

Объем кристаллических веществ

Уравнение для энергии Гиббса

$$G = H_0 - TS_0 + \int_{T_0}^T C_P dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT$$

приведенной к одному молю вещества, описывает **химический потенциал компонента i** в чистой фазе j при давлении p_0 и температуре T , отличной от стандартной. Обозначим это значение молярной свободной энергии Гиббса через $G_i(T, p_0)$. Для расчета молярной свободной энергии Гиббса (или химического потенциала) этого компонента при давлении p , отличном от p_0 , $G_i(T, p)$, используется формула

$$G_i(T, p) = G_i(T, p_0) + \int_{p_0}^p V_i dp$$

где V_i – молярный объем компонента, который является функцией p и T .

Термодинамическим определением объема является уравнение (24), которое гласит, что **объем – это частная производная свободной энергии Гиббса по давлению при постоянной температуре.**

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Отсюда следует, что **объем имеет термодинамическую размерность – Дж/бар (кал/бар).**

$$1 \text{ Дж/бар} = 0.101325 \text{ см}^3$$

Для изменения объема газа на 1 л (1000 см³) газа необходима работа 101.325 Дж

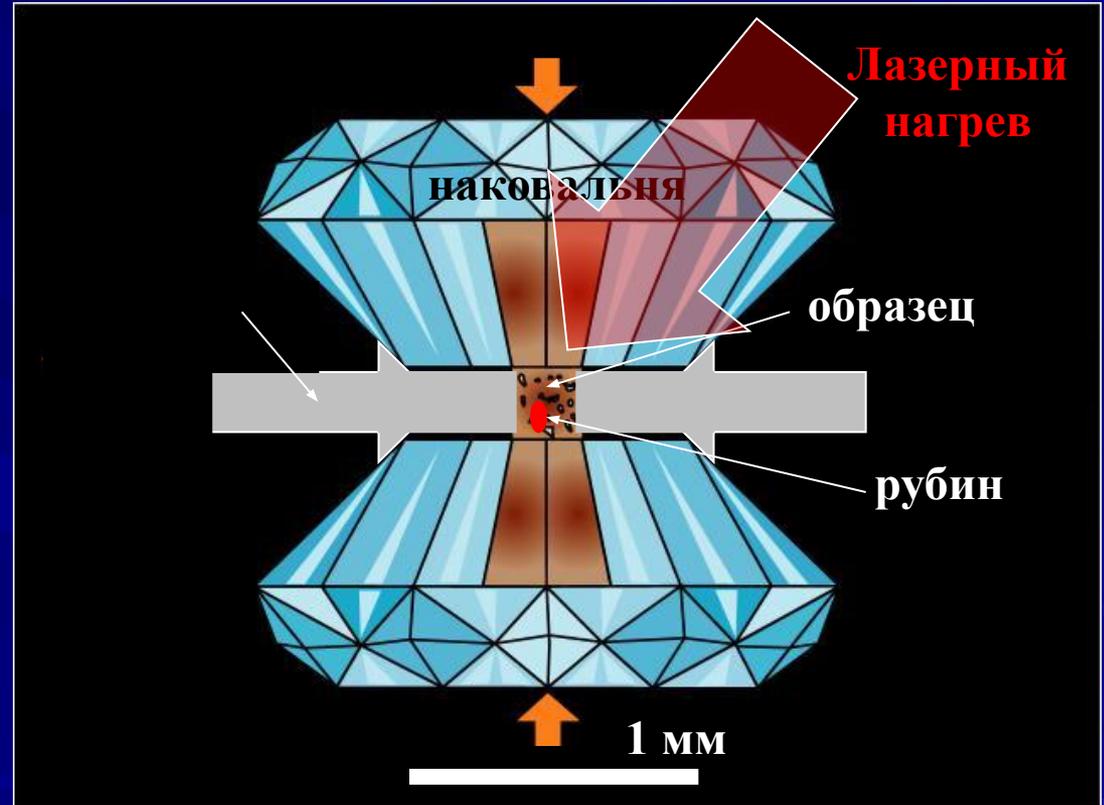
Для кристаллических веществ в широком интервале давлений можно принять, что их объем не зависит от давления. Тогда интеграл будет равен

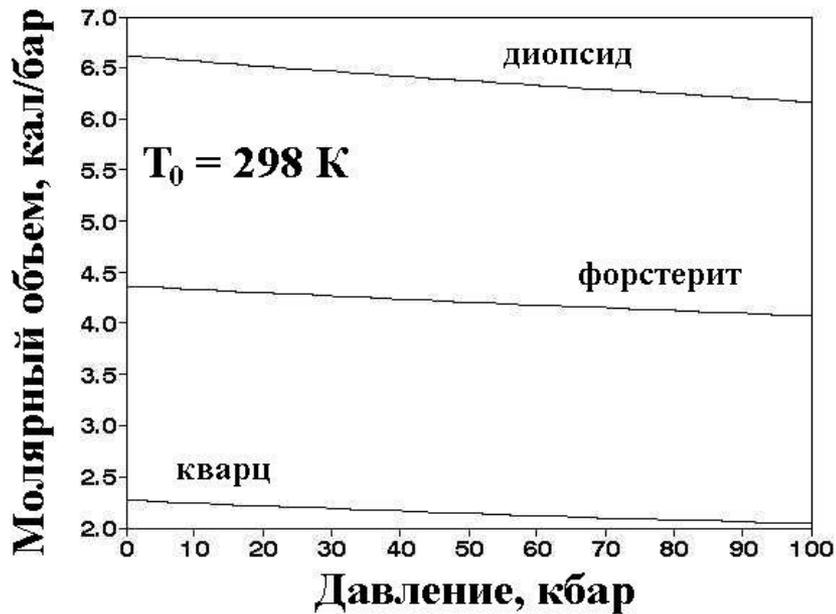
$$\int_{p_0}^p V_i dp = V_0 (p - p_0)$$

где V_0 – объем кристаллического вещества при давлении p_0 .

Зависимость молярного объема кристаллических веществ от давления

Алмазные наковальни





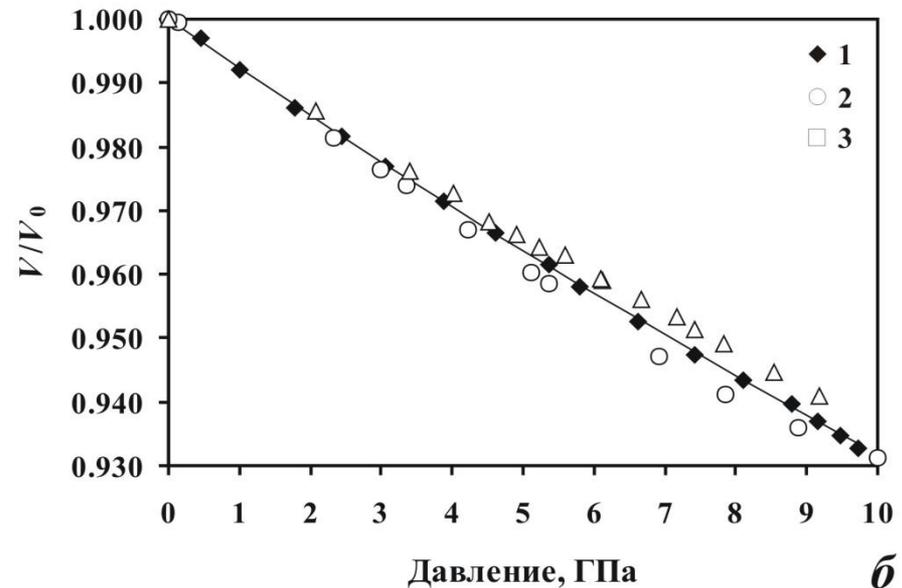
$$\beta = \frac{1}{K_T} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$K_T \sim 100 \text{ ГПа}$$

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P - C_V = V_0 \alpha^2 T K_T$$

$$\gamma = \frac{3\alpha K_T}{C_V} \quad \text{Параметр Грюнайзена}$$



Berman & Brown (1985)

$$V_{PT} = V_0[(1 + v_1(T - 298) + v_2(T - 298)^2 + v_3(p - 1) + v_4(p - 1)^2)]$$

Holland & Powell (1990)

$$V_{PT} = V_0[(1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2)]$$

Holland & Powell (1998)

$$V_{PT} = V_{1,T} \left[1 - \frac{4P}{K_T + 4P} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (\text{уравнение Берча-Мурнагана})$$

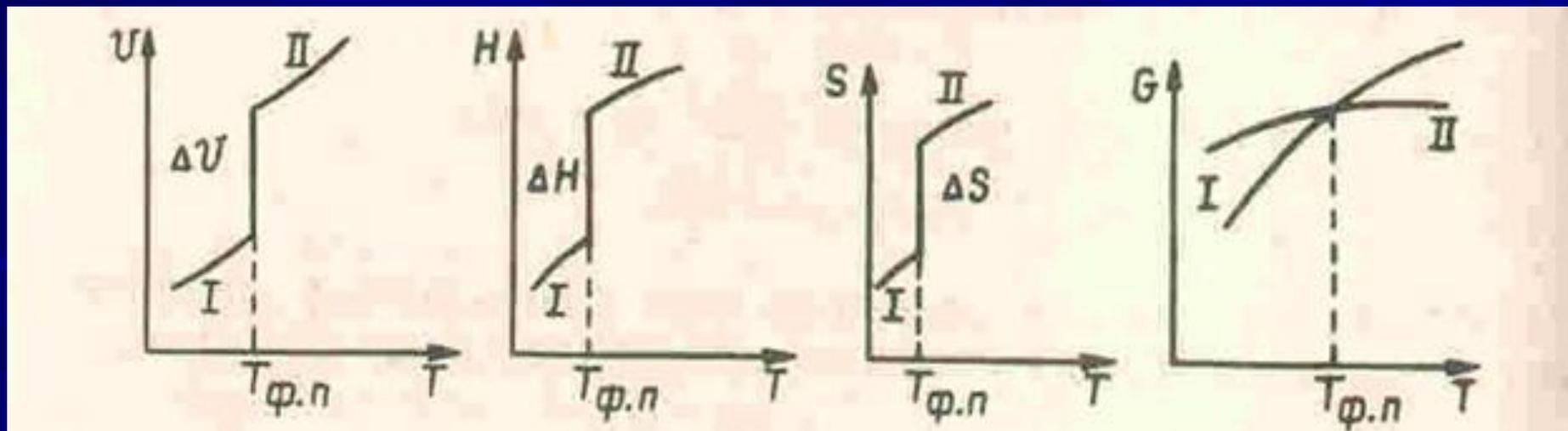
где $V_{1,T} = V_0[(1 + a^0(T - 298) - 20a^0(\sqrt{T} - \sqrt{298}))]$

$$K_T = K_{298}(1 - 1.5 \times 10^{-4}(T - 298))$$

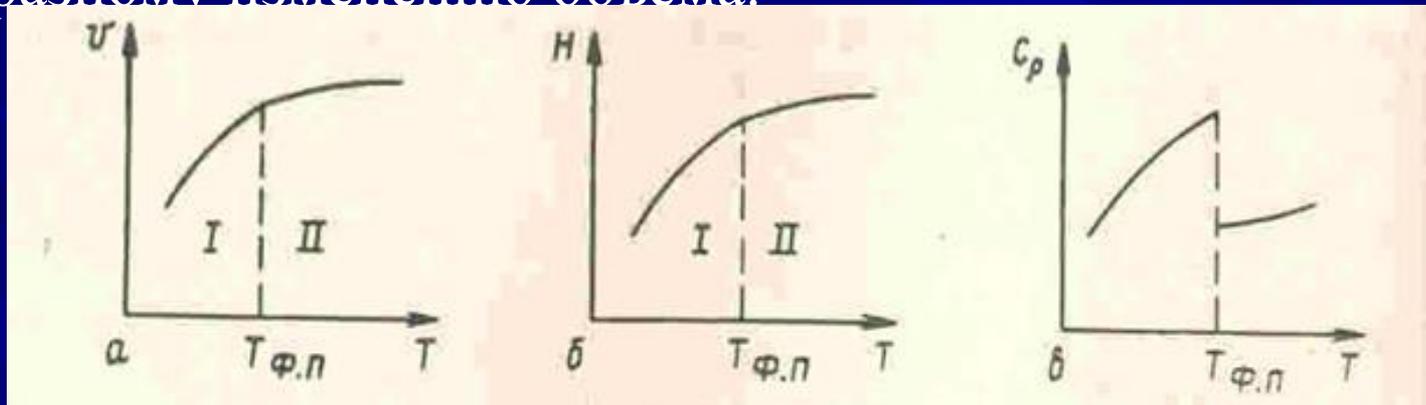
V_0 – объем при стандартных условиях, K – объемный модуль сжатия.

Еще раз о фазовых переходах...

Фазовые переходы первого рода – это переходы, при которых скачком изменяются первые производные термодинамических потенциалов по интенсивным параметрам системы (температуре или давлению). Переходы первого рода реализуются как при переходе системы из одного агрегатного состояния в другое, так и в пределах одного агрегатного состояния (в отличие от фазовых переходов второго рода, которые происходят в пределах одного агрегатного состояния).



Фазовые переходы второго рода сопровождаются изменением симметрии вещества. Изменение симметрии может быть связано со смещением атомов определённого типа в кристаллической решётке, либо с изменением упорядоченности вещества. В большинстве случаев, фаза, обладающая большей симметрией (т. е. включающей в себя все симметрии другой фазы), соответствует более высоким температурам. При фазовых переходах второго рода химический потенциал и его первые производные (S , V) и μ изменяются непрерывно, а вторые производные (α , β , C_p) – скачком. Поскольку фазовые переходы второго рода обычно связаны с изменением каких-либо свойств симметрии тела, а эти изменения могут быть сколь угодно малым, то они не приводят ни к затрате энергии, ни к скачкообразному изменению объема.



Термодинамические базы данных

Минералогические термодинамические базы данных включают в себя данные, необходимые для расчетов реакций между минералами, флюидами и расплавами.

1. Свободная энергия образования вещества из элементов при 298 К и 1 бар ($\Delta_f G^0$)
2. Энтальпия образования вещества из элементов при 298 К и 1 бар ($\Delta_f H^0$)
3. Энтропия вещества при 298 К и 1 бар (S^0)
4. Коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости вещества (a, b, c, d)
5. Коэффициенты в уравнении температурной и барической зависимости объема вещества (α, K_T)
6. Некоторые дополнительные сведения, касающиеся процессов упорядочения в веществах и фазовых переходов

Условие равновесия. Расчет линии твердофазной реакции в P-T координатах.

В равновесном процессе $\Delta G = 0$. Для химической реакции

$$\Delta G = \sum G_{\text{прод.}} - \sum G_{\text{исх.}}$$

$$\sum G_{\text{прод.}} = \sum G_{\text{исх.}}$$

Если изменить температуру на dT , а давление на dp , так чтобы при этом сохранилось равновесие, то

$$\sum G_{\text{прод.}} + dG_{\text{прод.}} = \sum G_{\text{исх.}} + dG_{\text{исх.}}$$

Принимая во внимание соотношение $dG = Vdp - SdT$, получим

$$\sum (-S_{\text{прод.}} dT + V_{\text{прод.}} dp) = \sum (-S_{\text{исх.}} dT + V_{\text{исх.}} dp)$$

или

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\sum V_{\text{прод.}} - \sum V_{\text{исх.}}}{\sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх.}}} = \frac{\Delta V_r}{\Delta S_r}$$

где ΔV_r и ΔS_r – **объемный** и **энтропийный эффекты** реакции r .
Полученное соотношение называется **уравнением Клаузиуса-Клапейрона**. Оно показывает, как должны меняться T и p , чтобы между фазами, участвующими в реакции, соблюдалось равновесие. С графической точки зрения, dT/dp – это **тангенс угла наклона касательной** к линии реакции в P - T координатах.

Для расчета линии реакции необходимо

1) Соблюсти **условия баланса масс**

2) Соблюсти **условие термодинамического равновесия**

$$\Delta G = \Delta H_0 - T \Delta S_0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \int_{p_0}^p \Delta V dp = 0$$

где ΔH_0 , ΔS_0 , ΔC_P , ΔV – энтальпийный, энтропийный, теплоемкостный и объемный эффекты реакций.

$$\Delta H_0 = \sum H_{0\text{прод.}} - \sum H_{0\text{исх.}}$$

$$\Delta S_0 = \sum S_{0\text{прод.}} - \sum S_{0\text{исх.}}$$

$$\Delta C_P = \sum C_{P\text{прод.}} - \sum C_{P\text{исх.}}$$

$$\Delta V = \sum V_{\text{прод.}} - \sum V_{\text{исх.}}$$

Для примера рассмотрим реакцию, в которой принимают участие только чистые твердые вещества



Минерал	$\Delta_f H^\circ$, ккал/моль	S° , кал/моль/К	V° , кал/моль/бар
Гроссуляр	-1588.08	60.95	2.9962
Кианит	-619.817	19.96	1.055
Кварц	-217.72	9.919	0.542
Анортит	-1011.90	47.80	2.409

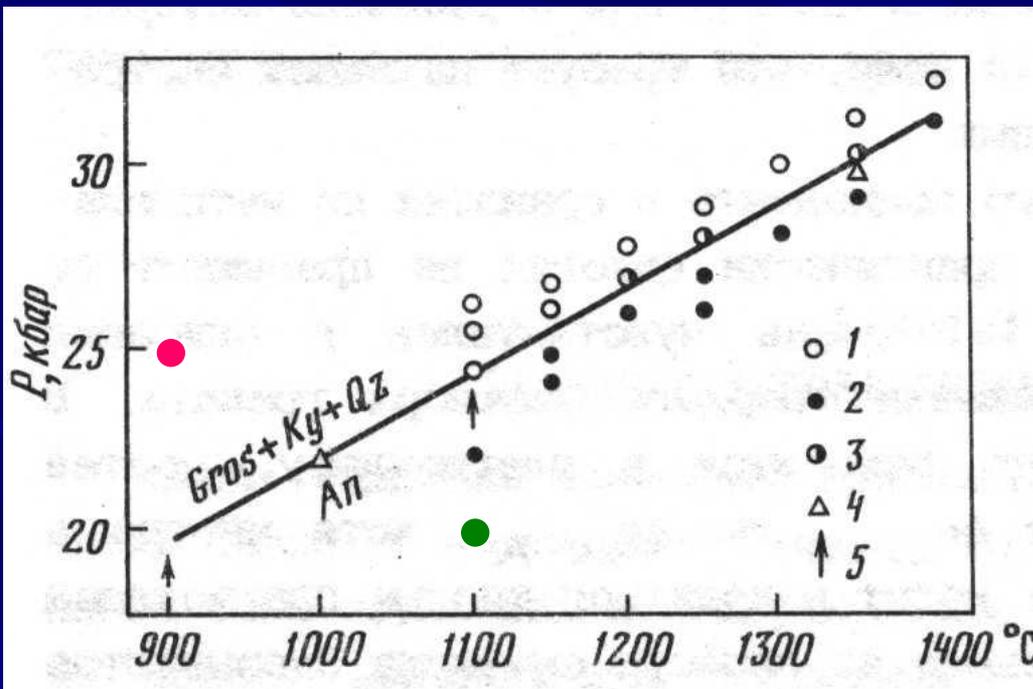
Рассчитайте ΔG реакции при $T = 900^\circ\text{C}$ и $p = 25$ кбар и $T = 1100^\circ\text{C}$ и $p = 20$ кбар. Принять во внимание, что $\Delta C_p = 0$, а ΔV не зависит от давления. Какая из P-T точек наиболее близка к линии равновесия?

$$\Delta H_0 = \Delta_f H^0_{Grs} + 2\Delta_f H^0_{Ky} + \Delta_f H^0_{Qtz} - 3\Delta_f H^0_{An}$$

$$\Delta S_0 = S^0_{Grs} + 2S^0_{Ky} + S^0_{Qtz} - 3S^0_{An}$$

$$\Delta V = V^0_{Grs} + 2V^0_{Ky} + V^0_{Qtz} - 3V^0_{An}$$

$$\Delta G = \Delta H_0 - T\Delta S_0 + \Delta V(p-1)$$



$$\Delta G_{(900,25)} = -10941 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\Delta G_{(1100,20)} = 3478 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Определите энтропию фаялита при стандартных условиях (298.15 К и 1 бар), если известно, что энтропийный эффект реакции фаялит + кварц = феросиллит при 1000^oС и 1 бар $\Delta S = -1.9$ Дж/К. Энтропии при стандартных условиях и коэффициенты теплоемкости

$$C_P = a + bT + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^{1/2}}$$

для фаз приведены в таблице.

Фаза	S° , Дж/моль	a кДж/моль	b (10 ⁵) кДж/моль	c кДж/моль	d кДж/моль
феросиллит (Fe ₂ Si ₂ O ₆)	190.6	0.3987	-0.6579	1290.1	-4.058
кварц (SiO ₂)	41.5	0.1107	-0.5189	0	-1.1283
фаялит (Fe ₂ SiO ₄)	?	0.2011	1.773	-1960.6	-0.9009

По справочным данным рассчитать и построить в P-T координатах линии равновесий между следующими минералами в указанных температурных интервалах.

Гроссуляр ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), кианит (Al_2SiO_5), кварц (SiO_2); $T = 900-1300^\circ\text{C}$

Фаялит (Fe_2SiO_4), феросиллит ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), кварц (SiO_2); $T = 1000-1500^\circ\text{C}$

Жадеит ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), кварц (SiO_2); $T = 800-1400^\circ\text{C}$

Пироп ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), силлиманит (Al_2SiO_5), кварц (SiO_2); $T = 600-1000^\circ\text{C}$

Шпинель (MgAl_2O_4), кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), кварц (SiO_2); $T = 600-1200^\circ\text{C}$