в сторону системы лейцит - кремнезем, и это приводит к тому, что поле анортита оказывается гипертрофированно большим. В этой диаграмме 3 компонента: лейцит — основной, кремнезем — кислотный, анортит — амфотерный. Если бы все было без кислотно-основного взаимодействия, то эвтектика находилась бы примерно в середине треугольника. Добавление амфотерного компонента оказывает действие на основной компонент, амфотерный работает как кислотный, на кислотный как основной, и поэтому он снижает активность и того, и другого компонента. В результате эвтектика перемещается, расширяя поле амфотерного компонента.

Внутренние факторы приводят к изменению положения эвтектики без всяких внешних причин.

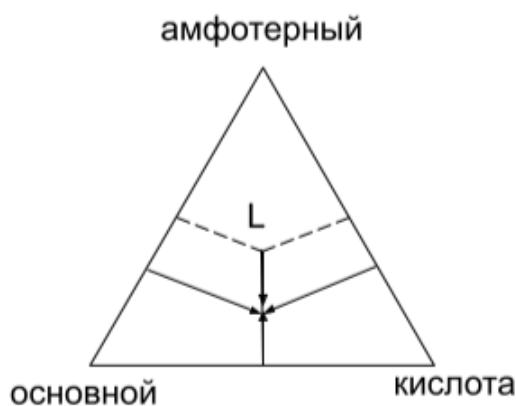


Рис. 8.3. Диаграмма с 3 компонентами

Влияние внешних факторов на строение диаграмм плавкости

Внешние факторы — это давление, летучие компоненты и химические потенциалы вполне подвижных компонентов. Записывается уравнение смещенного равновесия:

$$-\Delta SdT + \Delta SdT V dp - \Delta SdT m_j d\mu_j - \Delta m_k d\mu_k = 0$$

$$dT = \frac{\Delta V}{\Delta S} dp - \frac{\Delta m_j}{\Delta S} d\mu_j - \frac{\Delta m_k}{\Delta S} d\mu_k$$

$$dT = \left(\frac{\Delta V}{\Delta S} \right) dp = \left(\frac{V^L - V^S}{S^L - S^S} \right) dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

В сухой системе, увеличивая давление, температура плавления при комнатных условиях растет.

Этот способ плавления базальтов самый распространенный в природе, происходит в срединно-океанических хребтах, где мантия поднимается вверх и называется декомпрессия.

Влияние давления в присутствии летучих компонентов

Давление приводит к увеличению температуры плавления. Для воды наоборот. При повышении давления, понижается температура плавления льда. Для силикатных систем, давление, как правило, повышает температуру плавления. Это однокомпонентная система, но среди присутствующих компонентов есть летучие компоненты.

Вода хорошо растворяется в силикатных расплавах, образуются гидроксид-ионы и довольно легко входит в силикатные расплавы.

$$L = S + H_2O_{gas}$$
$$\frac{\delta T}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V_s + V_g - V_L}{S_s + S_g - S_L} < 0$$

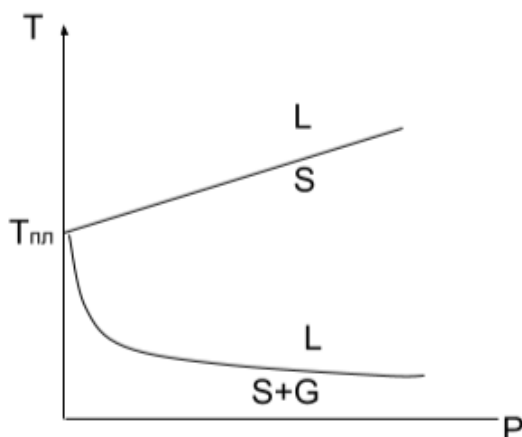


Рис. 8.4. График $T - P$ в присутствии летучих компонентов

В зоне субдукции гидратированная океаническая кора погружается в мантию, где происходит дегидратация водосодержащих минералов, далее вода переходит в тот самый мантийный клин, который находится над зоной субдукции, и вызывает его плавление, понижает температуру плавления. Самые водосодержащие породы: граниты и их температура эвтектики, температуры кристаллизации могут достигать 700 или 600 градусов Цельсия в присутствии большого количества воды. Таким образом, это второй способ плавления и получения расплавов, это плавление под действием летучих. Это происходит в зонах субдукции.

Если увеличивать давление воды, то происходит изменение положения эвтектики, и эта эвтектика смещается в сторону анортита.

Влияние вполне подвижных компонент

Записывается уравнение, которое показывает, что влияние вполне подвижных компонент пропорционально $\frac{\Delta m}{S}$:

$$\frac{dT}{d\mu_j} = -\frac{\Delta m}{S} = -\frac{m^L - m^s}{S^L - S^s} > 0$$

Δm — изменение количества вполне подвижных компонент. При первом случае $m^L > m^s$, то компонент, который рассматривается, является не совместимым с кристаллической решеткой данного минерала — не когерентный.

$$\frac{dT}{d\mu_j} = -\frac{m^L - m^s}{S^L - S^s} < 0$$

Увеличение химического потенциала такого компонента понижает температуру плавления минерала.

При втором случае $m^L < m^s$, получается следующее:

$$\frac{dT}{d\mu_j} = -\frac{m^L - m^s}{S^L - S^s} > 0$$

Следовательно, температура плавления возрастет.

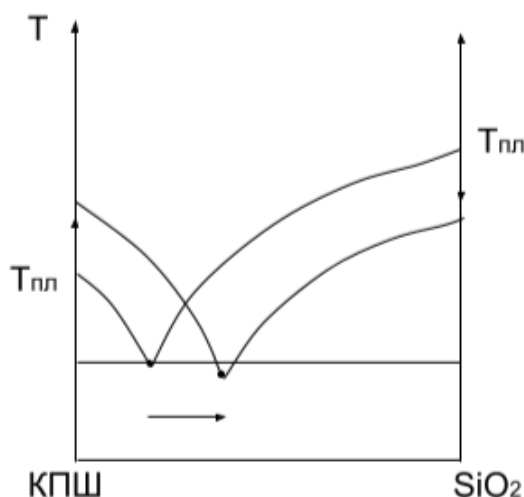


Рис. 8.5. Диаграмма плавкости

Породы, которые образуются при высоких химических потенциалах K_2O , содержат меньше K_2O . Компоненты — когерентные.

Кинетические факторы

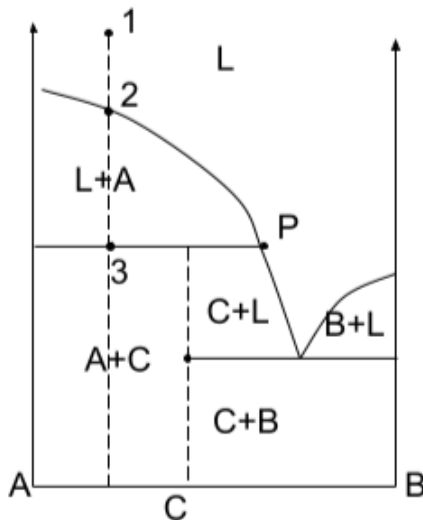


Рис. 8.6. Диаграмма с перитектикой

Происходит равновесная кристаллизация:

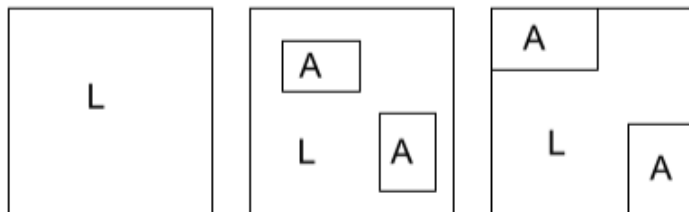
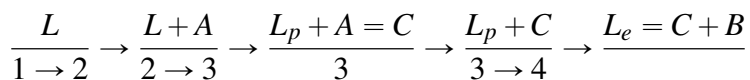


Рис. 8.7. История образования кристаллов

Чтобы реакция продолжалась, должен произойти процесс твердо-фазовой диффузии. Фаза A выводится из равновесия и реакция не продолжается. Магматические породы — не равновесные.

Зональные кристаллы образуются при равновесной кристаллизации.

В результате получается зональность плагиоклаза, а расплав, который заканчивается в этой системе, существенно богаче альбитовым компонентом. Таким образом, зональные кристаллы тоже являются продуктами воздействия кинетических факторов, которые определяются твердо-фазовой диффузией. Это приводит к тому, что

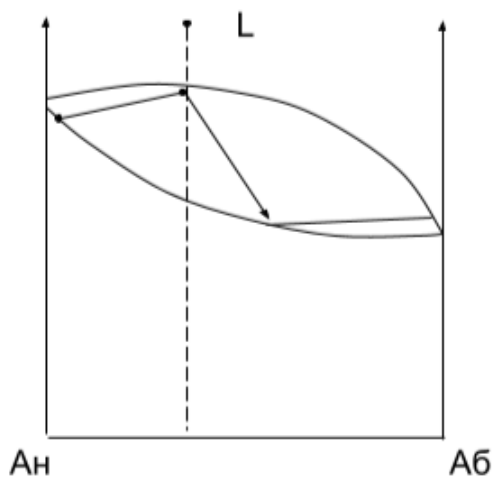


Рис. 8.8. Образование зональных кристаллов

часть вещества оказывается замурованной внутри кристалла и, таким образом, в дальнейшем не вступает в реакцию.

Лекция 9. Диаграммы в координатах интенсивных параметров

Независимые интенсивные параметры

Интенсивные параметры — это температура, давление и химические потенциалы вполне подвижных компонентов. Это и есть независимые интенсивные параметры, которые являются координатами на диаграмме. Используется правило фаз Коржинского:

$$n = k_i + K_m + 2 - r$$

Выбираются 2 параметра, поэтому получается следующее выражение:

$$n = k_i + 2 - r$$

Оси координат могут быть: $T - P$, $\mu_j - \mu_k$, $\log a_j - \log a_k$, $a_j - a_k$, $\log P_j - \log P_k$, $Eh - pH$, $T - \mu_j$, $P - \mu_j$. Все эти диаграммы строятся по одной правиле. Топологически эти диаграммы одинаковы. Пусть есть две оси координат $\mu_j - \mu_k$. Пусть есть однофазное поле, где устойчива одна фаза. Всего параметров:

$$k + 2 = f_{in} + f_{ext}$$

$$f_{in} = k_i + 1$$

$$f_{ext} = 1$$

Эта система описывается уравнением Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + VdP - \sum_a^k n_a d\mu_a = 0$$

Должен быть хотя бы один независимый экстенсивный параметр.

Двухфазное равновесие описывается двумя системами уравнения Гиббса-Дюгема. Это приводит к тому, что в системе 2 независимых экстенсивных параметра, и число интенсивный снижается до 1.

Если равновесие из R фаз, то это будет некоторая поверхность между двумя объемами и она описывается уравнением смещенного равновесия:

$$-\Delta SdT + \Delta VdP - \sum_a^k \Delta n_j d\mu_j = 0$$

Δ представляет собой разницу экстенсивных параметров системы при переходе от одного парагенезиса к другому. Соответственно, для такого уравнения Гиббса-Дюгема получается элемент диаграммы, который на единицу имеет меньше размерность, чем поле, занимаемое одним парагенезисом.

Топология

Топология — это наука, которая позволяет понять из каких элементов состоит гипер куб. Для этого используется следующее выражение для степени свободы:

$$n = k_i + 2 - r$$

При $n = 0$ получается элемент, представляющий собой точку как нон вариантное состояние системы. Число фаз:

$$r = r_{max} = k_i + 2$$

Таких точек на диаграмме будет столько, сколько из числа, взятых в рассмотрении фаз по $k_i + 2$:

$$h = C_r^{k_i+2}$$

Следующий по размерности элемент на диаграмме — линия (l).

$$n = 1$$

$$r = k_i + 1$$

$$l = C_r^{k_i+1}$$

Следующий по размерности элемент на диаграмме — поле (t).

$$n = 2$$

$$r = k_i$$

$$t = C_r^{k_i}$$

Построение диаграммы. Правила Скрейнемакерса

В основе построения диаграммы лежит основная лемма.

Каждое ди вариантное равновесие устойчиво только по одну сторону от ограничивающей ее моно вариантной линии.

Из этой леммы истекают правила, которые были сформулированы Скрейнемакерсом. Он рассмотрел топологию систем с одной нон вариантной точкой. Рассматриваются правила Скрейнемакерса. Все эти правила имеют доказательства от противного. Первое правило — правило линий. Это правило заключается в том, что моно вариантная линия в нон вариантной точке делится на стабильный и метастабильный лучи.

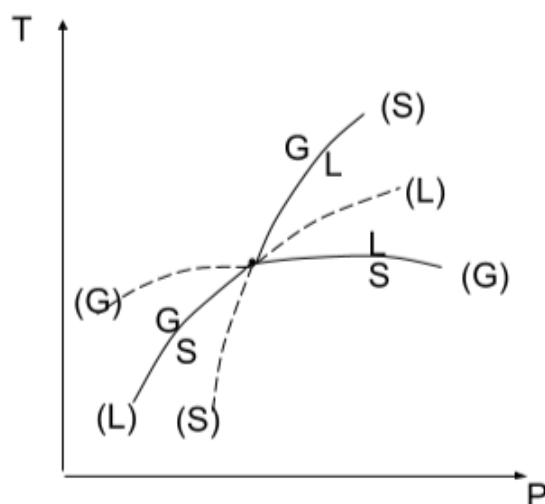


Рис. 9.1. Первое правило: однокомпонентная система

Количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r = k + 2 = 3$$

$$h = C_3^3 = 1$$

Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k + 1 = 2$$

$$l = C_3^2 = C_3^1 = 3$$

В этой системе 3 моно вариантных линий: линия сублимации, линия плавления и линия кипения. На каждой линии происходит равновесие между двумя фазами. Эти линии можно назвать по тем фазам, которых нет в системе — линия без. В системе есть метастабильный луч без твердой фазы, метастабильный луч без жидкой фазы, метастабильный луч без газовой фазы. Истинному равновесию соответствует стабильный луч.

Второе правило — правило углов. Угол между стабильными лучами, ограничивающими ди вариантное равновесие, не должен превышать 180° . Если лучи будут превышать 180° , то ди вариантное равновесия относительно луча оказывается по одну сторону.

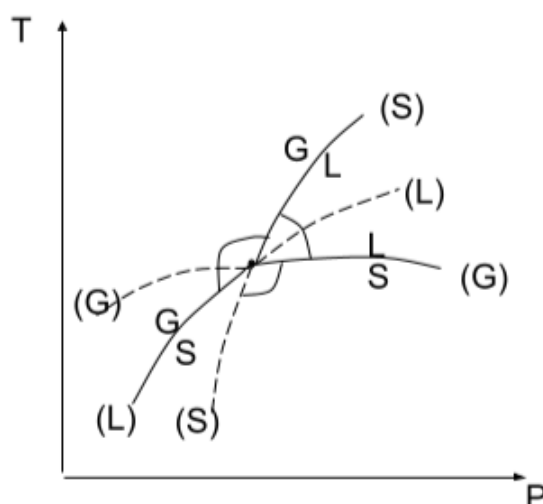


Рис. 9.2. Второе правило: однокомпонентная система

Третье правило — правило полей. Это правило гласит о том, что поле, простирающееся над метастабильным лучом без какой-либо фазы, содержит эту фазу.

Четвертое правило — правило реакций. Это правило гласит о том, что если есть моновариантная линия без какой-либо фазы, то стабильный лучи без *A* и *B* будут располагаться слева от этой линии, а метастабильные справа.

Таким образом, можно построить диаграмму с однокомпонентной системой с одним инертным компонентом и двумя вполне подвижными компонентами: $Fe \uparrow \downarrow O_2, S_2$. $T, P = const$. Чтобы определить топологию, необходимо определить фазы, которые об-

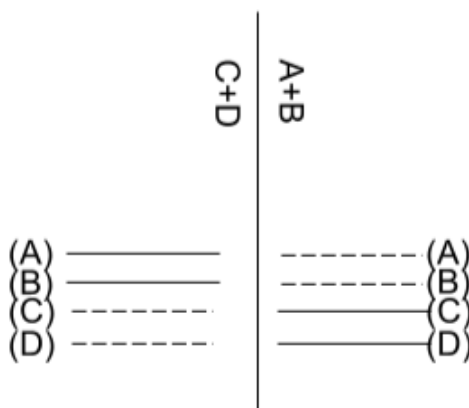


Рис. 9.3. Четвертое правило

разуются в этой системе: перит (*Py*), ператин (*Pyr*), магнитит (*Mt*).



Количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r = r_{max} = 3$$

$$h = C_r^{k+2} = C_3^3 = 1$$

Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k + 1 = 2$$

$$l = C_3^2 = C_3^1 = 3$$

$$-\Delta SdT + \Delta VdP - \sum_a^k \Delta n_j d\mu_j = 0$$

$$-\Delta n_{S_2} d\mu_{S_2} - \Delta n_{O_2} d\mu_{O_2} = 0$$

Таким образом, получается производная моно вариантной линии. Угол наклона касательной:

$$\frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = -\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta n_{S_2}}$$

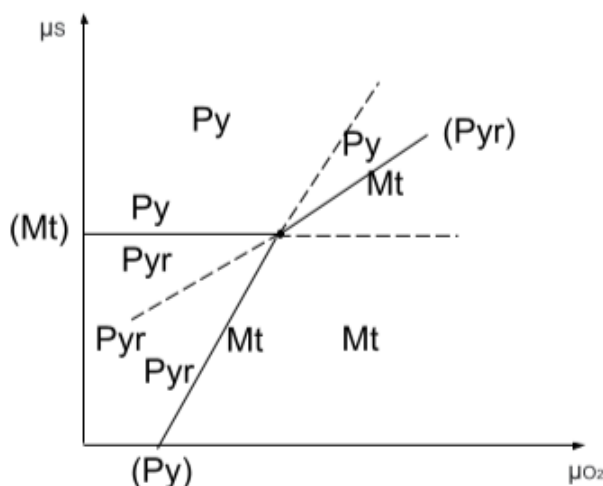
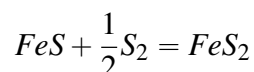
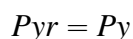


Рис. 9.4. Построение диаграммы

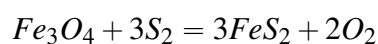
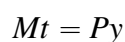
Δn — разница в стехиометрических коэффициентах уравнения реакции. Линия без магнитита:



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = -\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta n_{S_2}} = -\frac{0-0}{0-\frac{1}{2}} = 0$$

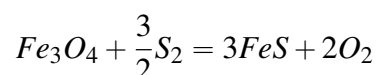
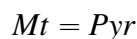
Таким образом, получается горизонтальная линия, которая неизбежно пройдет через нон вариантную точку.

Линия без ператина:



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = -\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta n_{S_2}} = -\frac{2-0}{0-3} = \frac{2}{3}$$

Линия без перита:



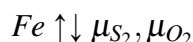
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = -\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta n_{S_2}} = \frac{2-0}{0-\frac{3}{2}} = \frac{4}{3}$$

Каждый луч показывает в соответствующей полуплоскости устойчива одна фаза.

В нон вариантной точке 3 фазы находятся в равновесии. Факторы состояния: каждая фаза задается своим экстенсивным параметром. Образование одной фазы определяется количеством железа, второй фазы — количеством серы, и магнитита — количеством кислорода в этой системе. Все факторы состояния — экстенсивные.

Мультисистемы. Вариантность мультисистем

В систему добавляется еще одна фаза: перит (Pu), ператин (Pyr), магнитит (Mt), гематит (Hem).



$$n = k_i + 2 - r = 1 + 2 - 4 = -1$$

Такого парагенезиса не бывает, так как максимально в равновесии могут быть 3 фазы, а не 4. В мультисистемах число фаз, взятых в рассмотрение больше, чем число фаз в нон вариантном парагенезисе. Мультисистема — это модели природных систем.

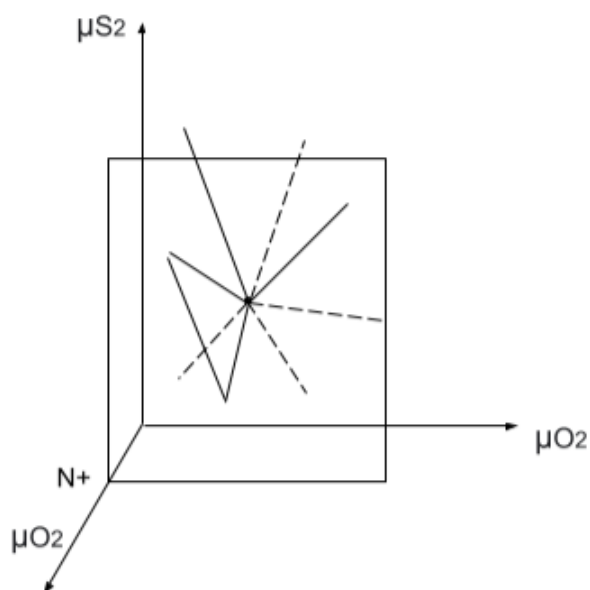


Рис. 9.5. Мультисистема

Одновариантная мультисистема имеет 2 варианта рисовки: стабильные и метастабильные.

Топология мультисистемы

Количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r = 3$$

$$h = C_4^3 = C_4^1 = 6$$

Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k + 1 = 2$$

$$l = C_4^2 = 6$$

Дивариантный парагенезис:

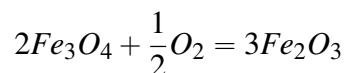
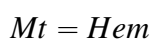
$$n = 2$$

$$r = 1$$

$$C_4^1 = 4$$

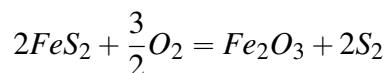
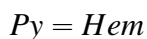
Правила построения диаграмм гласят о том, что для построения одновариантной мультисистемы достаточно построить 2 нон вариантные точки, принадлежащие им моно вариантные линии. Вторая точка лежит на линии без перагина.

Линия без перита:



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = -\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta n_{S_2}} = -\frac{0 - \frac{1}{2}}{0 - 0} = \frac{8}{0} = \infty$$

Линия без магнетита:



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = -\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta n_{S_2}} = -\frac{0 - \frac{3}{2}}{2 - 0} = \frac{3}{4}$$

Чтобы строить диаграммы мультисистем, необходимо знать правила строения.

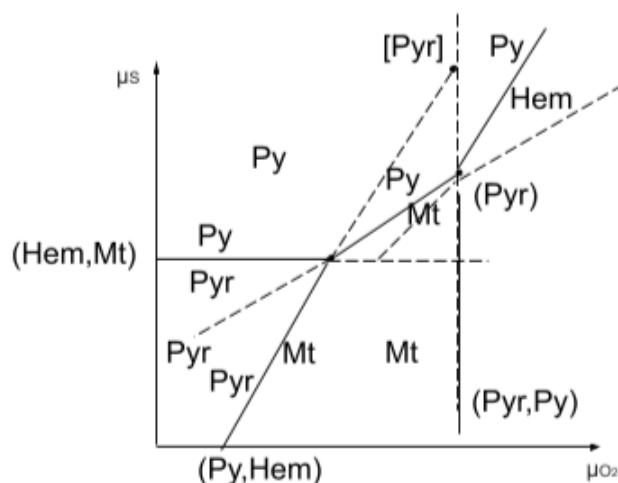


Рис. 9.6. Одновариантная мультисистема

Правила для мультисистем

Нулевое правило для каждой нон вариантной точки мультисистемы полностью справедливы все правила. Первое правило — правило линий гласит о том, что каждая моно вариантная линия в одновариантной мультисистеме содержит 2 нон вариантные точки.



Рис. 9.7. Первое правило

Второе правило — правило точке гласит о том, что каждая одно вариантная мультисистема имеет одну метастабильную нон вариантную точку.

Третье правило — правило лучей гласит о том, что пересечение стабильных лучей дает стабильную точку, а пересечение метастабильных лучей дает метастабильную точку.

Четвертое правило — правило полей гласит о том, что дивариантное поле, перекрывающее какую-либо нон вариантную точку без какой-либо фазы, содержит эту фазу.

Пятое правило — правило построение гласит о том, что чтобы построить диаграмму состояния одновариантной мультисистемы, необходимо и достаточно знать положение двух нон вариантных точек и принадлежащих им моно вариантных линий, или трех моновариантных линий, принадлежащих разным точкам.

Шестое правило — правило вариантов гласит о том, что диаграмма состояния одновариантной мультисистемы имеет 2 варианта рисовки, из которых только один отвечает термодинамическому равновесию. Другой вариант — метастабильный.

Строение этих диаграмм показывает как происходят природные процессы и позволяет определить поля устойчивости тех или иных минеральных парагенезисов.

Лекция 10. Диаграммы в координатах интенсивных параметров

Принцип ортогональности моновариантных линий и коннод

На диаграммах плавкости моновариантные линии перпендикулярны коннодам. Соответственно, на треугольнике при катектике ортогонально отправляется в эвтектику. Каждая сторона треугольника — это коннода, отвечающая составам минералов, которые находятся в равновесии с расплавом на этой линии. Рассматривается диаграмма железа.

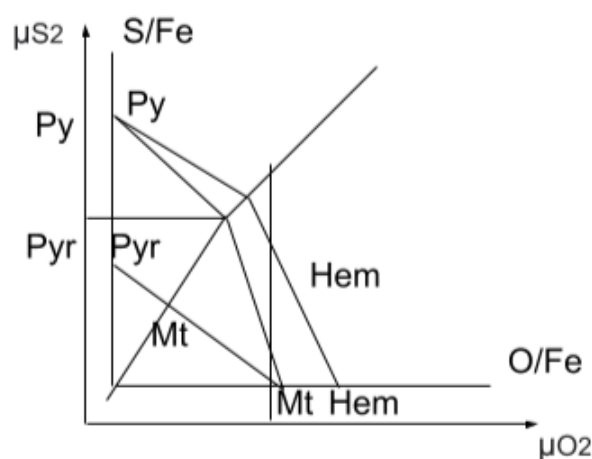


Рис. 10.1. Состав парагенезиса

Необходимо построить диаграмму состав парагенезиса для этой же схемы. Диаграмму необходимо построить в декартовых координатах. Можно строить диаграммы с моновариантными линиями по диаграммам состав парагенезиса.

Равновесие природных пиротинов и магнетита. Зависимость стехиометрии от химического потенциала вполне подвижных компонент

На этой диаграмме все линии имеют постоянный наклон, потому что стехиометрия не зависит от химических потенциалов вполне подвижных компонентов. При любых химических потенциалах вполне подвижных компонентов получается одна и

та же реакция, потому что используется приближение, что минералы имеют постоянный состав.

Возникает случай, когда стехиометрия реакций зависит от химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Это происходит в тех случаях, когда меняется состав твердой фазы по вполне подвижному компоненту. На это диаграмме не стехиометричная фаза — ператин $Fe_{1-x}S$. В структуре возникает дефицит железа, или избыток сера. Соответственно, при разных химических потенциалах серы имеется разный состав ператина.

Рассматривается настоящий ператин, у которого меняется стехиометрия в зависимости от химического потенциала серы.

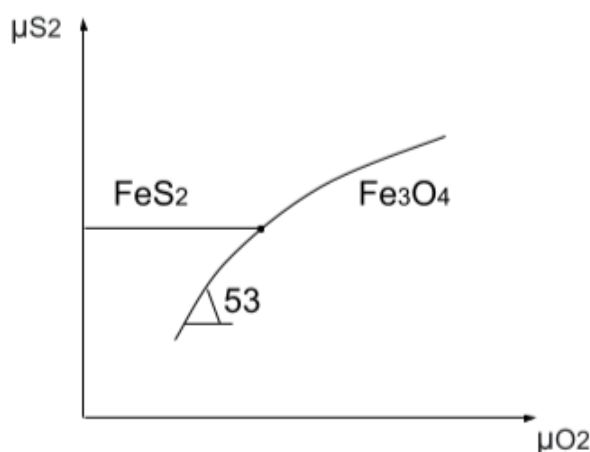


Рис. 10.2. Ператин

В пределе, когда химический потенциал серы очень низкий, то в этом случае будет предельная формула FeS . Записывается реакция для этого случая:

$$3FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + \frac{3}{2}S_2$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = \frac{dn_{O_2}}{dn_{S_2}} = \frac{0 - 2}{\frac{3}{2} - 0} = \frac{4}{3} \quad \alpha = 53^\circ$$

В равновесии с перитом ператин имеет формулу: $Fe_{0,91}S$. Содержание железа в атомных процентах 45,5. Угол наклона меняется:

$$3Fe_{0,91}S + 1,82O_2 = 0,91Fe_3O_4 + 1,5S_2$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = \frac{dn_{O_2}}{dn_{S_2}} = -\frac{-1,82}{1,5} \quad \alpha = 48^\circ$$

Таким образом, для каждого состава ператина получается свой угол наклона, который стремится к углу наклона 53° , поэтому линия становится изогнутой. Так выглядит равновесие настоящих природных ператинов и магнитита. В координатах химических потенциалов вполне подвижных компонентов линии могут быть изогнуты в случае, если стехиометрия реакции зависит от химического потенциала вполне подвижного компонента.

Сингулярные (вырожденные) равновесия

Рассматриваются принципиальные топологические схемы двухкомпонентных систем. Пусть есть диаграмма с двумя инертными компонентами A и B и два вполне подвижные компоненты j и k . Правило фаз:

$$n = k_i + 2 - r$$

Число фаз:

$$r_{max} = k_i + 2 = 4$$

Топология диаграммы: количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r_{max} = k_i + 2 = 4$$

$$h = C_4^4 = 1$$

Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k_i + 1 = 3$$

$$l = C_4^3 = C_4^1 = 4$$

Количество дивариантных полей:

$$n = 2$$

$$r = k_i = 2$$

$$t = C_4^2 = 6$$

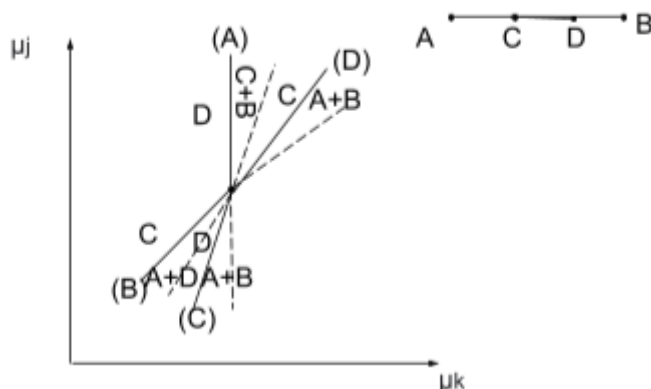


Рис. 10.3. Диаграмма с двумя инертными компонентами

Линия без фазы A :

$$D = C + B$$

Линия без фазы B :

$$C = A + D$$

Линия без фазы C :

$$D = A + B$$

Линия без фазы D :

$$C = A + B$$

Таким образом, получаются 4 стабильных луча и 4 поля между ними. Для каждого поля необходимо составить диаграмму состав парагенезиса.

Характеристический парагенезис не перекрывает всю область нон вариантного парагенезиса. Характеристический парагенезис приводит к тому, что эти фазы метастабильные здесь не образуются.

Таким образом, у каждого поля свой характеристический парагенезис. Угол между лучами, ограничивающими устойчивость этого парагенезиса, меньше 180° .

При совпадении составов фаз происходит сингулярное равновесие. Пусть фаза D совпала с фазой B . Топология остается прежней, но одна из реакций совпала с другой. Поэтому вместо двух линий будет одна. Могут быть 2 случая: трансформируемое сингулярное равновесие и нетрансформируемое сингулярное равновесие.

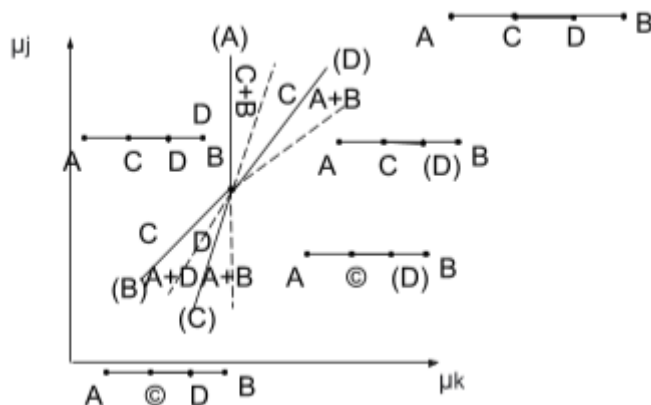


Рис. 10.4. Состав парагенезиса

Трансформируемое сингулярное равновесие можно представить сингулярные фазы через другие фазы в этой системе. Рассматривается нетрансформируемое сингулярное равновесие. В случае нетрансформируемого сингулярного равновесия совпадают стабильные и метастабильные лучи. Топология диаграммы: количество нон вариант-ных точек:

$$n = 0$$

$$r_{max} = k_i + 2 = 4$$

$$h = C_4^4 = 1$$

Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k_i + 1 = 3$$

$$l = C_4^3 = C_4^1 = 4$$

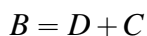
Количество дивариантных полей:

$$n = 2$$

$$r = k_i = 2$$

$$t = C_4^2 = 6$$

Равновесие сингулярное без фазы A и C. Линия без фазы A:



Фаза C присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной. Линия без фазы C :

$$B = D + A$$

Фаза D присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной. Линия без фазы B :

$$C = A + D$$

Линия без фазы D :

$$C = A + B$$

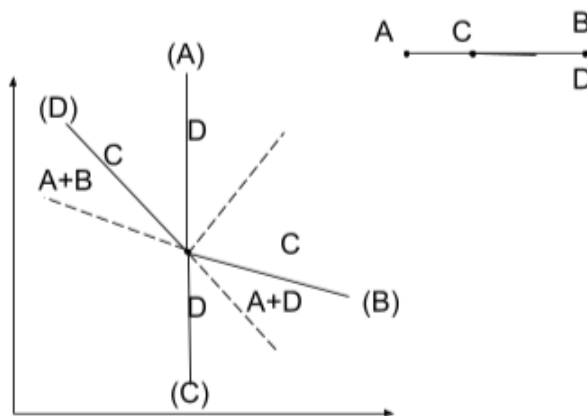


Рис. 10.5. Нетрансформируемое сингулярное равновесие

Таким образом, всего 4 характеристических парагенезиса и 1 дополнительный парагенезис.

При трансформируемом можно заменить сингулярное равновесие другими фазами. Пусть фазы C и D совпали. Можно заменить и выразить состав фазы C и D через составы A и B . Топология диаграммы: количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r_{max} = k_i + 2 = 4$$

$$h = C_4^4 = 1$$

Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k_i + 1 = 3$$

$$l = C_4^3 = C_4^1 = 4$$

Количество дивариантных полей:

$$n = 2$$

$$r = k_i = 2$$

$$t = C_4^2 = 6$$

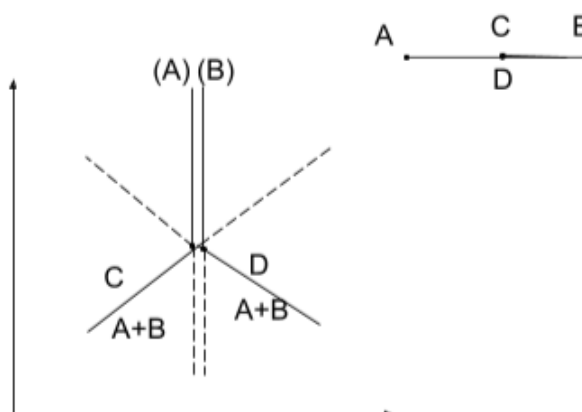


Рис. 10.6. Трансформируемое сингулярное равновесие

Линия без фазы A:

$$C = D(+B)$$

Фаза B присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной. Линия без фазы B:

$$C = D(+A)$$

Фаза A присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной. Линия без фазы C:

$$D = A + B$$

Линия без фазы D :

$$C = A + B$$

В этом случае совпадают стабильный луч со стабильным лучом, а метастабильный с метастабильным. Всего 5 парагенезисов.

Рассматриваются трехкомпонентные системы. В таком случае в нон вариантной точке 5 фаз. Получается трансформируемое сингулярное равновесие.

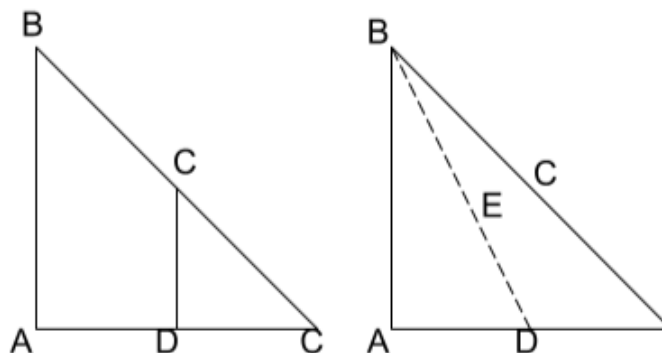


Рис. 10.7. Трехкомпонентная трансформируемая система

Линия без фазы A :

$$E = B + D(+A)$$

Фаза A присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной. Линия без фазы C :

$$E = B + D(+C)$$

Фаза C присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной.

Линия без фазы C :

$$E = A + B(+D)$$

Фаза D присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной. Линия без фазы D :

$$E = A + B(+C)$$

Фаза C присутствует в этой системе, но не участвует в реакции, поэтому она называется индифферентной.

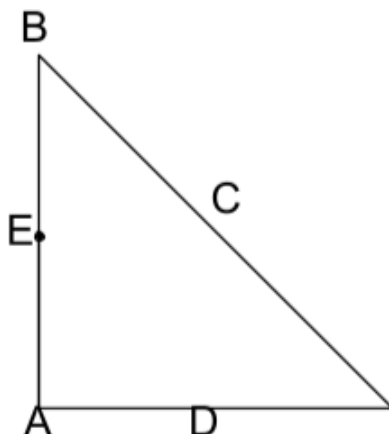
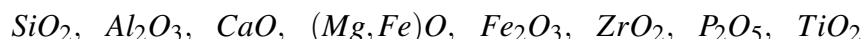


Рис. 10.8. Трехкомпонентная нетрансформируемая система

Диаграммы зависимости диагенезисов гранитоидов от химических потенциалов щелочей

Химические потенциалы щелочей управляют парагенезисами в этой системе. Рассматривается диаграмма гранитоидов. Избыточный компонент CO_2 . Получаются следующие компоненты: кварц, КППШ, плагиоклаз, биотит, роговая обманка, пироксен и магнетит, которые определяют окислительно-восстановительный потенциал через трехвалентное железо. Виртуальные инертные компоненты следующие:



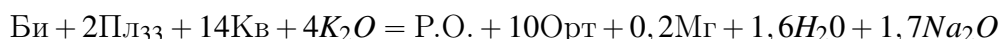
Вполне подвижные компоненты: H_2O, Na_2O, K_2O . Рассматривается система, где SiO_2, Fe_2O_3 избыточные компоненты.

$$n = k_i + 2 - r$$

$$n = 0$$

$$r = \max = k_i + 2 = 5$$

Таким образом, всего 5 моновариантных линий. Пусть фазы постоянного состава. Тогда реакцию называются по тем фазам, которые отсутствуют в этом равновесии. Реакция без пироксена:



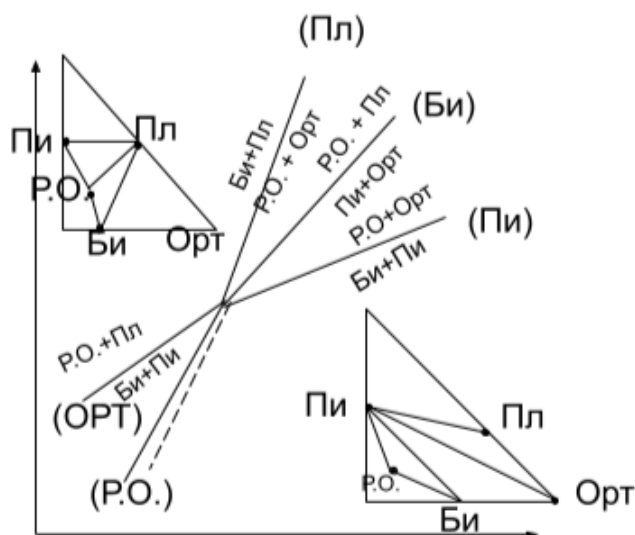
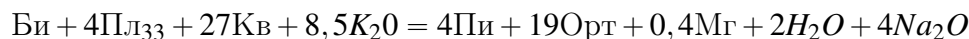


Рис. 10.9. Диаграммы зависимости диагенезисов гранитоидов от химических потенциалов щелочей

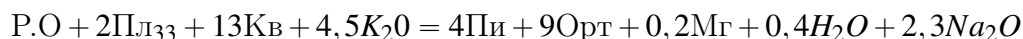
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{Na_2O}}{d\mu_{K_2O}} = -\frac{dn_{K_2O}}{dn_{Na_2O}} \quad \alpha = 67^\circ$$

Реакция без Р.О.:



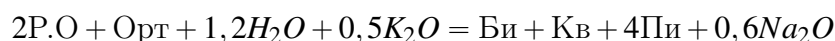
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{Na_2O}}{d\mu_{K_2O}} = -\frac{dn_{K_2O}}{dn_{Na_2O}} \quad \alpha = 64^\circ$$

Реакция без биотита:



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{Na_2O}}{d\mu_{K_2O}} = -\frac{dn_{K_2O}}{dn_{Na_2O}} \quad \alpha = 62^\circ$$

Реакция без плагиоклаза:



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{Na_2O}}{d\mu_{K_2O}} = -\frac{dn_{K_2O}}{dn_{Na_2O}} \quad \alpha = 40^\circ$$

Реакция без ортоклаза:



$$\text{tg } \alpha = \frac{d\mu_{\text{Na}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{K}_2\text{O}}} = -\frac{dn_{\text{K}_2\text{O}}}{dn_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad \alpha = 49^\circ$$

Если провести линию ортогональную коннодам, то можно получить диаграмму плавкости.

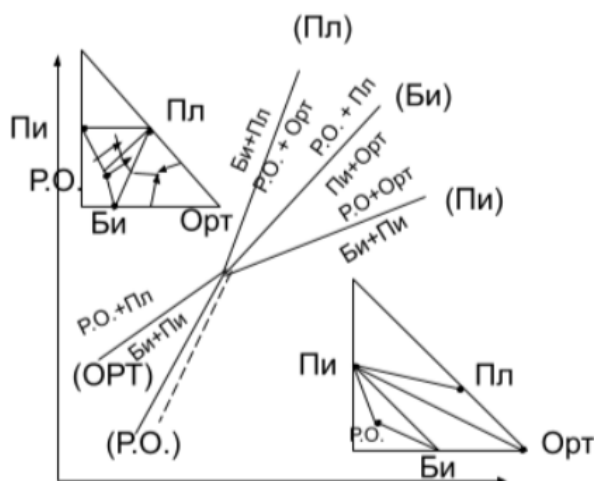


Рис. 10.10. Диаграмма плавкости

Лекция 11. $T - P - X$ диаграммы с летучими компонентами

Роль летучих компонент в магматическом и гидротермальном процессе

Диаграммы плавкости обычно строятся для конденсированных фаз. Равновесие плавления изучаются на $T - X$ сечениях. Но когда появляются летучие компоненты, газовая фаза, координаты давления являются принципиальным для этих диаграмм. Рассматривается природная система, которая состоит из силикатных компонентов и присутствуют летучие. Летучие компоненты входят в состав многих распространенных минералов. Флюидные включения — это включения минералообразующей среды. Система состоит из силикат (SiO_2), флюид (летучий компонент H_2O , CO_2), соли ($NaCl$). Эти 4 класса компонентов участвуют в природных процессах. Главный компонент в магматическом процессе — вода. Отличается тем, что у нее небольшая молекулярная масса. Присутствие воды снижает температуру плавления. 1% воды снижает температуру плавления примерно на $30 - 40^\circ C$. Водонасыщенные гранитные расплавы могут существовать при температуре $600 - 700^\circ C$ благодаря воде. Вода также снижает вязкость. В составе магматических газов присутствуют восстановленные газы, которые смешиваясь с кислородом, они взрываются. Роль летучих компонентов в магматических процессах велика.

В гидротермальном процессе гидротермальные растворы — мощные агенты. В гидротермальных растворах очень легко возникают геохимические барьеры, на которых осаждаются руды. Для воды критическая температура составляет $374,2^\circ C$, а критическое давление $218,3$ атм. Для всех веществ предполагается существование критической точки, выше которой нет равновесия между жидкостью и газом, и образуется фаза, которая может быть и чрезвычайно плотной, или мало плотной, но при этом никаких фазовых переходов в ней не будет.

Флюид также, как и газ не конденсированная фаза, занимает весь представленный ему объем, но может быть любой плотности, не переходя в жидкость.

Критическая температура для CO_2 — $31^\circ C$, а критическое давление — $72,9$ атм. Выше по температуре — флюид.

При температуре $350^\circ C$ вода еще до критической жидкости. Плотность не больш-

шая, но при достаточно высоком давлении хорошо сжимаемая жидкость имеет плотность больше воды.

Система "соль — летучий компонент". Сечение системы

Под солью понимается вещество хорошо растворимое в воде. Пусть A — летучий компонент H_2O , компонент C — соль $NaCl$. Правило фаз для этой системы:

$$n = k + 2 - r$$

Количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r_{max} = 4$$

Всего фаз — 4. Рассматривается диаграмма состав парагенезиса.

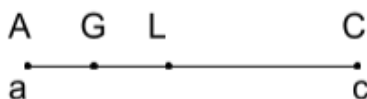


Рис. 11.1. Состав парагенезиса

Образуются кристаллы соли C , кристаллы летучего компонента — лед A . Состав фазы жидкости (L) определяется растворимостью соли. Состав фазы газа G тоже определяются растворимостью соли в растворе. Количество моно вариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k + 1 = 3$$

$$l = C_4^3 = C_4^1 = 4$$

Линия без соли (конденсация газа):

$$G = A + L$$

Линия без жидкости:

$$G = A + C$$

Линия без газа (реакция эвтектики):

$$L = A + C$$

Линия без льда:

$$L = G + C$$

Угол наклона определяется следующим образом:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

Рассматривается диаграмма состояния воды однокомпонентной системы. У воды 3 фазы: L_a , G_a , A .

$$r_{max} = k + 2 = 3$$

$$n = 0$$

Количество моно вариантных линий:

$$r = k + 1 = 2$$

$$n = 1$$

Линия без жидкости (сублимация):

$$G_a = A$$

Линия без газа (плавление):

$$L_a = A$$

Линия без льда (кипение или конденсация):

$$L_a = G_a$$

Угол наклона определяется следующим образом:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V_A - V_G}{S_A - S_G} > 0$$

С ростом температуры увеличивается температура конденсации. Угол наклона кипения:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V_A - V_L}{S_A - S_L} < 0$$

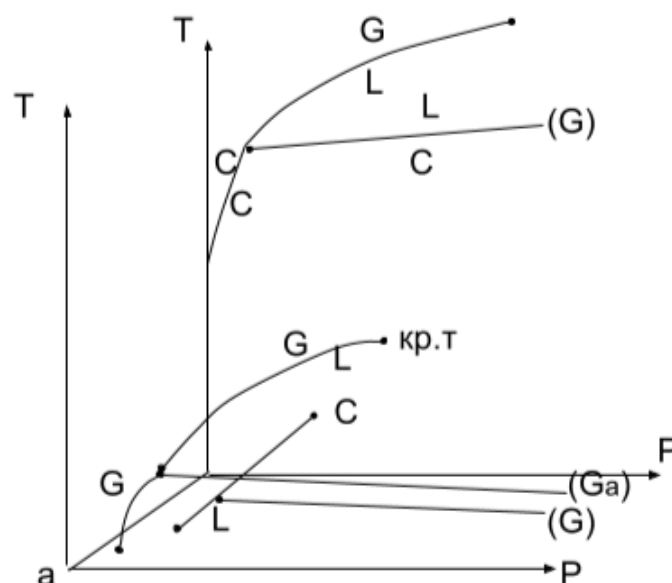


Рис. 11.2. Диаграмма $H_2O - NaCl$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V_G - V_L}{S_G - S_L} > 0$$

Получается 2 линии с положительным наклоном и 1 со слабо отрицательным.

При увеличении температуры увеличивается объем жидкости. Одновременно с этим растет давление и уменьшается объем газовой фазы. Фазовая граница исчезает, когда объем жидкости и газа равны. Это критическая точка воды. Для соли будет такая же топология, но отличается положением нон вариантной точки. Температура плавления соли 600° . Добавление второго компонента снижает температуру плавления.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{V^C + V_G - V_L}{S^C + S_G - S_L} > 0$$

Если летучего компонента много, то и компонента А много.

Добавление трудно летучего компонента повышает температуру кипения раствора. Диаграммы соль - летучие называются диаграммами без критических явлений в насыщенных системах и, таким образом, отличаются от диаграмм силикат - летучие, где видны насыщения.

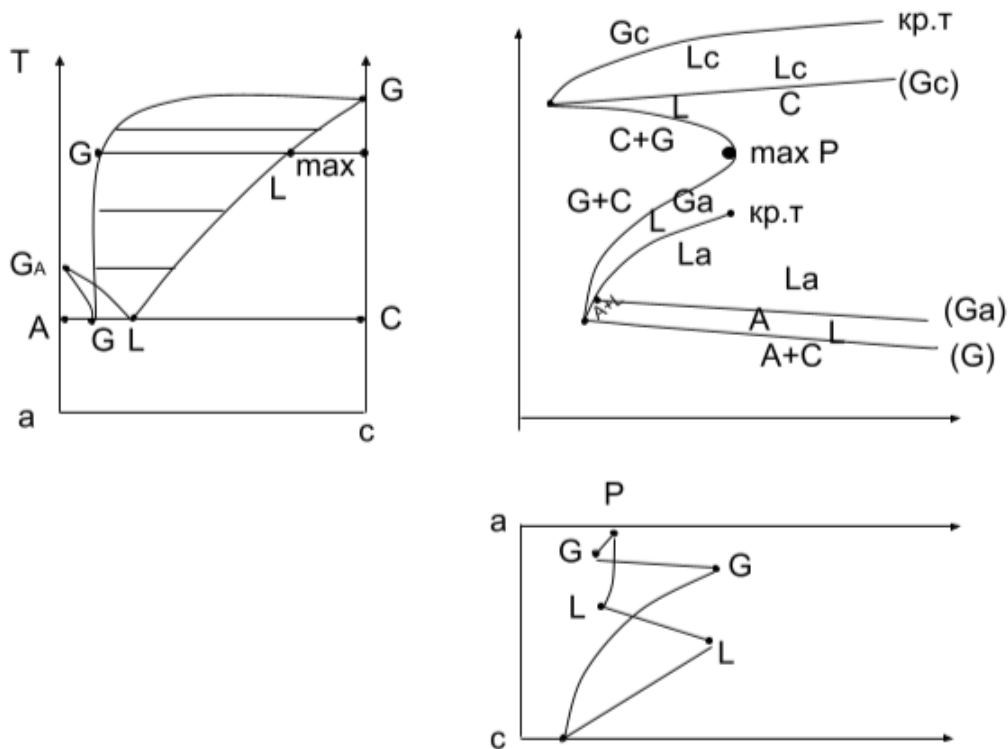


Рис. 11.3. Проекция диаграммы на плоскости $T - P$

Изобарические сечения

Строится изобарическое сечение при давлении P_3 .

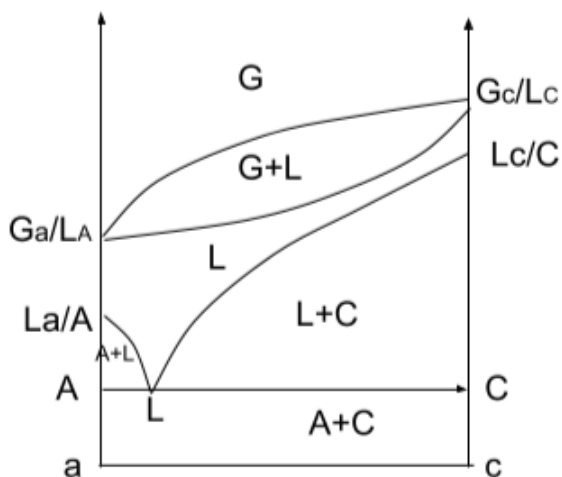


Рис. 11.4. Изобарическое сечение при давлении P_3

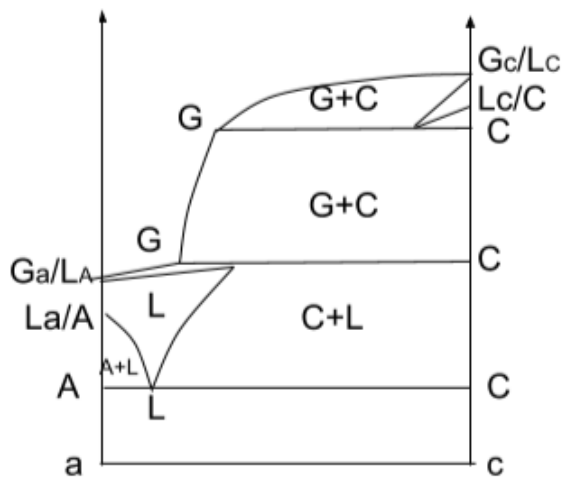


Рис. 11.5. Изобарическое сечение при давлении P_2

При данном давлении видна разница между высоко температурной жидкостью и низко температурной жидкостью. Н этой диаграмме можно провести кристаллизацию и смотреть на изменение составов сосуществующих фаз.

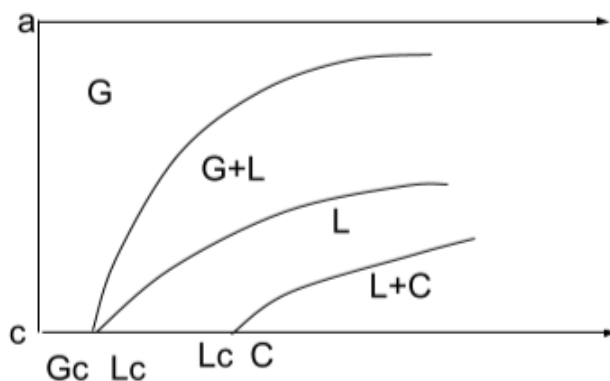


Рис. 11.6. Изотермические сечения

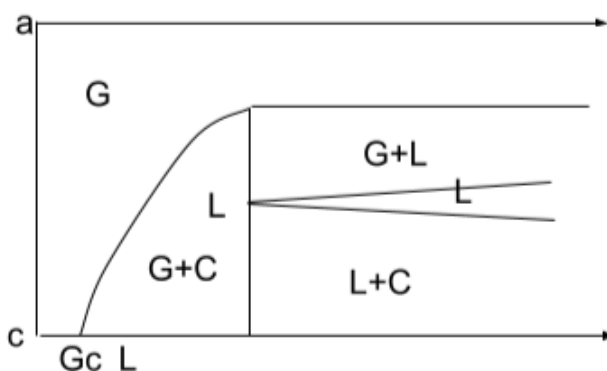
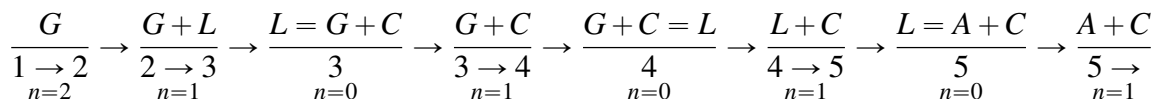


Рис. 11.7. Изотермическое сечение при T_2



Необходимо понять как преувеличение давления будут меняться составы газа и жидкости. Добавляя летучий компонент, давление увеличивается. Жидкая фаза определяется растворимостью соли и воды. В этой системе можно видеть линии, похожие на линии Ликвидуса. Они уходят экспоненциально в сторону летучего компонента, но при этом до него не доходит, образуя несколько полей: поле устойчивости

газовой фазы, поле устойчивости жидкой фазы, газовая фаза, насыщенная по жидкости, жидкость, насыщенная по газовой фазе, и жидкость, насыщенная по фазе С.

Если взять температуру пониже, то можно будет пересечь трехфазовое равновесие.

Лекция 12. $T - P - X$ диаграммы состояния с летучими компонентами, с критическими явлениями в насыщенной системе

$T - P - X$ диаграмма состояния силикат-летучий компонент

Из-за высокой растворимости соли в системе соль - летучий компонент критические явления не достигаются насыщенности по твердой фазе в системе. Соль — это класс компонентов, которые хорошо растворимы в воде. В случае силикатов (плохо растворимых) добавление компонента в раствор не большое, тогда критическое явление достигается трехфазового равновесия: газ, жидкость и твердая фаза. Построение диаграмм начинается с обозначений компонентов: a — летучие компоненты H_2O , b — силикатный компонент SiO_2 . Образуются фазы: лед A , кварц B , жидкость и газ. Состав жидкой фазы определяется растворимостью кварца в воде при нормальных условиях. Всегда найдется равновесие кварца и воды, и это даст определенную концентрацию кремнезема в растворе.

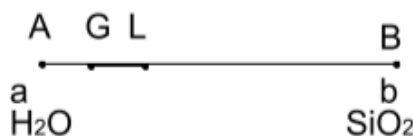


Рис. 12.1. Состав парагенезиса

Могут образоваться 4 фазы:

$$n = k + 2 - r$$

Количество нон вариантных точек:

$$n = 0$$

$$r = k + 2 = 4$$

$$t = C_4^4 = 1$$

Количество моновариантных линий:

$$n = 1$$

$$r = k + 1 = 3$$

$$l = C_1^3 = 4$$

Линия без кварца:

$$G = A + L$$

Линия без жидкости:

$$G = A + B$$

Линия без газа:

$$L = A + B$$

Линия без льда (кипение, которое сопровождается кристаллизацией):

$$L = G + B$$

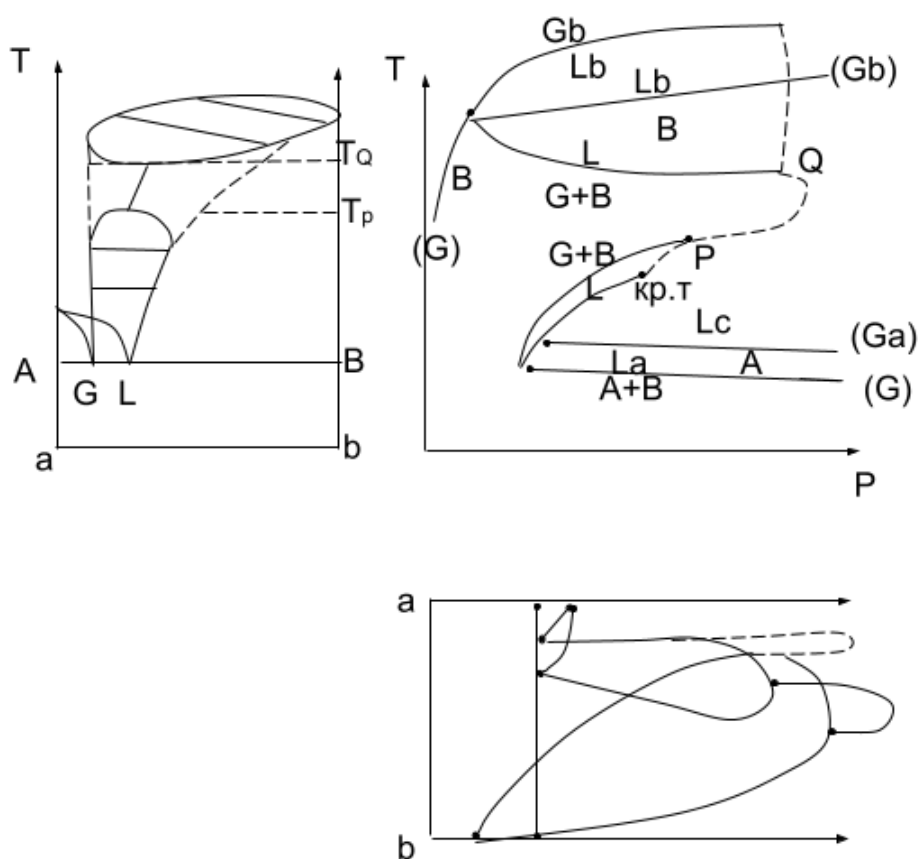


Рис. 12.2. Трехмерная диаграмма

В первую плоскость диаграммы входят температура и состав. Во вторую плоскость входят температура и давление, а в третью плоскость — давление и состав. Сначала строятся краевые системы. Из нон вариантной точки выходят кривая сублимации, кривая плавления и кривая кипения, которая обрывается в критической точке. Нон вариантная точка для систем чистого кремнезема относительно точки воды по температуре находится критически выше, а по давлению — ниже. Из этой точки выходят кривая плавления, кривая сублимации и кривая кипения до критической точки, где свойства газа равны свойствам жидкости. Нон вариантная точка, где существуют все 4 фазы, не отличима от нон вариантной точки воды. Из этой точки выходят 4 моно вариантной линии. Для всех линий наклон угла записывается следующим образом:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V^B + V^G - V^L}{S^B + S^G - S^L}$$

Критическая кривая соединяет 2 критические точки в виде некоторой кривой. Каждый состав имеет свою критическую точку. Когда это линия пересекается с трехфазовой линией, то газ и жидкость теряют фазовую границу, и линия теряет свой смысл. Эти точки получили название *P* и *Q* (нижняя и верхняя).

Рассматривается *T – X* диаграмма. Чтобы нарисовать критическую кривую на *T – X* диаграмме, необходимо знать температурную зависимость растворимости силиката в воде. При увеличении температуры, растворимость силиката увеличивается. Растворимость в жидкой фазе при подходе к критической точке уменьшается. Растворимость в газовой фазе — увеличивается. В критической точке образуется надкритический флюид единой фазы, которая имеет свою растворимость. Свойства газа стремятся к свойству жидкости, растворимость в газе увеличивается, растворимость в жидкой фазе уменьшается, и образуется вторая критическая точка. Между критическими точками находится растворимость силикатов. Таким образом, критические явления приводят к тому, что граница между газом и жидкостью меняется и возникает надкритический флюид.

Рассматривается *P – X* диаграмма. Изотермы показывают составы сосуществующего газа и жидкости.

Но на таких диаграммах невозможно провести кристаллизацию. Поэтому необходимо построить изобарические сечения диаграмм. Рассматривается сечение по давлению *P*₂. Можно увидеть, что каждое пересечение соответствует некоторому равно-

весию. При данном давлении происходит кипение чистого силиката. Дальше определяется температура плавления силиката. Фаза *B* находится в равновесии. Следующее пересечение — плавление чистого люда. Последнее пересечение — низкотемпературная эвтектика, где лед кристаллизуют совместно с кварцем.

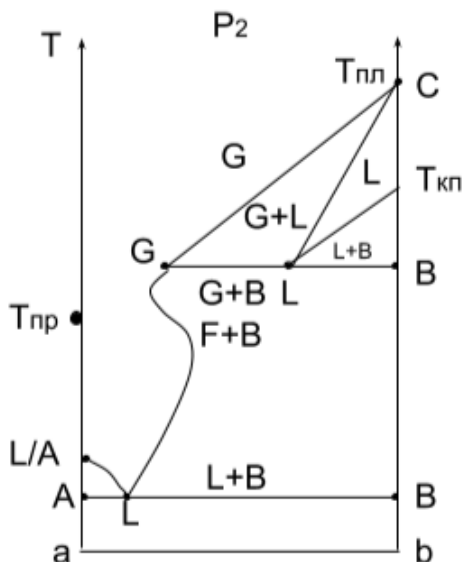
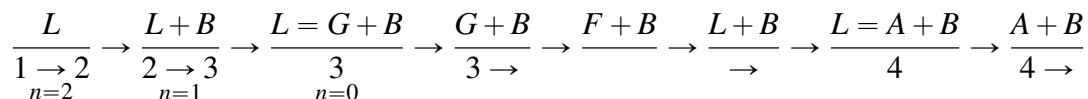


Рис. 12.3. Изобарические сечения

Растворимость кварца в жидкости будет равна растворимости в газовой фазе. Но появится новое состояние $F + B$, которое при понижении температуры перейдет в жидкую фазу. Таким образом, получается фазовый переход без образования фазовых границ. Свойства подвижных фаз меняются, но не имеют четких границ изменения. На этой диаграмме видна аномальная растворимость вблизи критических явлений. Это касается и рудных минералов. Соответственно, при образовании флюида растворимость повышается и при понижении температуры снижается. Это приводит к выносу и переотложению вещества и формированию месторождению полезных ископаемых.

Рассматривается кристаллизация. Состав системы не меняется.



В системе расплав от точки 1 до точки 2. Меняя температуры, можно дойти до линии ликвидуса фазы *B*. Из силикатного расплава начинает кристаллизоваться кристаллы и силикаты. В точке 3 нон вариантная реакция (кипение, которое происходит

при понижении температуры — ретроградное кипение). Аномальная растворимость вблизи критической точка важна для переноса отложения элементов. Таким образом, на этой диаграмме видны 2 важных природных явления: ретроградное кипение, которое описывается кристаллизацию магматических расплавов, и аномальное изменение растворимости вблизи критической точки.

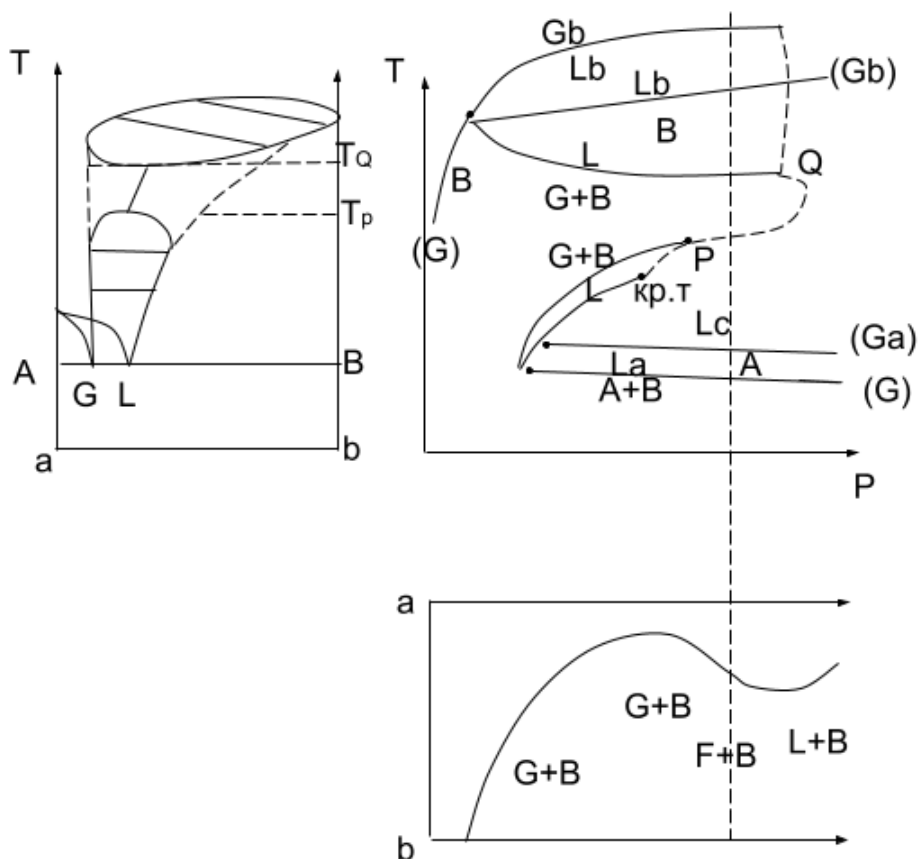


Рис. 12.4. Изотермические сечения при P_2

Если условия образования месторождения выше критической точки чистой воды, то получается флюид. Но критическая точка при изменении состава меняется. Равновесие газ и жидкость может происходить и выше критической точки.

Рассматриваются изотермические сечения таких диаграмм. Необходимо изучить критические явления при изменении давления. Первое сечение — низкотемпературное сечение, при увеличении давления пересекает линию компонента B . По скольку B трудно летучий компонент, то, увеличивая давление, увеличивается содержание компонента A . На подходе к критической точке при повышении давления растворимость меняется. Можно увидеть аномальную растворимость фазы B , которая сначала низ-

кая в газовой фазе, потом увеличивается и в жидкой фазе снова уменьшается.

При давлении P_1 пересекается трехфазовая линия. На критической точке свойства газа стремятся к свойствам жидкости. Выше определенного давления получается фаза, которая представляет собой по свойствам магматический расплав, насыщенный силикатами, но при этом нет границ между жидкостью и газом. Это — флюидная фаза. В мантийных условиях предполагается образование надкритического флюида, который по свойствам отвечает магматическому расплаву, но насыщен мантийными минералами.

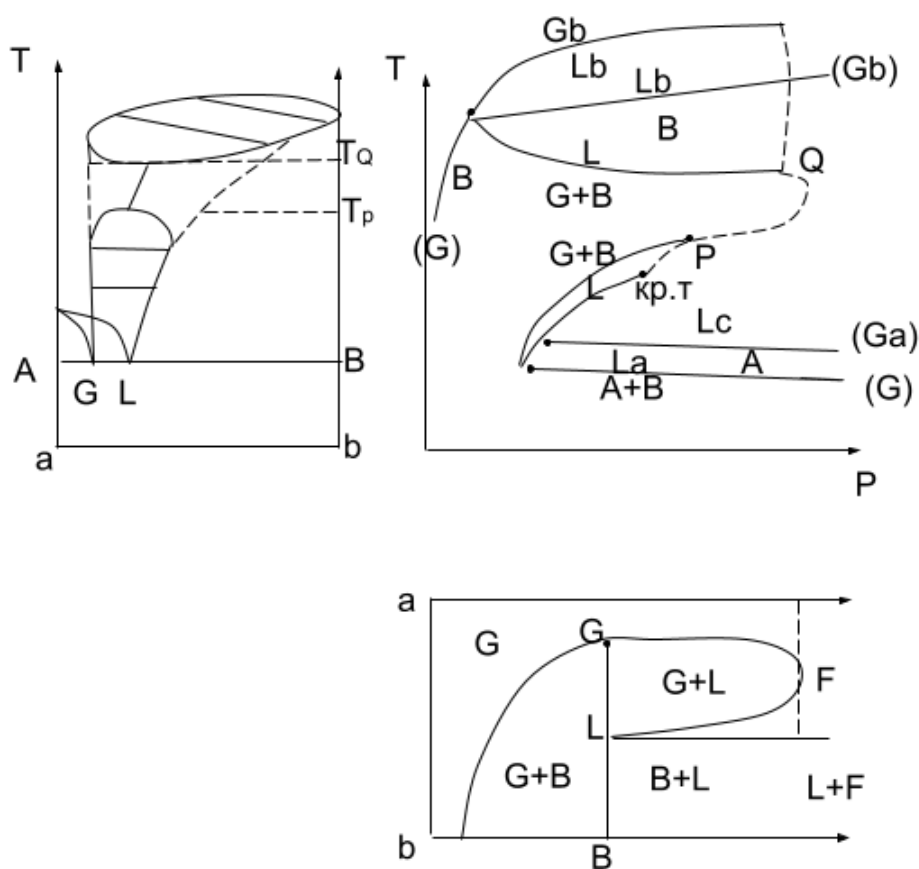


Рис. 12.5. Изотермические сечения при P_1

$T - P - X$ диаграмма соль-силикат-летучий компонент

Необходимо построить сечение диаграммы при параметрах, которые соответствуют давлению P_2 . a — летучий компонент H_2O , b — силикат SiO_2 , c — соль $NaCl$.

Можно увидеть область несмесимости, которая отвечает некоторой монотектике,

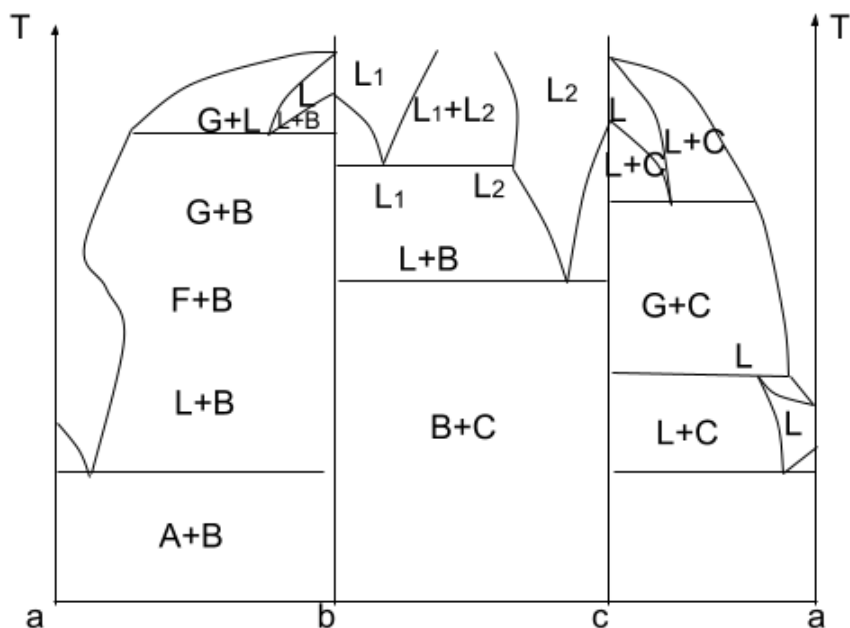


Рис. 12.6. диаграмма соль-силикат-летучий компонент

где есть два расплава. Между силикатом и солью есть эвтектика. Первое сечение проходит при самой высокой температуре и пересекает фазовое равновесие на стороне $a - b$. Есть нон вариантное равновесие между расплавом 1, газом и расплавом 2. При определенных условиях, ниже температуры плавления, диаграмма предполагает, что в этой системе возникает не 1, а 2 расплава.

При понижении температуры, соответствующего температуре ретроградного кипения, область газа резко сокращается, постепенно сокращается область расплава. А потом при понижении температуры этот расплав начинает растворяться в воде. Это дает начало гидротермальным растворам, содержащим в себе хлориды. Таким образом, он участвует в образовании рудных месторождений.

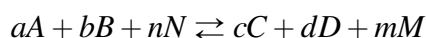
Лекция 13. Физико-химические расчеты

Физико-химические расчеты

Физико-химические расчеты — это метод количественного исследования природных и экспериментальных систем путем применения расчетных количественных термодинамических характеристик. Если известны равновесия при одних параметрах, то путем расчета можно установить при каких параметрах оно будет если изменить либо температуру, либо давление, либо химические потенциалы. Большая часть равновесий происходит при высокой температуре и давлении. Рассматривается способ перехода от комнатной температуры к температуре геологических процессов. Таким образом, можно решить несколько задач. Первая задача — расчет фазовых равновесий на диаграммах координатах $T - P$ или $T - P - X$. Вторая задача — расчет изобар и изотерм распределения компонент между сосуществующими фазами. Третья задача — расчет химических реакций с учетом водных растворов, газовой фазы. Четвертая задача — определение форм переноса элементов в природных растворах и флюидах. Это термодинамическое моделирование природных процессов, когда учитывается динамика системы и это уже производится не в ручную, а с использованием специализированных программных продуктов.

Термодинамические основы расчета фазовых равновесий

Рассматривается система, которая состоит из твердых фаз и вполне подвижных компонентов. Пусть есть фазы A, B, C, D . Вполне подвижные компоненты — M, N . Система находится в равновесии, но при этом происходит химическая реакция.



Получаются 2 подсистемы, которые управляются балансом масс. Условия равновесия при определенной температуре, давлении и химических потенциалов:

$$G^1 = G^2$$

$$\Delta G = G^2 - G^1 = 0$$

Задача выглядит следующим образом. Пусть есть координаты температуры, давления и активности компонентов. В этом пространстве есть точка A , где система находится в равновесии. Из этой точки выходит моно вариантная линия, отвечающая

фазовому равновесию. Необходимо найти координаты точки **B**. Меняются термодинамические параметры, и необходимо найти остальные равновесные параметры. Для точки **B**:

$$\Delta G_{T,P,K_p} = 0$$

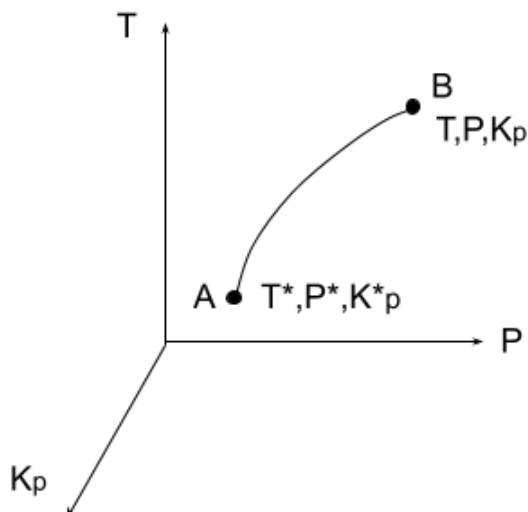


Рис. 13.1. Расчет фазового равновесия

Уравнение, которое описывает эту линию, — это уравнение смещенного равновесия.

Интегрирование уравнения смещенного равновесия

Записывается дифференциальная форма уравнения смещенного равновесия:

$$d(\Delta G_R) = -\Delta S dT + \Delta V dP - \sum_j^k \Delta n_j d\mu_j = 0$$

Необходимо вычислить приращение изменения реакции при изменении температуры, давления и химических потенциалов, выраженные через константы равновесия.

$$\Delta S = S^2 - S^1$$

$$\Delta V = V^2 - V^1$$

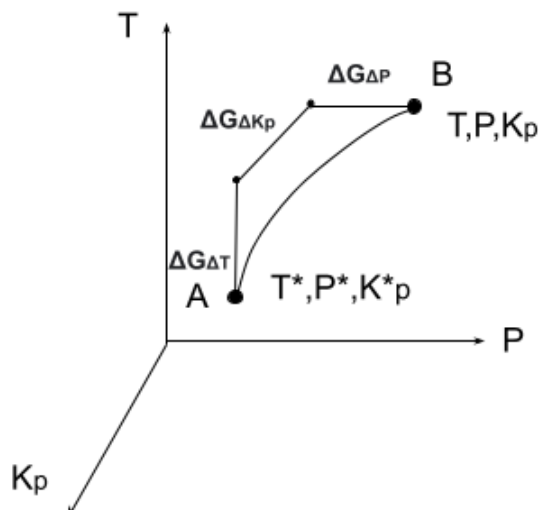


Рис. 13.2. Изменение ΔG

$$\int_{T^*, P^*, K_p^*}^{T, P, K_p} d(\Delta G_R) = \int_{T^*}^T -\Delta S dT + \int_{P^*}^P \Delta V dP - \int_{\mu_{j...k}^*}^{\mu_{j...k}} \sum_j \Delta n_j d\mu_j = 0$$

$$\int_{T^*, P^*, K_p^*}^{T, P, K_p} d(\Delta G_k) = \Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta P} + \Delta G_{\Delta K_p}$$

$\Delta G_{\Delta T}$ — изменение ΔG в изобарическом процессе.

$\Delta G_{\Delta P}$ — изменение ΔG в изотермическом процессе.

$$\Delta G_{\Delta T} = - \int_{T^*}^T \Delta S dT$$

$$\Delta G_{\Delta P} = \int_{P^*}^P \Delta V dP$$

$$\Delta G_{\Delta P} = \int_{K_p^*}^{K_p} RT d \ln K_p$$

Рассматривается приращение ΔG при изменении температуры. Необходимо знать энтропию. Энтропия — приведенное тепло.

$$S = f(T)$$

Можно измерить изобарическую теплоемкость:

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T$$

Энтропия и теплоемкость имеют физическую точку отсчета. Третье начало термодинамики предсказывает следующее:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

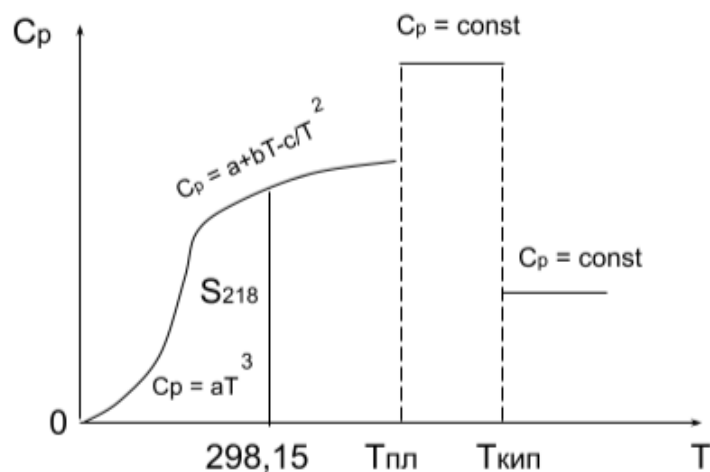


Рис. 13.3. Теплоемкость

Низкотемпературная теплоемкость меняется пропорционально кубу температуры. При 70-100K атомы начинают взаимодействовать друг с другом. Энтропия — это некоторая величина, пропорциональная площади S_{298} . Записывается полное уравнение для энтропии:

$$S_T = \int_{0K}^T C_p d \ln T = \int_{0K}^{T'} aT^3 d \ln T + \int_{T'}^{T_{пл}} \left(a + bT - \frac{c}{T^2} \right) d \ln T + \frac{\Delta H_{пл}}{T} + \int_{T_{пл}}^T const d \ln T$$

Используется следующая часть уравнения:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \left(\Delta a + \Delta bT - \frac{\Delta c}{dT^2} \right) d \ln T =$$

$$\begin{aligned}
 &= \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta a d \ln T + \int_{298}^T \Delta b T d \ln T - \int_{298}^T \frac{\Delta c}{T^2} d \ln T = \\
 &= \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) - \frac{\Delta c}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right)
 \end{aligned}$$

Получились функции зависимости энтропии от температуры. Таким образом, приращение ΔG реакции при изменении температуры записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T &= - \int_{298}^T \Delta S dT = - \int_{298}^T (\Delta S_{298} + \Delta a A_s + \Delta b B_s - \Delta c C_s) dT = \\
 &= - \left[\int_{298}^T \Delta S_{298} dT + \int_{298}^T \Delta a A_s dT + \int_{298}^T \Delta b B_s dT - \int_{298}^T \Delta c C_s dT \right] = \\
 &= - \left[\Delta S_{298}(T - 298) + \Delta a \int_{298}^T \ln \frac{T}{298} dt + \Delta b \int_{298}^T (T - 298) dT - \Delta c \int_{298}^T \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right) dT \right]
 \end{aligned}$$

Таким образом, функции можно обозначить как A_g , B_g , C_g . Тогда получается следующее выражение для расчета приращения свободной энергии:

$$\Delta G_{\Delta T} = - [\Delta S_{298}(T - 298) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g]$$

$$A_g = T \ln T - T - T \ln 298 + 298$$

$$B_g = \frac{(T - 298)^2}{2}$$

$$C_g = \frac{T}{2 \cdot 298^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298}$$

Приращение ΔG реакции при изменении давления

$$\Delta G_{\Delta P} = \int_{1 \text{ бар}}^P \Delta V dp$$

ΔV — объемы участвующих в реакции фаз. Возможны несколько случаев. Первый случай — твердофазные реакции.

$$V = f(P) = \text{const}$$

$$\Delta V = const$$

$$\Delta G_{\Delta P} = \Delta V(P - 1) \cong \Delta V \cdot P$$

$$\Delta V = f(P, T)$$

α — изотермическая сжимаемость.

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

γ — термическое расширение.

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$V_{T,P} = V_{P=1, T=2TP} \cdot (1 - \alpha \cdot \Delta P)(1 + \gamma \Delta T)$$

Второй случай — участие газовой фазы. Газовая фаза может быть учтена в разном виде. Первый случай, если газ идеальный. Второй случай, если газ реальный. Третий случай, когда есть смесь газовых компонентов. Давление в подвижной фазе и давление в твердой фазе могут быть разными. Если в системе присутствует газовая фаза, то ΔV можно разложить на 2 части. При идеальном газе:

$$\Delta G_{\Delta P} = \int_{P=1}^P (\Delta V^S + V_{\text{газ}}) dP = \Delta V^S \cdot P + \int_{P=1}^P V_{\text{газ}} dP$$

$$PV = RT$$

$$V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P}$$

$$\Delta G_{\Delta P}^{\text{газ}} = \int_1^P \frac{RT}{P} dP = \int_1^P RT d \ln P = RT \ln P$$

При реальном газе происходит отклонение от идеальности. Чтобы описать поведение реального газа, был предложен подход, где давление, которое задается в системе, называется летучестью. Рассматривается функция летучестью как действующее давление. Соответственно, можно определить разницу между действующим давлением и тем давлением, которое газ должен создавать. Таким образом, образуется коэффициент сжимаемости:

$$z = \frac{PV}{RT}$$

Если $z < 1$, то представление об идеальном газе, как о молекулах, которые сталкиваются между собой, испытывая только упругие столкновения, не правильно. В этом случае летучесть меньше, чем давление. Это работает для низких давлений. В случае высокого давления (500 бар), происходит отталкивание молекул друг от друга, тогда $z > 1$. Примеры:

- CO

$$T = 0^{\circ}\text{C} \quad P = 1200\text{atm} \quad f = 2663\text{atm}$$

- CO₂

$$T = 60^{\circ}\text{C} \quad P = 200\text{atm} \quad f = 91\text{atm}$$

$$f = \varphi \cdot P$$

f — фугитивность.

При смеси газовых компонентов возможны несколько приближений. Первый случай — идеальная смесь идеальных газов.

$$P_i = P \cdot X_i$$

Второй случай — идеальная смесь реальных газов. Можно учесть не идеальность каждого компонента. Соответственно, можно рассчитать, что будет если есть идеальная смесь реальных газов:

$$\Delta G_{H_2O}^f = \int_1^P \Delta n_{H_2O} RT \ln f_{H_2O} = \Delta n_{H_2O} RT \ln(\varphi_{H_2O} \cdot P \cdot X_{H_2O})$$

Расчет соотношения активности вполне подвижных компонент

$$\Delta G_{\Delta K_P} = \int_{K_P^*}^{K_P} \left(- \sum_j^k \Delta n_j d\mu_j \right) = \int_{K_P^*}^{K_P} RT d \ln K$$

$$\Delta G_{\Delta T} + \Delta_{\Delta P} + \int_{K_P^*}^{K_P} RT d \ln K_P = 0$$

$$\int_{K_p^*}^{K_p} RT d \ln K_p = -(\Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta P})$$

$$a_j \dots a_k = 1$$

K_p^0 — константа равновесия для соотношений активности вполне подвижных компонентов равных 1.

$$K = \exp \frac{-(\Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta P})}{RT}$$

Лекция 14. Физико-химические расчеты

Задача расчетов в координатах параметров T, P , соотношения активностей

Задача расчетов в координатах параметров T, P , соотношения активностей заключается в том, что необходимо перейти от точки A в точку B . Координаты точки A известны. Необходимо найти координаты точки B . Можно поменять 2 параметра и найти соотношение активностей компонентов. Условием равновесия является:

$$\Delta G_{T^*, P^*, K_p^*} = 0$$

$$\Delta G_{T, P, K_p} = 0$$

Приращение записывается следующим образом:

$$\int_{T^*, P^*, K_p^*}^{T, P, K_p} d\Delta G = \int_{T^*}^T -\Delta S dT + \int_{P^*}^P \Delta V dP + \int_{K_p^*}^{K_p} RT d \ln K_p = 0$$

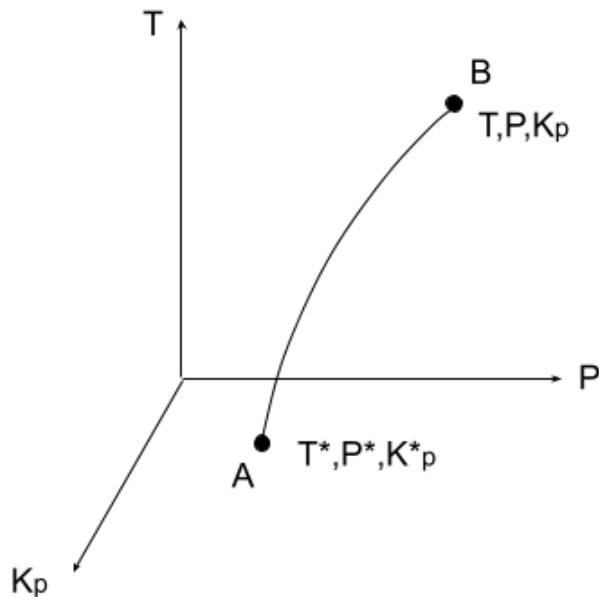


Рис. 14.1. Задача расчетов

$$\Delta G_R = \Delta G_{T^*, P^*, K_p^*} + \Delta G_T + \Delta G_P + \Delta G_{K_p} = 0$$

Точка A — экспериментальная точка. Было проведено экспериментальное исследование реакции при помощи техники, которая позволяет удерживать высокую температуру, давление или соотношение активностей вполне подвижных компонентов. Следовательно, можно найти, что эта реакция имеет место при таких параметрах. Возможны два варианта расчетов. Первый вариант расчета от экспериментальной точки, где:

$$\Delta G_{T^*, p^*, K_p^*} = 0$$

Второй способ от стандартных условий.

Стандартные условия и расчет термодинамических потенциалов

Под стандартными условиями подразумевается несколько разных понятий. Свободная энергия вычисляется следующим образом:

$$G = \sum_a^k \mu_a n_a + C_o$$

Константа C_o приводит к тому, что термодинамические константы не имеют физического нуля отсчета. Физический смысл этой константы не известен. Для простых веществ, которые состоят из одного сорта атома, при всех температурах в фазовом состоянии:

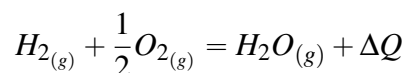
$$U = 0$$

$$H = 0$$

$$F = 0$$

$$G = 0$$

Это и есть ноль отсчета для термодинамических потенциалов. Чтобы определить оценку термодинамического потенциала для соединения, необходимо записать реакцию образования данного соединения из простых веществ:



Тепло выделяется в окружающую среду.

$$\Delta H_R = \Delta H_f^0 = -\Delta Q$$

Можно получить энтальпию образования воды из простых веществ. Необходимо получить величину, которую она будет характеризовать, — химический потенциал воды.

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$$

$$\Delta S_f = S_{H_2O} - S_{H_2} - \frac{1}{2}S_{O_2}$$

Чтобы найти энтропию, необходимо вычислить теплоемкость. Это — термехимия. Одна часть людей занимается тем, что определяет теплоемкость веществ в разных областях, а другая часть занимается тем, что определяет теплоты образования веществ из воды.

Стандартное состояние вещества означает, что:

$$X_{H_2O} = 1$$

$$f_{H_2} = P_{H_2} = 1$$

$$f_{O_2} = P_{O_2} = 1$$

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln X_a \quad X_a = 1$$

Стандартные условия — это температура и давление, которые приняты.

$$T = 298.15K = 25^\circ C$$

$$P = 1 \text{ бар}$$

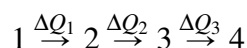
Образуется новая точка, для которой:

$$\Delta G_{T^0, P^0, K_p^0} \neq 0$$

Эта точка не отвечает равновесию. Таким образом, два способа расчета эквивалентны. Возникает проблема с расчетом от стандарта условий. Есть измерение:

$$-\Delta Q = \Delta H$$

Необходимо определить энтальпию образования из простых веществ мусковита. Мусковит образуется при определенных параметрах. Природные процессы медленные и приводят к образованию минералов. Энтальпию образования мусковита можно вычислить, используя обратную реакцию, воспользовавшись законом Гесса:



$$\Delta Q_{1-4} = \sum \Delta Q_i$$

Необходимо превратить мусковит в газовую или жидкую фазу. Мусковит можно сжечь во фторе. Ошибка будет составлять $\pm 1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

$$\Delta G_f^0(298, 1\text{бар})$$

f — образование из простых веществ. Стандартное состояние — это понятие, когда химический потенциал равен стандартному, и, соответственно, оно различается. Это означает стандартное состояние индивидуальных веществ, которые могут быть выделены в чистом виде. Есть конденсированное состояние вещества (жидкости и твердые фазы, которые сохраняют свой объем):

$$\mu_a = g_a = g_a^0 + RT \ln a_a \quad X_a = 1$$

Стандартное состояние принято, когда:

$$a_a = 1 = X_a$$

Есть не конденсированное состояние (газы):

$$\mu_a = g_a = g_a^0 + RT \ln f_a$$

Стандартное состояние принято, когда:

$$f_a = P_a = 1$$

Это стандартное состояние можно использовать для термодинамических расчетов.

Пример 14.1. Рассматриваются твердо-фазовые реакции, в которых участвуют только конденсированные фазы. Соответственно, вполне подвижных компонентов нет. Остаются только 2 координаты: T, P .

Стандартное состояние не лежит на линии равновесия. Поэтому равновесие не достигается. Следовательно, существуют 2 способа расчета. Первый способ — от стандартного состояния. Пусть $T = 1000\text{K}$, необходимо найти равновесное давление. Условие равновесия:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T^*,P^*} + \Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta P} = 0$$

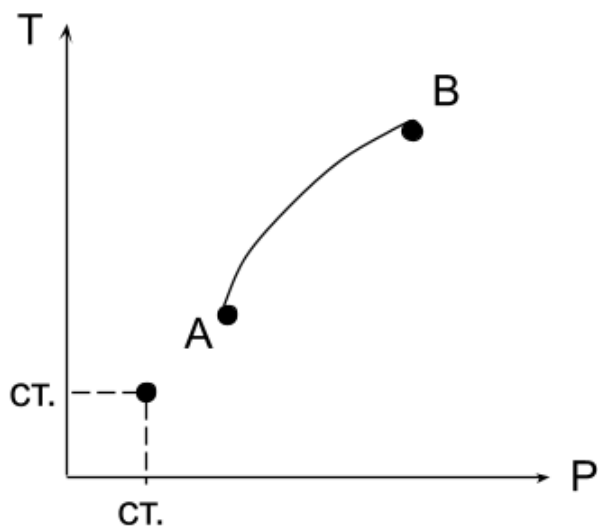


Рис. 14.2. Твердо-фазовая реакция

От стандартных условий:

$$\Delta G_{T^*,P^*} = \sum_a^i \Delta n_a \Delta G_{f(a)} \neq 0$$

Вычисляется следующее:

$$\Delta G_{\Delta T} = -[\Delta S_R(T - 298) + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g]$$

ΔS рассчитывается исходя из стехиометрии реакции. Также рассчитываются коэффициенты уравнений теплоемкости.

$$\Delta G_{T,P=1} = \Delta G_{298,1бар} + \Delta G_{\Delta T}$$

Равновесное давление находится следующим образом:

$$\Delta G_{T,P=1} = -\Delta G_{\Delta P} = -\Delta V \cdot P$$

$$P = -\frac{\Delta G_{T,P=1}}{\Delta V} \cdot \tau$$

$$\tau = 10 \frac{\text{бар} \cdot \text{см}^3}{\text{Дж}}$$

$$\tau = 41,84 \frac{\text{бар} \cdot \text{см}^3}{\text{кал}}$$

Второй способ — от экспериментальных данных. В точке А известны T^*, P^* .

$$\Delta G_R = 0$$

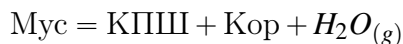
$$\Delta G_{T^*, P=1} + \Delta_{\Delta P} = 0$$

$$\Delta G_{T^*, P=1} = \frac{-\Delta V \cdot P}{\tau}$$

$$\Delta G_{T, P=1} = \Delta G_{T^*, P=1} - [\Delta S(T - T^*) + \Delta a(A_{gT} - A_{gT^*}) + \Delta b(B_{gT} - B_{gT^*}) - \Delta c(C_{gT} - C_{gT^*})]$$

Получается новая величина, из которой при температуре T рассчитывается по предложенному способу равновесное давление. Таким образом, способ с функциями A_g, B_g, C_g позволяет аддитивно использовать подобные методы расчета для любых условий, как и для стандартных, так и для экспериментальных точек.

Не всегда в реакции участвуют конденсированные фазы. Также могут быть и газовые фазы. У газовой фазы всегда возникает сложная зависимость от температуры, давления или ее мольного объема. Это реакции разложения или образования (вода или кислота). Рассматривается реакция, в которой мусковит разлагается с образованием:



Вода — инертный компонент. Условие равновесия:

$$\Delta G_{T, P} = 0$$

$$P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Сложность такого расчета заключается в том, что:

$$\Delta G_{\Delta P} = \Delta G_{\Delta P}^{\text{TB}} + \int_1^P V_{\text{H}_2\text{O}} dP$$

$$\Delta V^{\text{TB}} = V^{\text{кор}} + V^{\text{КПШ}} - V^{\text{Myc}}$$

$$\int_1^P V_{\text{H}_2\text{O}} dP = \Delta G_{fT, P}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{fT, P=1}^{\text{H}_2\text{O}}$$

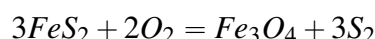
Расчет может был сделан как от стандартного состояния, как и от экспериментальной точки.

Диаграммы в координатах химических потенциалов КОМПОНЕНТ

Необходимо получить количественные оценки для диаграмм в координатах химических потенциалов компонент. $\mu_j - \mu_k$ имею количественное выражение в виде $\log f_j - \log f_k$.

$$\log a = \frac{\ln a}{\log e}$$

Рассматривается реакция между перитом и магнититом:



Соответственно, условием построения такой диаграммы является:

$$T, P = const$$

Константа равновесия записывается следующим образом:

$$K_p = \frac{(a_{Fe_3O_4})_{Mar} \cdot f_{S_2}^3}{(a_{FeS_2})_{Py}^3 \cdot f_{O_2}^2} = \frac{f_{S_2}^3}{f_{O_2}^2}$$
$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln K_p$$
$$-\frac{\Delta G_{T,P}^0}{2,303RT} = \log K_p$$

Первым действием необходимо рассчитать ΔG реакции при данной температуре и давлении, и веществ.

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{298,16\text{бар}} - [\Delta S(T - 298) + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g] + \Delta V^{TB} \cdot P$$

$\Delta a, \Delta b, \Delta c$ — соотношение коэффициентов уравнения теплоемкости для всех участвующих вариаций веществ.

$$\log \frac{f_{S_2}^3}{f_{O_2}^2} = -\frac{\Delta G_{T,P}^0}{2,3RT}$$
$$-\frac{\Delta G_{T,P}^0}{2,3RT} = 3 \log f_{S_2} - 2 \log f_{O_2}$$

Таким образом, получается количественная оценка. Получается уравнение прямой.

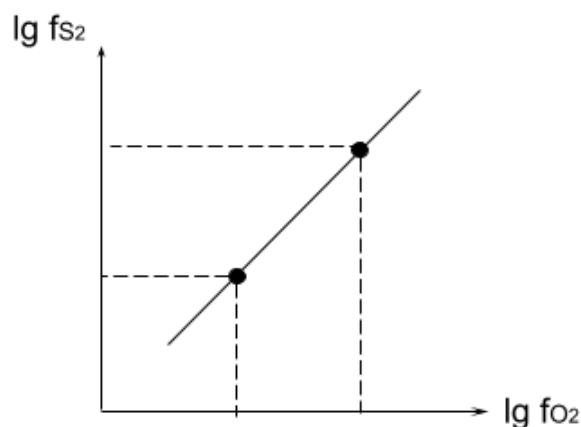


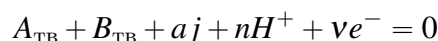
Рис. 14.3. Диаграммы в координатах химических потенциалов компонент

Расчет $Eh - pH$ диаграмм

Водные растворы проводят электрический ток. Это означает, что вещества в воде испытывают диссоциацию, образуются ионы. Для этого нужна высокая температура. Молекула воды — диполь. Таким образом, если соль поместить в воду, то для компенсации заряда ионов молекула воды выстраивается вокруг положительно заряженных ионов и отрицательно заряженных ионов, стабилизируя положения ионов в водном растворе.

$$G_{H^+}^0 = 0$$

Рассматривается полу реакция с электронами и протонами:



$$\sum_a^k \mu_a n_a = \Delta G_{T,P,\mu_j}^R = \Delta G_f^A + \Delta G_f^R + \Delta n_j \mu_j + \Delta n_{H^+} \mu_{H^+} + \Delta n_e \mu_e = 0$$

Химический потенциал протона записывается следующим образом:

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+}$$

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$\mu_{H^+} = -2,3RT \log a_{H^+}$$

Химический потенциал электрона:

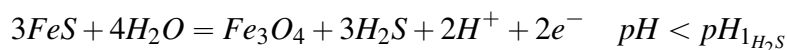
$$\mu_e = F \cdot E = -F \cdot Eh$$

F — число Фарадея.

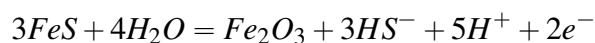
E — окислительный потенциал.

$$Eh = \frac{\Delta G_{T,p}^{R^0}}{\Delta n_e \cdot F} + \frac{2,3RT}{\Delta n_e \cdot F} \Delta n_j \ln a_j - \frac{2,3RT}{\Delta n_e \cdot F} \Delta n_{H^+} \cdot pH$$
$$Eh = Eh^0 + \frac{2,3RT}{\Delta n_e \cdot F} \Delta n_j \ln a_j - \frac{2,3RT}{\Delta n_e \cdot F} \Delta n_{H^+} \cdot pH$$

Если записывается реакция образования, то необходимо также записывать потенциал, определяющий реакции. Необходимо определить главные формы нахождения компонентов в водном растворе. Таким образом, реакции, которые запишутся для ператин-магнитит, получится следующее:



Если более щелочные условия, тогда:



Лекция 15. Распределение компонентов в гетерогенных системах. Фазовое соответствие

Фазовое соответствие

Твердые растворы, находясь в равновесии, должны соответствовать друг другу своими составами. Это можно использовать для восстановления неизвестных параметров при изучении горных пород. Всегда важно реконструировать условие образования.

Леонид Львович Перчук начал разрабатывать концепцию геотермометров, геобарометров, а вполне подвижных компонентов геофугометров. Этот метод основан на распределении компонентов между составами равновесных фаз. Он назвал этот метод фазовым соответствием. Приложения этого метода:

- 1) классическое фазовое соответствие — это распределение макро компонентов между сосуществующими фазами, особенно между минералом и расплавом.
- 2) распределение микро-компонентов между сосуществующими фазами. К этому классу задач относятся задачи по распределению изотопов. Они имеют близкую термодинамическую основу.
- 3) Методы по распределению ионов или атомов в отдельных позициях одной фазы. Это позволяет избежать доказывания того, что две фазы находятся в равновесии.

Термодинамическая основа

Пусть есть система с двумя фазами: *A* и *B*. Фаза *A* находится внутри фазы *B*. Фазовое соответствие — это равенство химических потенциалов всех компонентов между фазой *A* и *B*:

$$\mu_i^A = \mu_i^B$$

Равенство химических потенциалов показывает, что и концентрации компонентов должны распределяться закономерно:

$$\mu_i^A = f(T, P) \sim a_i \sim x_i$$

Основные понятия фазового соответствия

Коэффициент распределения — это соотношение концентраций данного компонента. Концентрация это то, что можно измерить:

$$K_D = \frac{C_i^A}{C_i^B} \neq K_D = \frac{X_i^A}{X_i^B}$$

По сколько концентрация — безразмерная величина, то и коэффициент распределения — безразмерная величина. Атомные массы компонентов разные. Согласно закону общего рассеяния концентрация компонента не может быть равна нулю. Не во всех природных средах можно найти все элементы. Согласно закону Вернадского в любой биохимической значимой пробе вещества можно обнаружить все химические элементы.

$$K_D = 1 \quad C_i^A = C_i^B$$

$$K_D > 1 \quad C_i^A > C_i^B$$

$$K_D < 1 \quad C_i^A < C_i^B$$

Элементы делятся на два главных класса:

- 1) $K_D > 1$ — совместимые (когерентные)
- 2) $K_D < 1$ — несовместимые (не когерентные, магнефильные)

$$K_{D_S} = 2 - 3$$

Не когерентные — это те компоненты, которые плохо изоморфно входят в основные порообразующие минералы. Причина плохого входа либо огромный радиус, либо большой заряд.

$$K_{D_{Rb}} = 0,01$$

Высоко заряженные элементы: $Zr, Hf, Ta, Nb, TR, U, Th \dots$ Довольно часто происходит замена двух компонентов, и поэтому иногда вместо коэффициента распределения используют коэффициент разделения, который учитывает распределение сразу двух компонентов. Пусть есть твердая фаза и жидкая фаза:

$$S = \frac{X_i^S}{X_j^S}$$

$$L = \frac{X_i^L}{X_j^L}$$

Тогда коэффициент разделения — это отношение этих отношений:

$$K_{D_j}^S = \frac{\left(\frac{x_i^S}{x_j^S}\right)}{\left(\frac{x_i^L}{x_j^L}\right)}$$

Из коэффициента разделения можно получить коэффициент распределения:

$$K_D = \frac{\frac{x_i^S}{x_j^S}}{\frac{x_i^L}{x_j^L}} = \frac{x_i^S}{x_j^S} \times \frac{x_j^L}{x_i^L} = \frac{K_{D_i}}{K_{D_j}}$$

Пример 15.1. *Ионный радиус рубидия похож на калий. Тогда коэффициент распределения рубидия записывается следующим образом:*

$$K_{D_{Rb}} = 0,37$$

$$K_{D_K} = 1,15$$

$$K_{D_{K-Rb}} = \frac{K_{D_K}}{K_{D_{Rb}}} = 3,1$$

Таким образом, калий входит в 3 раза лучше чем рубидий. Поэтому у рубидия нет своих минералов.

Необходимо изучить связь между коэффициентом распределения и термодинамическими величинами. Рассматривается закон Нервоста. Пусть есть две фазы и некоторой компонент распределяется между этими фазами. Записывается равенство химических потенциалов как условие этого равновесия:

$$\begin{aligned} \mu_i^A &= \mu_i^B \\ \mu_i^{0A} + RT \ln a_i^A &= \mu_i^{0B} + RT \ln a_i^B \\ (\mu_i^{0B} - \mu_i^{0A}) + RT \ln a_i^B - RT \ln a_i^A &= 0 \end{aligned}$$

Стандартный химический потенциал происходит, когда чистый компонент: $a_i = 1$.

$$RT \ln \frac{a_i^B}{a_i^A} = RT \ln K_a$$

$$RT \ln K_a = RT \ln \frac{a_i^B}{a_i^A}$$

Чтобы перейти к термодинамическому обоснованию коэффициента распределения, надо работать с активностями, не с концентрациями.

$$K_D = \frac{x_i^B}{x_i^A}$$

$$a_i = \gamma_i \times x_i$$

$$RT \ln K_a = RT \ln \frac{a_i^B}{a_i^A} = RT \ln \frac{\gamma_i^B \times x_i^B}{\gamma_i^A \times x_i^A} = RT \ln \frac{x_i^B}{x_i^A} + RT \ln \frac{\gamma_i^B}{\gamma_i^A}$$

$$RT \ln K_a = RT \ln K_x + RT \ln K_\gamma$$

$$RT \ln K_x = -\Delta G_{T,P} - \Delta G^E$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta G_{T,P}}{RT} - \frac{\Delta G^E}{RT}$$

$$K_D = e^{-\frac{\Delta G_{T,P}}{RT}} \times e^{-\frac{\Delta G^E}{RT}}$$

По сколько свободная энергия есть функция температуры и давления то в этом случае получается зависимость константы распределения от температуры и давления. Вторая величина в общем виде не может быть рассчитана, потому что взаимодействие компонентов в минерале предугадать невозможно.

Геотермометр Барта

Калиевый натриевый полевой шпат (КПШ) при высоких температурах образуют непрерывный твердый раствор, далее начинают распадаться. Для каждой температуры получают определенные составы КПШ. Это был один из первых термометров, которые были использованы. Для этого термометра распределение натрия и калия близко к идеальному. Таким образом, получается, что коэффициент распределения записывается следующим образом:

$$K_D = f(T)$$

$$K_D = \frac{x_{Ab}^{Pl}}{x_{Ab}^{Ort}} = f(T)$$

$$X_{Ab}^{Pl} = K_D \cdot X_{Ab}^{Ort}$$

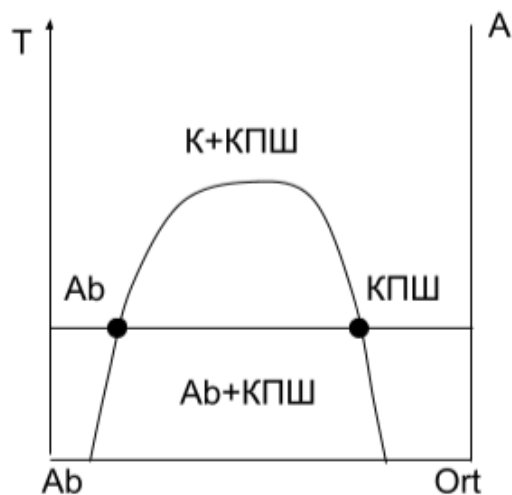


Рис. 15.1. Диаграмма альбит-ортоклаз

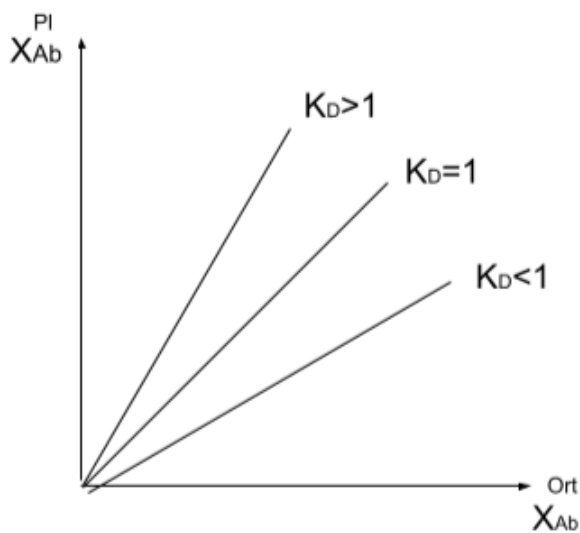


Рис. 15.2. Зависимость

Для каждой температуры есть собственная константа распределения. Можно измерить мольную долю альбита в двух фазах и найти температуру, соответствующую

этому распределению. Чрезвычайно сложно определить неидеальность смешения.

Влияние неидеальности

Макрокомпоненты — это те, чье содержание больше 1%. Микроэлементы — меньше 1%. Для распределения микроэлементов возникают некоторые облегчения в оценке коэффициентов распределения и коэффициентов активности, потому что возникают понятия разбавленных растворов. Рассматривается раствор, где A — растворитель, а B — растворенное вещество. Идеально разбавленный раствор, когда: $B \ll A$. Есть следующие взаимодействия: $A-A, A-B, B-B$. Но при идеально разбавленном растворе нет взаимодействия $B-B$. При $B \rightarrow 0$ активность компонента B в растворе записывается следующим образом:

$$a_B = K_B \cdot X_B$$

$$K_B = \gamma_B$$

$$a_B = X_B$$

$$\gamma_B = 1$$

Таким образом, получается закон Генри. Реальные растворы отклоняются от 1.

$$a_B = \gamma_B \cdot X_B$$

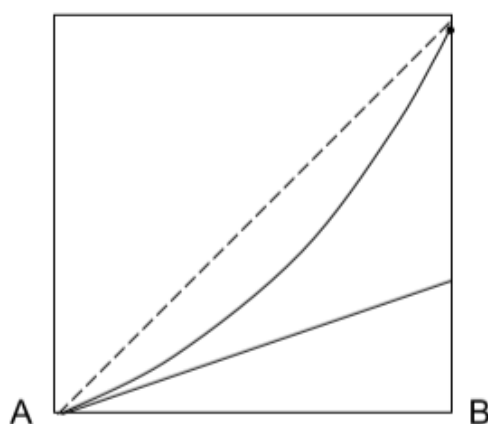


Рис. 15.3. Графическое обозначение

Впервые закон был открыт для газов. Графическое обозначение закона Генри есть касательная к реальному раствору в этой точке, когда:

$$a_B = K_D \cdot X_B$$

При повышении доли компонента B , эта величина чрезвычайно сильно расходится с реальными растворами. Разбавленные растворы для системы плагиоклаз- расплав показывают, что распределение стронция, бария отвечает закону Генри при концентрациях меньше 3%, а никеля — меньше 20%, кобальта — меньше 15%. Коэффициент распределения получается некоторой константой, которая зависит от температуры и давления. Необходимо рассмотреть связь между этим коэффициентом и температурой и давлением. Окончательное выражение закона Генри записывается следующим образом:

$$K_D = \frac{X_i^B}{X_i^A} = \frac{K_B^B}{K_B^A} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{T,P}^0}{RT}\right) \cdot const$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta G^0}{RT} + const'$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + const$$

$$\ln K_D = -\frac{A}{T} + B$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}$$

Таким образом, получается уравнение прямой. Можно калибровать термометр. Все остальные коэффициенты распределения можно получить путем расчета.

Пусть есть расплав и минерал, происходит кристаллизация расплава, после которого образуется один минерал без расплава. Решается задача распределение микро-элементов в системе твердая фаза-расплав.

$$N_0 = n_1^0 + n_2^0 + \dots + n_i^0$$

$$X_i^0 = \frac{n_i^0}{N_0}$$

$$K_D = \frac{X_i^S}{X_i^L} = const$$

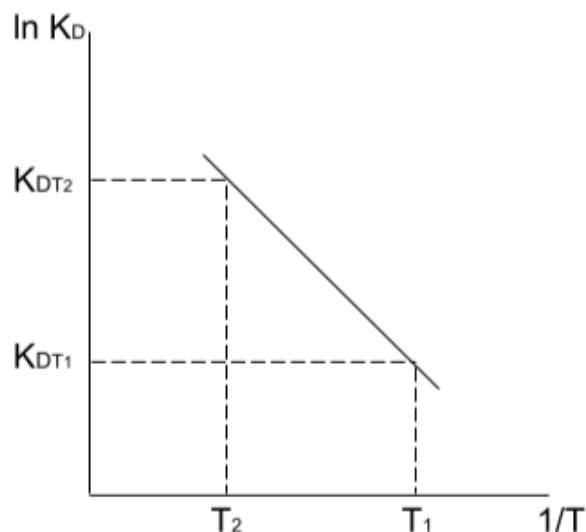


Рис. 15.4. График зависимости

При кристаллизации уменьшается температура. N^L — количество L , N^S — количество S .

$$N^S + N^L = N^0$$

$$F = \frac{N^L}{N^0}$$

F — доля расплава. Степень кристаллизации записывается следующим образом:

$$(1 - F) = \frac{N^S}{N^0}$$

Необходимо определить зависимость мольную долю:

$$X_i^L = f(F)$$

$$X_{i_0}^L = \frac{X_{i_0}}{K_D(1 - F) + F}$$

$$X_i^L = \frac{1}{K_D} \cdot X_i^S$$

$$X_i^S = \frac{K_D \cdot X_i^0}{K_D(1 + F) + F}$$

В этой системе совместно кристаллизуются фазы. Твердая фаза полностью приравнивается с расплавом.

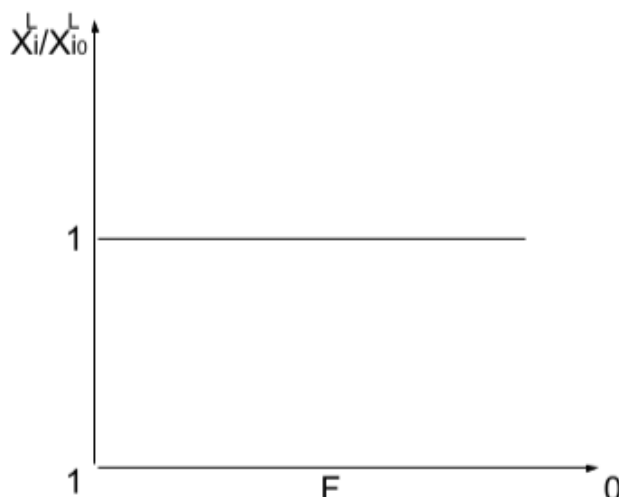


Рис. 15.5. График зависимости

В зависимости от того, как меняется коэффициент распределения, получаются разные результаты. Если коэффициент распределения больше 1, то концентрация компонента уменьшается.

В магматической камере может происходить процесс кристаллизационной дифференциации. Пусть образуются кристаллы оливина, которые оседают в системе, и образуется кумулат. Так образуются горные породы, которых нельзя расплавить в условиях земли. Также может образоваться плагиоклаз. В реальных случаях плагиоклаз может быть менее плотным, поэтому он будет всплывать и образуется анортозит.

Кристаллизационная дифференциация приводит к выведению кристаллов из зоны, где происходит их рост. Принцип вывода:

$$x_i^L = \frac{n_i^L}{N^L}$$

$$\frac{-dn_i^L}{-dN^L} = \frac{dn_i^S}{dN^S} = x_i^S$$

$$n_i^L = N^L \cdot x_i^L$$

$$\frac{dn_i^L}{dN^L} = x_i^L + \frac{dx_i^L}{dN^L} \cdot N^L$$

$$x_i^S = x_i^L + \frac{dx_i^L}{dN^L} \cdot N^L$$

$$K_D \cdot x_i^L = x_i^L + \frac{dx_i^L}{dN^L} N^L$$
$$\ln \frac{X_i^L}{x_i^0} = (K_D - 1) \ln \frac{N^L}{N_0^L} = F$$
$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^0} = (K_D - 1) \ln F$$
$$X_i^L = X_i^0 \cdot F^{(K_D - 1)}$$

Таким образом, можно непрерывно выводить одну фазу из равновесия возникает исчерпание по данному компоненту системы.

Лекция 16. Фазовое соответствие

Минералы, используемые в качестве геотермометров и геобарометров

Рассматривается распределение компонентов. Пусть есть M, N фазы и i, j компоненты, которые распределяются между сосуществующими компонентами. Доступно определение коэффициента распределения компонентов между фазами или коэффициента разделения. Коэффициент разделения записывается следующим образом:

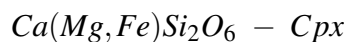
$$K_D = \frac{\left(\frac{X_i}{x_j}\right)^N}{\left(\frac{x_i}{x_j}\right)^M}$$
$$K_D(i, j) = \frac{x_i^N}{x_j^N} \times \frac{x_j^M}{x_i^M} = \frac{\left(\frac{x_i^N}{x_i^M}\right)}{\left(\frac{x_j^N}{x_j^M}\right)} = \frac{K_D(i)}{K_D(j)}$$

Это выражение показывает связь между коэффициентами разделения компонентов и коэффициентами распределения. В качестве таких фаз используются самые распространенные твердые растворы — изоморфизм железа и магния Fe^{2+}, Mg^{2+} . Они имеют близкие ионные радиусы и эффективно замещают друг друга в *Ol*, *Orp*, *Срх*. Использовать можно пары минералов, которые находились в равновесии по принципу фазового соответствия. Если состав минерала бывает часто зональной, то они не постоянны по составу, что связано с твердофазной диффузией. Таким образом, при росте кристалла, записываются те условия, при которых рост происходит. Если в одном кристалле увидеть определенную зональность, то и в сосуществующем с ним другом в другой фазе должна быть определенная зональность. Это совместное изменение состава фаз от центра к краю называется фазовым соответствием и доказывает то, что эти минералы находились в равновесии.

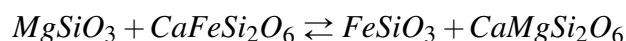
При низких температурах полного изоморфизма нет. При высоких температурах между ортоклазом и альбитом достигается полная смесимость. Для тех температур, где происходит распад твердого раствора состав КППШ должен соответствовать по составу альбиту.

Трехвалентные ионы замещаются трехвалентными: Fe^{3+}, Al^{3+} . В гранат-биотит геотермометре происходит замещение трехвалентного железа и трехвалентного алю-

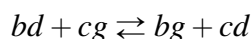
миния. Список используемых минералов прикрывает основные породы, образующие минералы. Рассматриваются взаимодействия двух фаз и распределение железа и магния между этими двумя фазами:



Записывается обменная реакция:



Обменная реакция имеет обычные термодинамические характеристики. Термодинамическая константа обменной реакции должна быть записана через активности компонентов в фазе, которые равны мольным долям только для идеального твердого раствора. Пусть есть 2 фазы: $M(b, c)d$ и $N(b, c)g$.



По условиям равновесия:

$$\Delta G^R = 0$$

Константа обменной реакции записывается следующим образом:

$$K_a = \frac{a_b^{(N)} \times a_c^{(M)}}{a_b^{(M)} \times a_c^{(N)}} \quad a_i = \gamma_i \times X_i$$

$$K_a = \frac{X_b^{(N)} \times X_c^{(M)}}{X_b^{(M)} \times X_c^{(N)}} \times \frac{\gamma_b^{(N)} \times \gamma_c^{(M)}}{\gamma_b^{(M)} \times \gamma_c^{(N)}}$$

$$K_x = \frac{K_a}{K_\gamma}$$

Коэффициент активности связан с неидеальностью двух твердых растворов. Когда растворы идеальные, получается следующее выражение:

$$K_\gamma = 1$$

$$K_D = K_x = K_a$$

Изучая неидеальность твердых растворов, можно придти к необходимости калибровки пары минералов по экспериментальным данным или по тем породам, по которым известны температуры их образования.

$$\sum n_i \mu_i - \sum n_j \mu_j = 0 \quad n_i = 1$$

Стехиометрические коэффициенты уравнения равны 1.

$$\mu_b^{(M)} + \mu_c^{(N)} = \mu_b^{(N)} + \mu_c^{(M)}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Delta G^R = (\mu_b^{(N)} + \mu_c^{(M)}) - (\mu_b^{(M)} + \mu_c^{(N)}) = 0$$

$$\Delta G^R = (\mu_b^{(N)0} + RT \ln x_b^{(N)} + RT \ln \gamma_b^{(N)}) + (\mu_c^{(M)0} + RT \ln x_c^{(M)} + RT \ln \gamma_c^{(M)}) -$$

$$- (\mu_b^{(M)0} + RT \ln x_b^{(M)} + RT \ln \gamma_b^{(M)}) - (\mu_c^{(N)0} + RT \ln x_c^{(N)} + RT \ln \gamma_c^{(N)}) = 0$$

$$(\mu_b^{(N)0} + \mu_c^{(M)0} - \mu_b^{(M)0} - \mu_c^{(N)0}) + RT \ln \frac{x_b^{(N)} \times x_c^{(M)}}{x_b^{(M)} \times x_c^{(N)}} + RT \ln \frac{\gamma_b^{(N)} \times \gamma_c^{(M)}}{\gamma_b^{(M)} \times \gamma_c^{(N)}} = 0$$

Химический потенциал равен стандартному, когда активность равна единице для состояния чистого вещества.

$$\Delta G^E = RT \ln \frac{\gamma_b^N \times \gamma_s^M}{\gamma_b^{(M)} \times \gamma_c^{(N)}}$$

Рассматривается связь коэффициента разделения с термодинамическими величинами:

$$RT \ln K_D = -\Delta G_{T,P}^0 - \Delta G^E$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta G_{T,P}}{RT} - \frac{\Delta G^E}{RT}$$

$$K_D = \exp\left(\frac{-\Delta G_{T,P}^0 - \Delta G^E}{RT}\right)$$

$$\Delta G^E = 0$$

$$K_D = \exp\left(\frac{-\Delta G_{T,P}^0}{RT}\right) = f(T, P)$$

Выбор пар минералов для геотермометров и геобарометров

Коэффициенты должны быть разными при разных температурах, соответственно, константа должна зависеть от температуры. Для давления константа должна зависеть от давления. Зависимость константы реакции от температуры и давления определяется следующим образом:

$$-\Delta SdT + \Delta Vdp + RTd \ln K_D = 0$$

Получается изобарическая система, где $P = const$.

$$\frac{d \ln K_D}{dT} = \frac{\Delta S}{RT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Чтобы получился хороший геотермометр, должен быть довольно большой тепловой эффект реакции смещения. Всегда наблюдается большой энтропийный эффект смещения.

При изотермической системе $T = const$.

$$\frac{d \ln K_D}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Зависимость коэффициента распределения от давления будет определяться объемным эффектом обменной реакции. Таким образом, $|\Delta H|$ определяет абсолютную зависимость обменной реакции от температур, а $|\Delta V|$ определяет зависимость от давления. Объемные эффекты гораздо меньше, чем тепловые эффекты реакции. Любые пары минералов являются термометрами, но не все являются барометрами.

Исторические работы по минеральным геотермометром и геобарометром связаны с именем Леонид Львовича Перчука. Он развивал это направление и фактически является его основателем. Список геотермометров:

- 1) геотермометр Барта — $Ab \text{ } Ort - Ab$
- 2) распределение натрия и калия между нефелином и щелочным КППШ (Перчук)
— $Na, K \text{ } Ne - K - Na - \text{КППШ}$.
- 3) геотермометр Баддингтона — $Fe^{3+}, Al^{3+} \text{ } Mt - Ilm$
- 4) Fe^{2+}, Mg в системе амфибол-гранат
- 5) Fe^{2+}, Mg в системе $орх - срх$

6) Fe^{2+}, Mg в системе биотит-гранат

Геобарометр фактически только один. Минералы должны быть существенно разной плотности. Это распределение Fe^{2+}, Mg между ортопироксеном и гранатом. Этот геобарометр разработан Перчуком. Распределение компонентов в этой системе зависит не только от давления, но и от температуры.

$$K_D = \frac{\left(\frac{X_b}{X_c}\right)^M}{\left(\frac{X_b}{X_c}\right)^N} = K_x = f(T, P)$$

$$\frac{X_b}{X_c}^N = K_D \cdot \left(\frac{X_b}{X_c}\right)^M$$

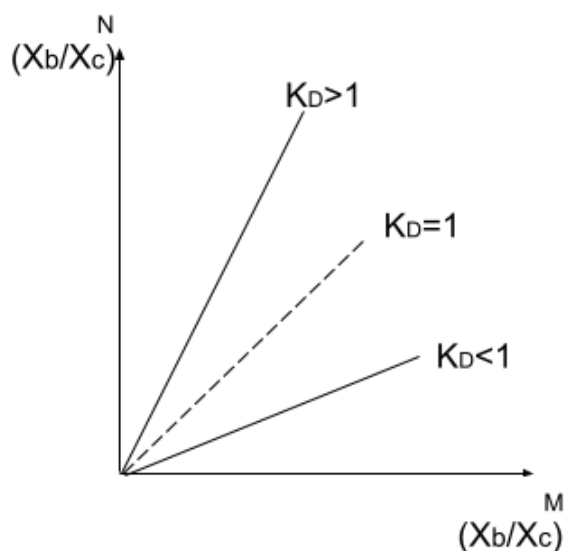


Рис. 16.1. Первый способ изображения

Для каждого набора температуры и давления получается свой луч. Фазовое соответствие означает, что если анализировать 2 минерала, то точки должны укладываться на этот луч, если 2 этих минерала образовались при определенных температуре и давлении. Такой способ пригоден только для изображения реакций первого порядка. Для реакций другого порядка применяется другой способ изображения состава. В этом случае можно изобразить мольную долю в одной и в другой фазе. Второй способ изображения состава — изображение распределения компонентов как мольную долю компонентов в фазе.

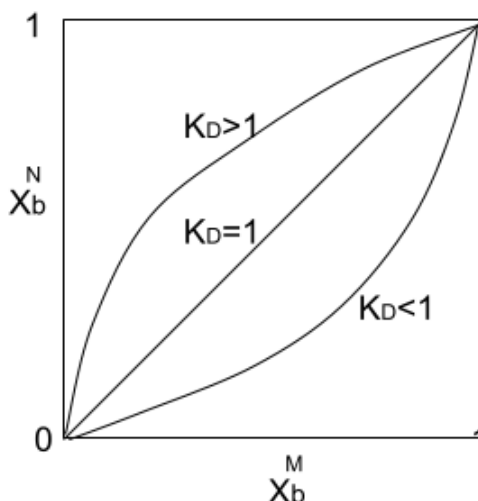


Рис. 16.2. Второй способ изображения

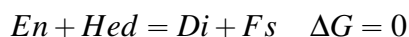
При $K_D = 1$ составы двух фаз совершенно идентичны. В реакции первого порядка K_D не зависит от состава твердого раствора, потому что в обменной реакции участвует эквивалентное количество вещества.

$$Fo + 2Fs = Fa + 2En$$

$$K_x = \frac{\left(\frac{X_{Fe}^{Opx}}{1 - X_{Fe}^{Opx}}\right)^2}{\left(\frac{X_{Fe}^{Ol}}{1 - X_{Fe}^{Ol}}\right)} \quad n_i = 2$$

Довольно часто возникают реакции не первого порядка и при других стехиометрических коэффициентах. Реакции второго порядка более сложные для интерпретации.

Пример 16.1. Распределение магния и железа между ортопироксеном и клинопироксеном. Это реакция первого порядка.



$$K_D = \frac{\left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}}\right)^{Opx}}{\left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}}\right)^{Cpx}} = e^{-\frac{\Delta G_{T,P}^0}{RT}} \times e^{-\frac{\Delta G^E}{RT}}$$

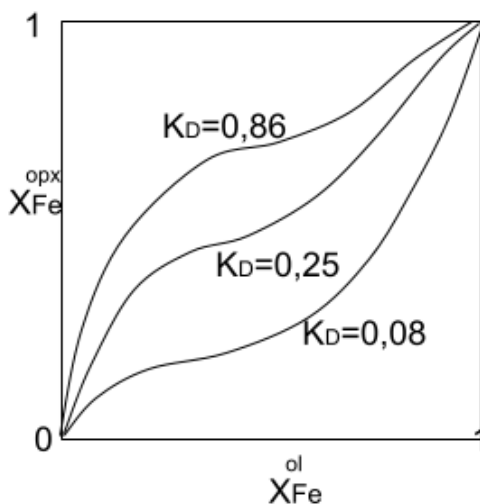


Рис. 16.3. Реакции не первого порядка

Довольно часто коэффициент распределения записывается через один компонент:

$$K_D = \frac{\left(\frac{X_{Fe}}{1-X_{Fe}}\right)^{орх}}{\left(\frac{X_{Fe}}{1-X_{Fe}}\right)^{срх}}$$

Необходимо калибровать данные геотермометра экспериментальными методами.

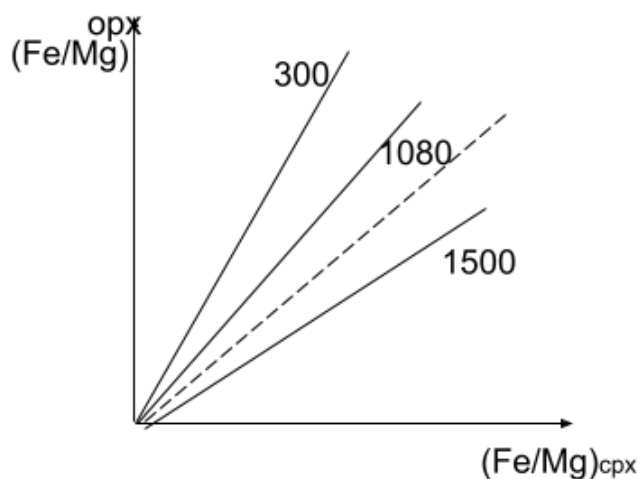


Рис. 16.4. Координаты

$$K_{D1300} = 0,82$$

$$K_{D1000} = 1,1$$

$$K_{D800} = 1,5$$

$$\ln K_D = \frac{A}{T} + B$$

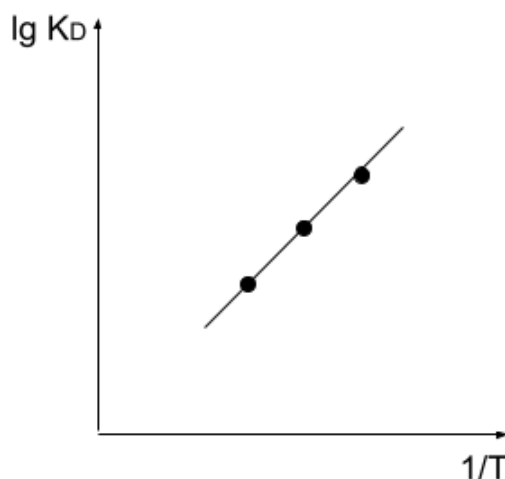
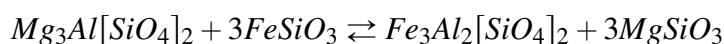


Рис. 16.5. Калибровка данных

Таким образом, можно использовать распределение этих двух компонентов для геотермометра.

Пример 16.2. Рассматривается геобарометр гранат-ортопироксен.

Распределение железа и магния между этими двумя фазами:

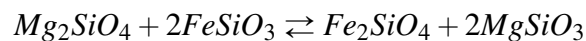


Реакция проходит как реакция первого порядка. Таким образом, коэффициент распределения записывается следующим образом:

$$K_D = \frac{\left(\frac{X_{Mg}}{1-X_{Mg}}\right)^{Grt}}{\left(\frac{X_{Mg}}{1-X_{Mg}}\right)^{Opx}} = f(T, P)$$

Таким образом, зная температуру, можно определить давление.

Распределение Fe^{2+} , M^{2+} между оливином и пироксеном:



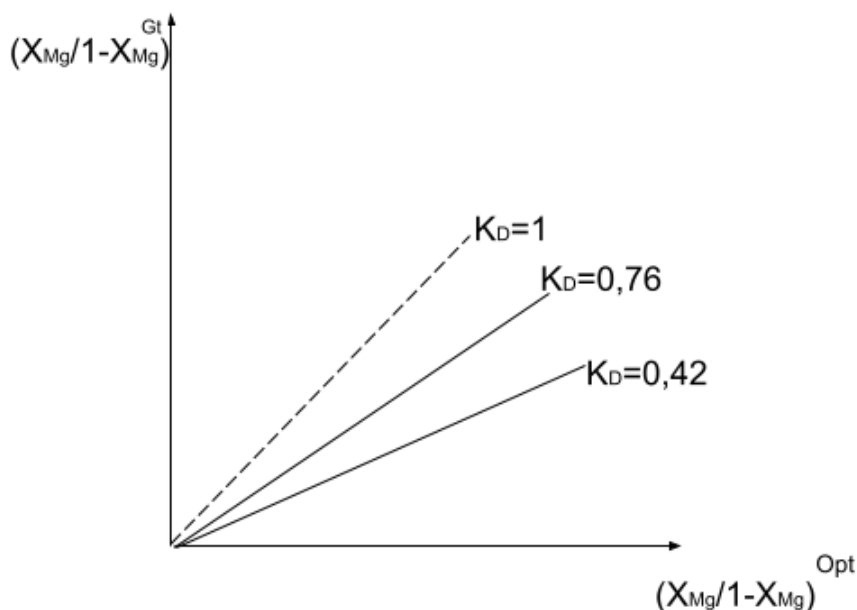


Рис. 16.6. Калибровка данных

$$K_x = \frac{(1 - X_{Fe})}{(1 - X_{Mg})} \cdot \frac{X_{Fe}^2}{X_{Mg}^2}$$

В этом случае невозможно построить линейную зависимость.

Не только температура и давления могут быть определены при помощи распределения компонентов между сосуществующими фазами, но и химические потенциалы вполне подвижных компонентов. Есть специальные минералы — скаполит, мариолит ($Na[AlSi_3O_8] \cdot 0,33NaCl$), меонит ($Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 0,33CaCO_3$).

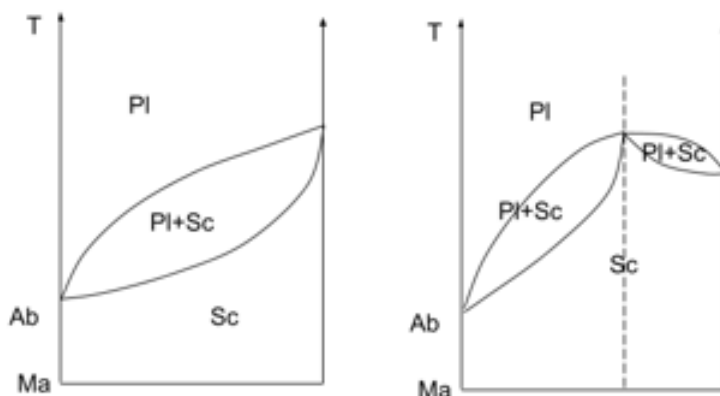
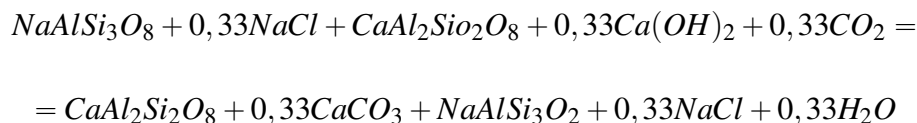


Рис. 16.7. Зависимость температуры

Зависимость от температуры распределения компонентов между плагиоклазом

и скаполитом будет строго одинаково. Для каждой температуры обнаруживается состав сосуществующих фаз. Соответствующая реакция:



$$K_a = \frac{a_{Me} \cdot a_{Ab}}{a_{Ma} \cdot a_{An}} \cdot \frac{a_{NaCl}^{0,33} \cdot a_{H_2O}^{0,33}}{a_{Ca(OH)_2}^{0,33} \cdot a_{CO_2}^{0,33}}$$

Главным является активность CO_2 . Это приводит к тому, что при разных активностях CO_2 диаграмма будет выглядеть разным образом.

$$K_x = K_D = \frac{\left(\frac{X_{Me}}{1-X_{Me}}\right)^{Sc}}{\left(\frac{X_{An}}{1-X_{An}}\right)^{Pl}} = K_a \cdot K_\gamma \cdot K_{a'} \cdot a_{CO_2}^{0,33}$$

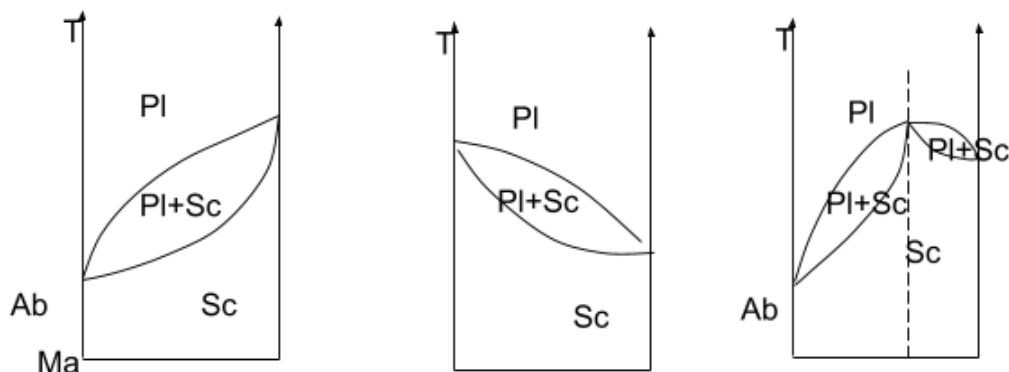


Рис. 16.8. Месторождения при разных $a_{CO_2}^{0,33}$

Таким образом, вполне подвижные компоненты могут менять характер распределения, если они входят в состав силикатов. Распределение компонентов между фазами определяет активность вполне подвижных компонентов.

Лекция 17. Термодинамика необратимых процессов

Второе начало термодинамики

В природе нет равновесных систем так как есть градиенты температуры и давления. Но есть подход локального или мозаичного равновесия, который описывает неравновесную систему. Большая неравновесная система может быть представлена в виде совокупности маленьких систем, где градиенты можно пренебречь и можно считать, что равновесия достигается.

Второе начало термодинамики вводит энтропию. Для обратимых процессов это равенство, а больше возникает при необратимых процессах.

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

При термодинамике необратимых процессов приращение энтропии больше, чем тепло:

$$\begin{aligned}dS &> \frac{\delta Q}{T} \\dS - \frac{\delta Q}{T} &\equiv \frac{\delta_i Q}{T} \\dS &= d_e S + d_i S \\ \delta_e Q &> 0 \\ \delta_i S &> 0\end{aligned}$$

Рассматривается изолированная система, где нет обмена теплом с окружающей средой.

$$dS = d_i S > 0$$

В состоянии равновесия:

$$\begin{aligned}dS &= 0 \\d^2 S &< 0 \\dS = d_e S &= \frac{\delta Q}{T}\end{aligned}$$

Необратимыми процессами могут быть: самопроизвольные процессы на пути к равновесию или вынужденные процессы, которые вынуждаются градиентами параметров. Таким образом, появляются время и скорости. Соответственно, изменение

энтропии во времени называется производством энтропии.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}$$

Производство для энтропии для избыточной энтропии в системе:

$$\theta = \frac{d_i S}{dt} > 0$$

Если посмотреть на соответствующие уравнения, то можно использовать некомпенсированное тепло и для расчета термодинамических потенциалов.

$$dU = \delta_e Q - \delta A + \sum_i \delta W_i$$
$$dU = T d_e S - p dV + \sum_a^k \mu_a dn_a$$

Если процесс не равновесен, то появляется некомпенсированное тепло:

$$dU = T d_e S - p dV + \sum_a^k \mu_a dn_a - \delta_i Q$$

Возникает следующая энергия:

$$d_i U = \delta_i Q = -T d_e S < 0$$

В этом случае получается уменьшение внутренней энергии. Равновесие достигается, когда внутренняя энергия минимальна. Соответственно, получается следующее выражение для некомпенсированной энтропии:

$$d_i S = -\frac{1}{T} d_i U > 0$$
$$d_i S = -\frac{1}{T} (\Delta T dS - \Delta P dV + \sum_a^k \Delta \mu_a dn_a)$$

Неравновесность этой системы определяется тем, что на систему приложен разные температуры, давления и разные химические потенциалы компонентов. Окружающая среда имеет некоторую конфигурацию. Следовательно, возникают потоки, проходящие через систему. Необходимо продифференцировать уравнение по времени dt и по объему dV :

$$dV = dx^3$$

Производная энтропии по времени и объему есть производство энтропии в некотором объеме.

$$\begin{aligned} Q_V &= \left(\frac{d_i S}{dt} \right)_V = -\frac{1}{T} \left(\frac{\Delta T}{dx} \cdot \frac{dQ}{dx^2 dt} - \frac{\Delta P dV}{dx dx^2 dt} + \sum_a^k \frac{\Delta \mu_a}{dx} \frac{dn_a}{dx^2 dt} \right) = \\ &= -\frac{\Delta T}{T^2 dx} \cdot \frac{dQ}{dx^2 dx} + \frac{\Delta P}{T dx} \cdot \frac{dV}{dx^2 dt} - \sum_a^k \frac{\Delta \mu}{T dx} \cdot \frac{dn_a}{dx^2 dt} = \\ &= -\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \frac{dQ}{dx^2 dt} + \left(\frac{\nabla P}{T} \right) \frac{dV}{dx^2 dt} - \sum_a^k \left(\frac{\nabla \mu_a}{T} \right) \frac{dn_a}{dx^2 dt} \end{aligned}$$

Таким образом получаются тепловой поток, поток, связанный с переносом вещества, и поток, связанный с переносом вещества, но без переноса массы, только за счет изменения количества соответствующего компонента, что называется диффузионный поток. Таким образом, получается, что для потока есть соответствующая действующая сила. Поток, связанный с переносом тепла, происходит, потому что есть градиент температуры.

Рассматривается изотермическая система для потенциала Гельмгольца.

$$F = f(T, V, n_{a...k})$$

Производство энтропии для этой системы:

$$\theta_V^F = \left(\frac{\nabla P}{T} \right) \frac{dV}{dx^2 dt} - \sum_a^k \left(\frac{\nabla \mu_a}{T} \right) \frac{dn_a}{dx^2 dt}$$

Производство энергии для изобара-изотермической системы:

$$\begin{aligned} G &= f(T, P, n_{a...k}) \\ \theta_V^G &= -\sum_a^k \left(\frac{\nabla \mu_a}{T} \right) \frac{dn_a}{dx^2 dt} \end{aligned}$$

Для всякой системы производство энтропии представляет собой некоторую действующую силу, умноженная на поток.

$$\begin{aligned} \theta_V &= \sum_j J_j \cdot X_j \\ J_j &\equiv \frac{dQ}{dx^2 dt} \equiv \frac{dV}{dx^2 dt} \equiv \frac{dn_i}{dx^2 dt} \\ X_j &\equiv \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \equiv \frac{\nabla P}{T} \equiv \frac{\nabla \mu_i}{T} \end{aligned}$$

J_j — поток. X_j — действующая сила.

Принципы Онзагера

Первый принцип Онзагера — принцип линейности. Принцип линейности заключается в том, что потоки и действующие силы связаны между собой линейными коэффициентами. Тепловой поток определяется коэффициентом теплопроводности (закон Фурье):

$$W = -\lambda \nabla T$$

Закон Фика для диффузионного потока:

$$J_i = -D_i \nabla C_i$$

Обобщая эти законы, можно получить выражение закона линейных соотношений Онзагера:

$$J_j = L_j X_j$$

J_j — поток. L_j — линейный коэффициент. X_j — действующая сила. Линейные коэффициенты — кинетические коэффициенты Онзагера. Таким закономерности работают лишь слишком близко к равновесию.

Если в системе несколько потоков, то можно увидеть, что потоки между собой взаимодействуют. Рассматриваются принципы таких систем. Пусть есть система, на которую приложен градиент температуры. Происходит перенос тепла. Если в системе есть раствор, то образуется градиент химического потенциала, что приводит к диффузии. Из-за наложенной силы возникает градиент концентрации.

$$T_1 > T_2$$

Если рассмотреть систему, в которой есть градиент концентрации, то поток вызовет изменение температуры. Таким образом, наложенный диффузионный поток создает градиент в системе. Поток в общем виде для всей системы, когда работают несколько наложенных сил, будет представлять из себя сумму потоков, которую можно разделить на потоки, которые создаются главными силами, и сопряженные с ними потоки, которые создаются перекрестными силами.

Таким образом, поток компонента выглядит следующим образом:

$$J_a = L_a^{\nabla T} \cdot X_a^{\nabla T} + L_a^{\nabla \mu} X_a^{\nabla \mu} = L_a^{\nabla T} \left(\nabla \frac{1}{T} \right) - L_a^{\nabla \mu} \left(\frac{\nabla \mu}{T} \right)$$

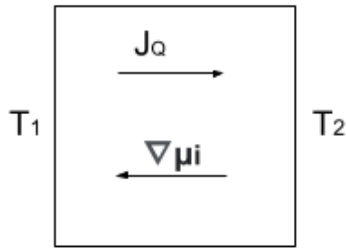


Рис. 17.1. Система с градиентом температуры

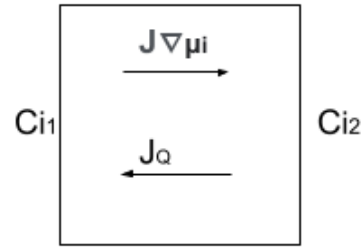


Рис. 17.2. Система с градиентом концентрации

Таким образом, получается возможность рассчитывать все потоки в системе. Если на систему воздействуют множество разнообразных сил, то некоторый поток записывается следующим образом:

$$J_j = \sum_k L_{jk} \cdot X_k$$

Производство энтропии для такой системы:

$$Q_V = \sum_j J_j X_K \geq 0$$

Следовательно, можно получить основное уравнение необратимой термодинамики:

$$Q_V = \sum_j \sum_k L_{jk} \cdot X_k \cdot X_j \geq 0$$

Все потоки представляют собой следующее выражение:

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{13} \cdot X_3 + \dots + L_{1k} \cdot X_k$$

$$J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2 + L_{23} \cdot X_3 + \dots + L_{2k} \cdot X_k$$

$$J_k = L_{k1} \cdot X_1 + L_{k2} \cdot X_2 + L_{k3} \cdot X_3 + \dots + L_{kk} \cdot X_k$$

Потоки бывают двух типов: связанные с главными действующими силами и связанные с перекрестными силами. Линейные коэффициенты образуют квадратную матрицу:

$$\begin{matrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1k} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \dots & L_{2k} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & \dots & L_{3k} \\ L_{k1} & L_{k2} & L_{k3} & \dots & L_{kk} \end{matrix}$$

Линейные коэффициенты, связанные с главными действующими силами находятся на диагонали, где совпадают силы и потоки. Принцип взаимности Онзагера позволяет предсказать половину этих коэффициентов. Линейный коэффициент для первого потока, связанный со второй силой равен линейному коэффициенту для второго потока, связанного с первой силой.

$$L_{ij} = L_{ji}$$

В результате необходимо знать только половину этих коэффициентов. Матрица кинетических коэффициентов симметрична. Влияние перекрестных сил на вынужденные потоки сходно. Имеет место симметрия во взаимодействии разных процессов.

$$\left(\frac{\partial J_j}{\partial X_k}\right)_{X_j} = L_{j,k} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_j}\right)_{X_k} = L_{k,j}$$

Закон линейности Онзагера в дифференциальной форме:

$$\left(\frac{\partial J_j}{\partial X_k}\right)_{X_j} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_j}\right)_{X_k}$$

$$J_Q = L_Q^{\nabla T} \left(\nabla \frac{1}{T}\right) + L_Q^{\nabla \mu} \left(-\frac{\nabla \mu}{T}\right)$$

$$J_i = L_i^{\nabla T} \left(\nabla \frac{1}{T}\right) + L_i^{\nabla \mu} \left(-\frac{\nabla \mu}{T}\right)$$

$$L_i^{\nabla T} = L_Q^{\nabla \mu}$$

Стационарное состояние систем

неравновесная система или система близкая к равновесию приходит в стационарное состояние. Стационарное состояние — неравновесное состояние, при котором интенсивные параметры системы не меняются во времени. Наложённые силы (разница температур и разница химических потенциал) вызывают стационарное состояние. Первоначальные температуры начнут меняться.

Это приводит к тому, что основные потоки, вызванные наложенными силами, остаются, а перекрестные потоки взаимно друг друга компенсируют. Главное свойство стационарного заключается в том, что перекрестные вынужденные потоки равны 0.

$$J_{jk} = 0$$

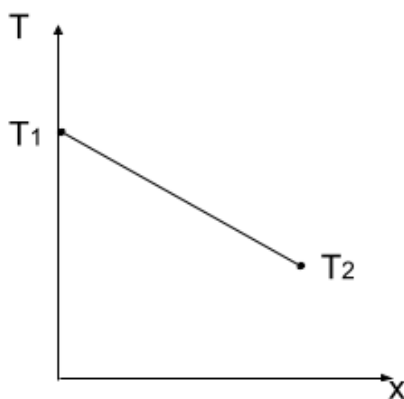


Рис. 17.3. Изменение температуры

Производство энтропии представляет собой следующее выражение:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}$$

$$\frac{dS}{dt} = 0$$

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt}$$

В неравновесных системах в стационарном состоянии возникают некоторые отрицательные энтропии. В этом случае она равна некомпенсированному теплу. Если энтропия понижается, то в системе образуется упорядоченность (уменьшается беспорядочность распределения атомов). Это приводит к тому, что в системе образуются структуры.

$$\frac{d_i S}{dt} > -\frac{d_e S}{dt}$$

Теорема Пригожина гласит о том, что производство энтропии в стационарном состоянии минимально.

$$\frac{d\theta}{dt} < 0$$

При подходе к стационарному состоянию происходит уменьшение производства энтропии.

$$\theta_V = J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 > 0$$

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

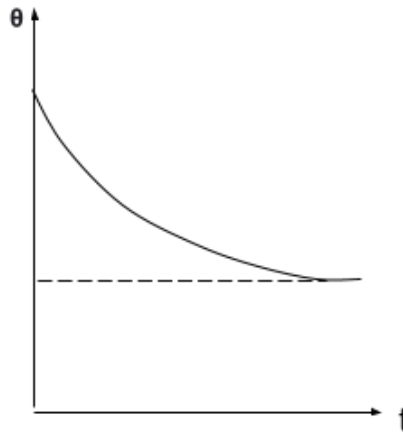


Рис. 17.4. Теорема Пригожина

$$L_{21} = L_{12}$$

$$\begin{aligned}\theta_V &= (L_{11}X_1 + L_{12}X_2)X_1 + (L_{21}X_1 + L_{22}X_2)X_2 = L_{11}X_1^2 + L_{12}X_1X_2 + L_{21}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 = \\ &= L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0 \\ \left(\frac{\partial\theta}{\partial X_2}\right)_{X_1} &= 2L_{21}X_1 + 2L_{12}X_2 = 2(L_{21}X_1 + L_{12}X_2) = 0 \\ \frac{\partial\theta}{\partial X_2} &= 2L_{22} > 0 \quad \theta = \min\end{aligned}$$



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ