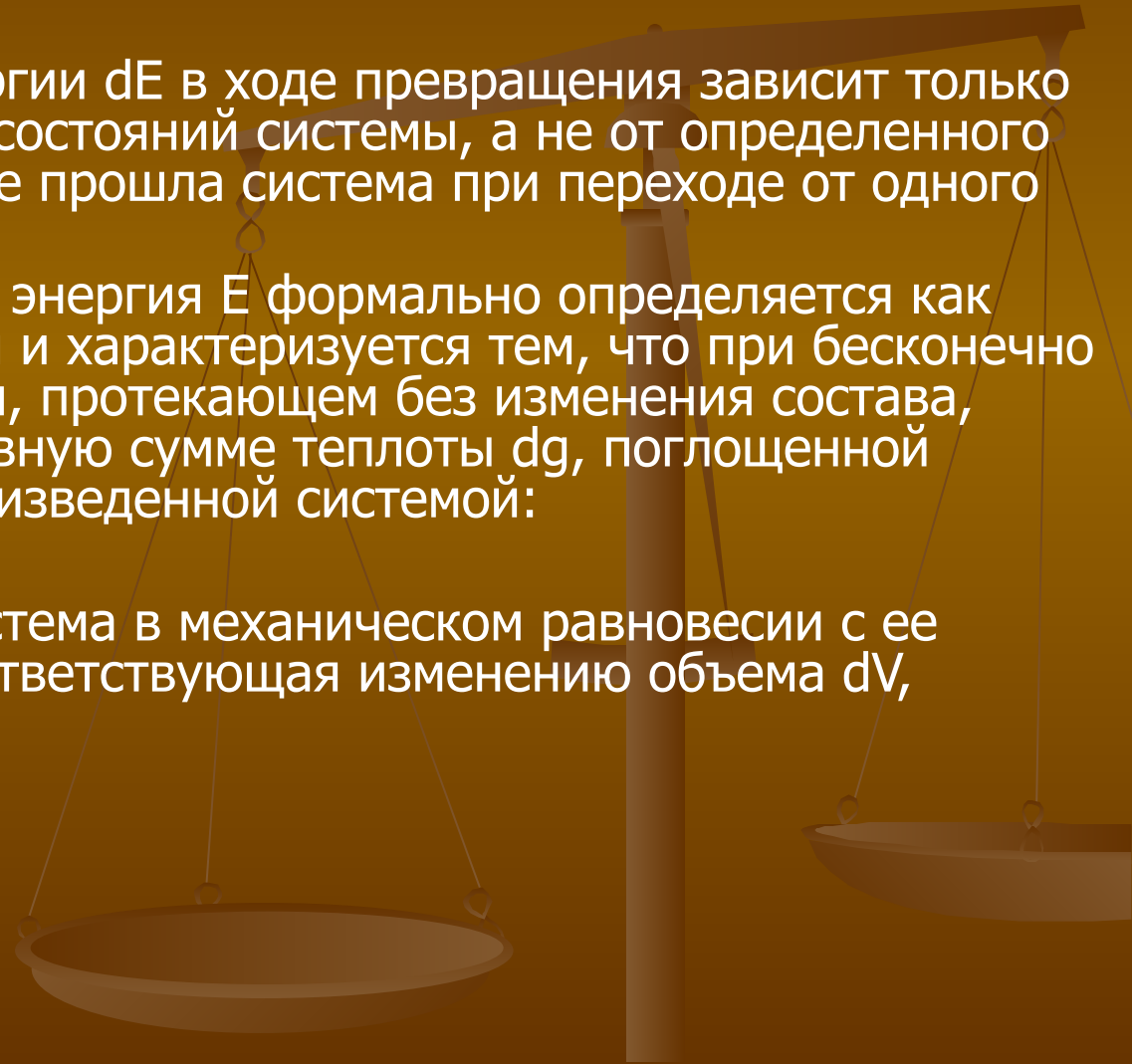


Основные законы термодинамики в осадочном процессе



Внутренняя энергия

- Согласно первому закону термодинамики, все системы, находящиеся в одном и том же состоянии, имеют одну и ту же внутреннюю энергию, независимо от способа, которым система была приведена в это состояние.
- Изменение внутренней энергии dE в ходе превращения зависит только от начального и конечного состояний системы, а не от определенного превращения, через которое прошла система при переходе от одного состояния к другому.
- Следовательно, внутренняя энергия E формально определяется как функция состояния системы и характеризуется тем, что при бесконечно малом изменении состояния, протекающем без изменения состава, возрастает на величину, равную сумме теплоты dq , поглощенной системой, и работы dw , произведенной системой:
 $dE = dq + dw$
- Если же при давлении P система в механическом равновесии с ее окружением, то работа, соответствующая изменению объема dV , равняется $dw = -PdV$.
- Таким образом, $dE = dq - PdV$.



Обратимые процессы

- Реакция протекает обратимо, когда система находится в таком равновесии, что бесконечно малое изменение условий вызывает реакцию, протекающую в обратном направлении.
- Если лед плавится при 0 °С и атмосферном давлении, то эта реакция обратима, поскольку бесконечно малое падение температуры будет вызывать замерзание воды; та же реакция, протекающая при 10 °С, необратима, потому, что весьма малое падение температуры не повлечет за собой замерзания воды.
- Реакция $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ обратима при 270 °С, когда давление CO_2 равно 1 бар, потому что любое малое увеличение или уменьшение давления CO_2 заставит течь реакцию справа налево или слева направо соответственно.
- Шарик, катящийся по плоской поверхности, будет перемещаться обратимо, в соответствии с этим определением, если любое бесконечно малое изменение наклона заставит его катиться в противоположном направлении. Это верно только в том случае, когда с самого начала наклон поверхности бесконечно мал, причем скорость шарика также очень мала.
- Следовательно, реакция обратима только тогда, когда условия бесконечно мало отличаются от равновесных условий и скорость обратимой реакции также бесконечно мала.
- Все реакции, идущие с конечной скоростью, необратимы и происходят только тогда, когда система находится в далеко неравновесном состоянии.

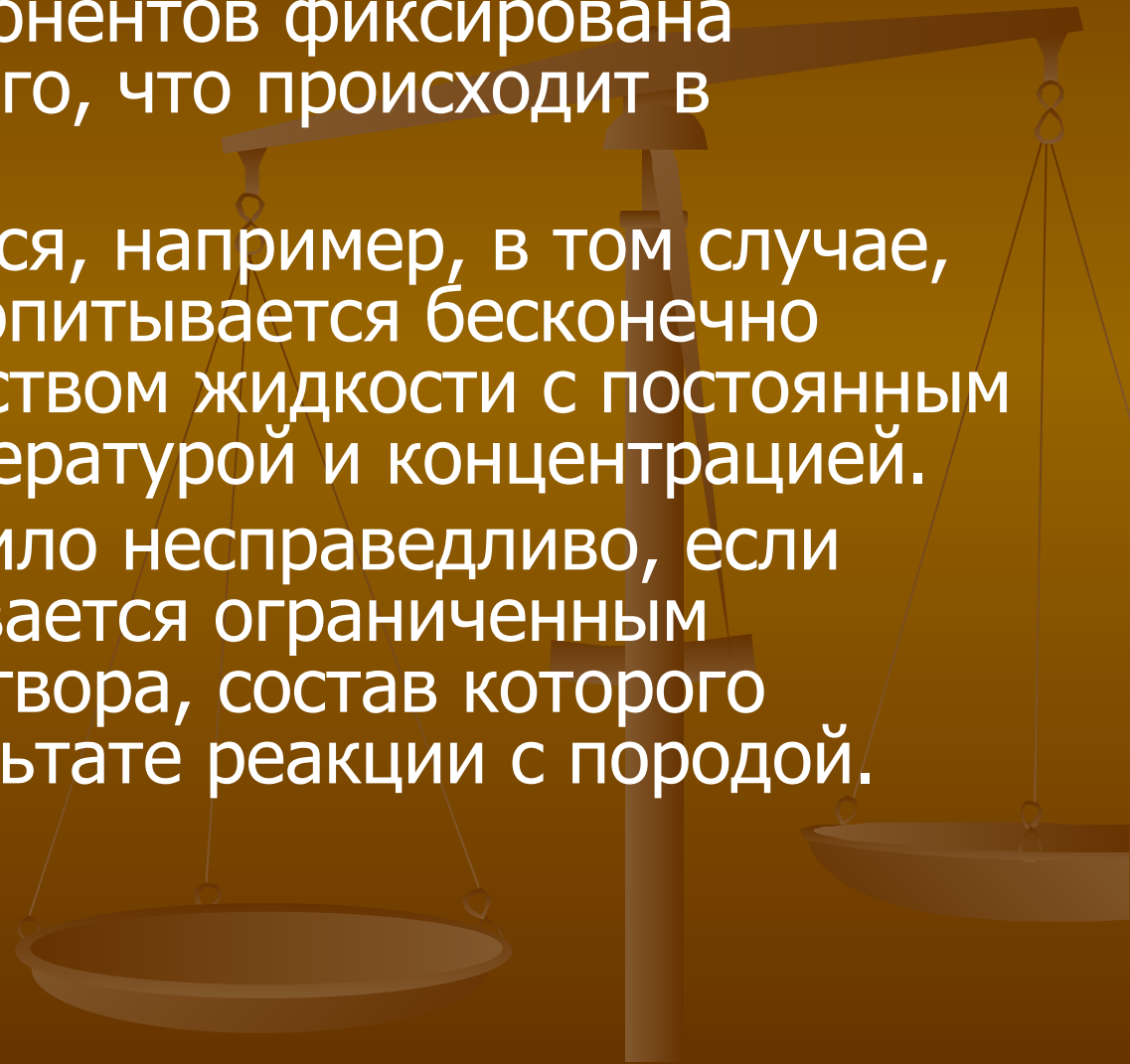
Энтропия

- Понятие энтропии основано на резком различии между обратимым и необратимым процессами.
- Энтропия определяется двумя ее наиболее важными свойствами, а именно:
 - 1) в любом обратимом процессе изменение энтропии системы измеряется частным от деления теплоты, полученной системой, на ее абсолютную температуру;
 - 2) во всяком самопроизвольном необратимом процессе изменение энтропии больше этой величины.
- Вторым закон термодинамики утверждает, что энтропия S , подобно внутренней энергии, есть функция состояния системы и не зависит от способа, которым система приведена в данное состояние; для любого изменения, в течение которого поглощается теплота.
- $dS > dq/T$ для самопроизвольного необратимого процесса, $dS = dq/T$ для обратимого процесса.
- Таким образом, получается: $dE = TdS - PdV$.
- Для термически изолированной системы $dq = 0$; следовательно, $dS > 0$ для необратимого процесса, то есть для реального процесса, процесса с конечной скоростью.
- Так как Вселенная представляет собой замкнутую систему, то ее энтропия должна непрерывно возрастать. Этот вывод часто используется для выражения второго закона термодинамики. Точно так же, как давление влияет на химические реакции благодаря изменениям объема, сопровождающим реакции, температура действует на химические реакции через изменения энтропии, связанные с этими реакциями. Энтропия чистого вещества представляет собой положительную величину.
- Система обладает энергией, если она:
 - 1) способна производить механическую или электрическую работу,
 - 2) способна излучать,
 - 3) содержит некоторое количество теплоты.
- Таким образом, возможность осуществлять реакции зависит:
 - 1) от изменения энтропии;
 - 2) от притока или расхода тепла, участвующего в первом процессе,
 - 3) от величины работы, которая должна быть совершена над системой или самой системой.
- Неравновесные процессы в изолированной системе сопровождаются ростом энтропии.
- Они приближают систему к состоянию равновесия, в котором энтропия максимальна.
- **Принцип Больцмана** - Энтропию можно рассматривать, как меру вероятности пребывания системы в данном состоянии.

Правило фаз

- С помощью правила фаз мы устанавливаем, какие данные необходимо знать относительно некоторой системы для того, чтобы предсказать все ее другие свойства и характеристики.
- Число переменных, требующихся для полного определения закрытой системы, равно числу переменных, требующихся для определения ее интенсивных свойств, плюс число фаз (теорема Дюгема).
- **Значение теоремы Дюгема заключается в следующем: если какая-нибудь геологическая система (некоторый участок горной породы или магмы) может рассматриваться как закрытая, то есть если между ней и окружающими ее веществами не происходит обмена материей, то состояние такой системы при известных исходных массах ее компонентов можно определить в любой момент времени по величине только двух переменных, например температуры и объема или масс любых двух фаз и т.д.**
- Следовательно, если массы горных пород находятся в условиях изменчивых температур и давлений, то либо состав, либо относительные массы различных фаз должны изменяться в зависимости от изменений давления и температуры и независимо от числа компонентов и числа фаз.
- Если ни состав, ни суммарный объем, ни масса каждой фазы не изменяются с изменением давления и температуры, то можно с уверенностью сказать, что система не находится или не была в равновесии, или что это открытая система, то есть что вещество вносится или выносится из нее.

- Общее значение минералогического правила фаз Коржинского для геологических процессов заключается в том, что активность подвижных компонентов фиксирована независимо от того, что происходит в системе.
- Это оправдывается, например, в том случае, когда порода пропитывается бесконечно большим количеством жидкости с постоянным давлением, температурой и концентрацией.
- Однако это правило несправедливо, если порода пропитывается ограниченным количеством раствора, состав которого меняется в результате реакции с породой.



Устойчивость

- Необходимо рассмотреть условия, требующиеся для нарушения равновесия, то есть условия устойчивости.
- Система определяется как устойчивая, если любое изменение или нарушение ее химического состава исчезает самопроизвольно с течением времени.
- Система, в которой нарушение стремится к увеличению, называется неустойчивой.
- Система называется метастабильной, если в ней увеличиваются только некоторые нарушения конечного размера.
- Метастабильная фаза устойчива по отношению ко всем «смежным» фазам, то есть ко всем фазам, которые по своим свойствам отличаются только бесконечно мало от первоначальной, но она неустойчива по отношению по крайней мере к одной фазе со свойствами, отличающимися на конечные величины от ее свойств.
- «Устойчивая» фаза устойчива по отношению ко всем фазам, смежным или не смежным; неустойчивая фаза не устойчива даже относительно смежных фаз.
- Местные и временные колебания свойств в малых участках однородной фазы относительно некоторой средней величины для фазы в целом называется флуктуацией (колебания давления газа в разных участках занимаемого им объема).
- Величина флуктуаций обычно мала.
- Именно наличием флуктуаций и отличается метастабильная фаза от неустойчивой.
- Существенная разница между метастабильными и неустойчивыми состояниями заключается в том, что в последних - бесконечно малые флуктуации могут привести к образованию малой порции фазы с меньшей свободной энергией, которая вследствие этого будет иметь тенденцию увеличиваться.
- В метастабильном же состоянии, которое может сохраняться в течение длительного времени, для получения такого же результата требуются значительно большие флуктуации

Принцип Ле шателье (теорема торможения)

- Рассмотрим процессы, которые происходят при изменении физических условий (например, температуры и давления).
- Основное здесь состоит в том, что температурный эффект реакции стремится компенсировать температурное изменение, которое ее вызвало.
- Точно так же, если давление повысится сверх его равновесного значения, то начнется реакция, которая приведет к уменьшению объема системы.
- Если эта реакция идет при постоянном объеме, то тем самым давление в системе будет изменяться в направлении, противоположном тому изменению давления, которое ее вызвало, то есть здесь будет иметь место снижение давления.
- В этом суть принципа Лешателье.

Механизм реакций

- Любой процесс на поверхности раздела двух сред должен зависеть от:
 - 1) скорости, с которой идет реакция и
 - 2) скорости привноса реагентов и скорости выноса продуктов реакции на этой поверхности раздела.
- Кристалл не может раствориться до тех пор, пока его частицы, освобожденные из решетки, не вынесутся в раствор.
- Кроме того, всегда возникает вопрос о теплопроводности, так как твердое тело не может плавиться быстрее, чем оно получает необходимое для этого количество тепла.
- Аналогично газ не может конденсироваться с заметной скоростью, если нет быстрого отвода теплоты его конденсации.
- Ясно, что общая скорость процесса, проходящего в несколько стадий, будет определяться скоростью наиболее медленных стадий.
- Несомненно, что фактором, определяющим скорость многих процессов, имеющих большое значение в геологии, служит скорость диффузии реагентов и продуктов реакции в различных участвующих в этих процессах фазах.

Диффузия

- Диффузия представляет собой самопроизвольный процесс, который стремится поддерживать постоянную концентрацию во всем объеме однородной фазы.
- Химический потенциал любого компонента в однородной фазе при постоянных температуре и давлении возрастает с увеличением его концентрации.
- Вещество стремится самопроизвольно понижать свой потенциал, следовательно, каждый компонент будет стремиться мигрировать из участков высокой концентрации к участкам низкой концентрации, и равновесии внутри фазы может быть достигнуто только тогда, когда концентрация каждого компонента будет одинакова по всей этой фазе.
- Коэффициент диффузии в твердых телах обычно представляет собой очень малую величину порядка от 10^{-5} до 10^{-20} см²/сек. Коэффициент диффузии серебра в золоте при 100 °С имеет порядок 10^{-20} , так что в течение всего геологического времени (5×10^9 лет) среднее расстояние, на которое проникнет серебро в золото, будет меньше 1 мм.
- Так как скорость диффузии зависит от сопротивления трения, испытываемого движущимися частицами, то следует ожидать, что существует некоторая зависимость между коэффициентом диффузии в растворе и вязкостью раствора.
- Эта зависимость известна под названием закона Стокса, показывающего, что коэффициенты диффузии должны уменьшаться с возрастанием вязкости раствора.
- Жидкости с большой вязкостью в точке плавления будут кристаллизоваться медленнее, чем менее вязкие жидкости.
- Этим обстоятельством объясняется образование стекла: кристаллизация протекает весьма медленно вследствие того, что частицы поступают на грани растущего кристалла с очень малой скоростью.
- Для жидкостей с низкой вязкостью наличие турбулентного движения способствует смешиванию.
- Этим и объясняется, почему перемешивание иногда оказывается эффективным способом повышения скорости реакций в растворах.

ОСМОС

- От греческого *osmos* – толчок, давление.
- Это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), отделяющую раствор от чистого растворителя или раствора с меньшей концентрацией.
- Осмос обусловлен стремление системы к термодинамическому равновесию и выравниванию концентраций раствора по обе стороны мембраны.
- Характеризуется осмотическим давлением.
- Оно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить осмос.
- Играет важную роль в биохимических процессах и процессах миграции растворов в земной коре.

Скорость образования новых фаз

- Скорость кристаллизации зависит не только от скорости, с которой молекулы, ионы и атомы проникают к граням растущего кристалла, но также в первую очередь от скорости образования ядер или зародышей кристаллов.
- Основной причиной возникновения зародышей новой фазы в некоторой однородной фазе является наличие флуктуаций, то есть местных временных отклонений от нормального состояния.
- Если исходная фаза устойчива, эти временные отклонения самопроизвольно исчезают в течение очень короткого времени, но если фаза неустойчива, они могут расти, образуя зародыши новой фазы. Если исходная фаза метастабильна, то расти будут только флуктуации исходной величины. Эти большие флуктуации очень редки, частота их появления уменьшается экспоненциально по мере возрастания их величины.
- Новая фаза никогда не образуется при таких же точно температуре и давлении, при которых она находится в равновесии с родоначальной фазой. Всегда должен наблюдаться некоторый переход (опускание) в область метастабильности или неустойчивости родоначальной фазы.
- Причина заключается в том, что вероятность подобного превращения равно нулю в точке равновесия, согласно определению понятия равновесия.

Температурный коэффициент скорости реакции

- Скорости реакций возрастают экспоненциально с повышением температуры; влияние давления на них сравнительно невелико.
- Скорости реакций также зависят от некоторой энергии «активации» тел или от «высоты некоторых потенциальных барьеров».
- Чем выше барьер, тем ниже скорость.
- Эту скорость можно выразить уравнением $k = Ae^{-E/RT}$, где E – энергия активации, то есть энергия (на моль), которую должна приобрести частица, прежде чем она вступит в реакцию.
- Величина $e^{-E/RT}$ представляет собой долю всех частиц, обладающих этой энергией в определенный момент времени, а величина A – это фактор частоты, определяющий число частиц, вступающих в реакцию в единицу времени.
- Одни и те же реакции должны протекать быстрее (при постоянстве всех прочих факторов), когда они идут в направлении, для которого энтропия активации имеет наибольшее значение.
- Это направление обычно совпадает с направлением, в котором возрастает энтропия самой системы: испарение, поэтому должно идти скорее, чем конденсация, плавление – скорее, чем кристаллизация.