

ТЕРМОДИНАМИКА ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Составитель:
д.х.н. Ходаковский И.Л.
(с добавлениями
д.х.н. Кускова О.Л,
чл.-корр.РАН Урусова В.С
и к.н.. Яковлева О.И.)

I. Введение

Значение методов химической термодинамики в геохимических исследованиях. Основные направления в приложении методов термодинамики при решении геологических проблем: общая (феноменологическая) термодинамика, химическая термодинамика, статистическая термодинамика. Соотношения между результатами термодинамических расчетов и экспериментов. Возможности и ограничения методов равновесной термодинамики, области их применения. Основные принципы и методы создания системы согласованных термодинамических данных. Применение компьютеров в термодинамических исследованиях.

2. Основные понятия и определения

Природные системы и их классификации. Критерии термодинамического равновесия. Термодинамические потенциалы. Системы с вполне подвижными компонентами. Термодинамические параметры состояния и процесса. Уравнения состояния газов, твердых тел и жидкостей. Параметры T и P геологических процессов, основные методы их определения. Обратимые и необратимые процессы. Принцип мозаичного или локального равновесия Д.С. Коржинского. Основное уравнение необратимой термодинамики. Принципы Онзагера. Стационарное состояние и теорема Пригожина.

3. Энергетические эффекты природных процессов

Закон Гесса. Энтальпия и теплоемкость, методы их определения и аппроксимации. Тепловые эффекты различных процессов: реакции образования веществ из элементов, фазовые превращения, реакции растворения и диссоциации растворенных веществ. Зависимость тепловых эффектов реакций от температуры и давления. Примеры применения законов Гесса; энергия связи, теплота гидратации, энергия ионной решетки. Некоторые закономерности и способы оценки тепловых эффектов реакций. Свободная энергия Гиббса как критерий направленности природных процессов. Стандартные изменения энергии Гиббса. Энтропия как функция состояния системы. Постулат Планка. Абсолютные энтропии и способы их вычисления. Методы оценок стандартных энтропий минералов и растворенных в воде веществ.

4. Термодинамическое описание природных систем

Химическое равновесие. Правила фаз Гиббса и Коржинского (применение к мультисистемам). Уравнение Клайперона-Клаузиуса. Уравнение состояния вещества. Закон действующих масс. Константы равновесия при различных выражениях состава системы. Активность, ее связь с химическим потенциалом и методы ее определения. Уравнения Гиббса - Дюгема. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Уравнения изотермы и изобары химической реакции. Стандартные изменения свободной энергии Гиббса и ее связь с константами равновесия. Расчет констант равновесия по термохимическим данным при различных температурах; возможные приближения. Основные принципы физико-химического моделирования природных процессов. Диаграммы состояния и фазовые диаграммы в геологии. Термодинамика химических реакций в закрытых и открытых системах.

5. Термодинамика твердых растворов и процессов изоморфизма

Понятие о термодинамических функциях смешения: энтальпии, энтропии, объеме и свободной энергии смешения. Химический потенциал и активность компонента в растворе: метод степенных рядов Маргулеса. Стабильность и распад твердого раствора, связь критической температуры распада с энергией смешения. Правила дисперсии и прессинга при действии давления на изоморфную смесь. Межфазовое распределение микрокомпонентов: равновесия породообразующих минералов. Температурная зависимость коэффициентов распределения и ее использование в термометрии. Внутрикристаллические равновесия (упорядочение) изоморфных компонентов.

6. Термодинамика водных растворов

Процессы растворения и осаждения, ионизации и комплексообразования, окисления-восстановления, сорбции и ионного обмена. Произведения активности. Способы выражения концентраций растворенных веществ. Коэффициенты активности растворенных веществ. Уравнения теории Дебая-Хюккеля. Термодинамика бинарных растворов. Парциальные молярные энтропии, теплоемкости и объемы растворенных веществ в относительной "водородной" шкале. Способы определения абсолютных значений термодинамических свойств ионов.

7. Термодинамика экзогенных процессов

Физико-химическая модель морской воды. Термодинамика процессов образования месторождений солей и их изменений. Равновесие гипс-ангидрит. Равновесия в системе $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Метастабильные равновесия в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в экзогенных условиях. Стандартные электродные потенциалы. Окислительно-восстановительные реакции в зонах экзогенного изменения сульфидных руд. Диаграммы Eh - pH. Термодинамика электрохимических систем.

8. Термодинамика гидротермальных процессов

Физико-химические параметры гидротермальных систем. Свойства воды. Растворимость минералов. Диссоциация кислот и оснований. Высаливание, влияние температуры и давления. Принципы определения основных форм переноса рудных

элементов в гидротермальных растворах (на примере W , Mo, Sn. , U , Be, As , Pb и др.). Основные факторы рудообразования и причины дифференциации элементов в гидротермальном процессе. Роль температуры, давления, химического состава растворов и вмещающих пород на локализацию руд. Буферные свойства природных систем и их влияние на процессы рудообразования.

9. Термодинамика реакций в зонах метаморфизма

Расчеты равновесий реакций дегидратации и декарбонатизации. Уравнения состояния реальных газов. Летучесть, методы ее определения. Соотношения $P - V - T$ и активность - концентрация в системах типа H_2O -неполярный газ. Построение диаграмм устойчивости минералов в координатах $T-P$, $T-pH_2O$, $T-pCO_2$. Влияние общего давления на равновесия реакций дегидратации и декарбонатизации. Геотермометрия и геобарометрия.

10. Термодинамика магматических процессов

Диаграммы состояния силикатных системы. Связь типа диаграмм состояния системы с термодинамическими свойствами компонентов. Влияние давления летучих компонентов на положение солидуса и ликвидуса силикатных систем, на состав эвтектики. Термодинамика процессов растворения летучих компонентов, типы диаграмм состояния силикат - летучий компонент, Газовые равновесия магматических систем. Термодинамические свойства минералов при высоких давлениях. Термодинамика процессов ликвации магматических расплавов. Оценка термодинамических условий кристаллизации магм по минеральным равновесиям.

11. Термодинамические методы в космохимии и сравнительной планетологии

Термодинамика процессов конденсации веществ при охлаждении "прото-планетного" облака. Термодинамический анализ минеральных ассоциаций в метеоритах. Физико-химическая модель коры и атмосферы планеты Венера. Состав полярных "шапок" на Марсе. Термодинамика систем $H_2O - CO_2$ при низких температурах.

Рекомендуемая литература

Основной список

1. Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. Изд. Мир, М., 1981.
2. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. ИЛ, 1960.
3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. Изд-во "Наука" Сиб. отд., 1966.
4. Д.С.Коржинский. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд.АН СССР, Москва, 1957.
5. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. Изд, МГУ, 1976.

6. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М. Изд-во МГУ, 1992.
7. Каралетьянц М.Х. Химическая термодинамика.. Изд. "Химия", М., 1975.
8. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Изд. "Химия", М., 1970.
9. Керн Р., Вайсборд А. Основы термодинамики для минералогов, петрологов и геологов. Изд. Мир, М., 1966.
10. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Изд. Мир, М., 1968.
11. Древинг В.П., Калашников Я. А. Правило фаз. Изд. МГУ, М., 1964.
12. Саксена О.К. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. Изд. Мир, М., 1975.

Дополнительный список

1. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. Изд. "Наука", М., 1975.
2. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. "Атомиздат", М., 1971.
3. Кусков О.Л., Хитаров Н.И. Термодинамика и геохимии ядра и мантии Земли. М.: Наука, 1982. 279 с.
4. Хельгессон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во "Мир", М., 1967.
5. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, "Наука", 1981.
6. Перчук Д.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. Изд. "Недра", М., 1976.
7. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. "Наука", М., 1977.
8. Ходаковский И.Л., Волков В.П., Сидоров Ю.И. и др. Геохимическая модель тропосферы планеты Венера по новым данным. "Геохимия", № 12, 1979.
9. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магмах. "Наука", М., 1971.
10. Малинин С.Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М, "Наука", 1979.
11. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Изд. "Наука", Новосибирск, 1984.