

Kolegij Geokemija (41041)

Termodinamika I

Pitanje energije u geološkim sustavima

Na zamjeni:

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec

ak. god. 2021./2022.

Uvod

- **energija** – centralni pojam u praćenju procesa koji se odvijaju u različitim geološkim sustavima
 - subatomska do planetarno mjerilo

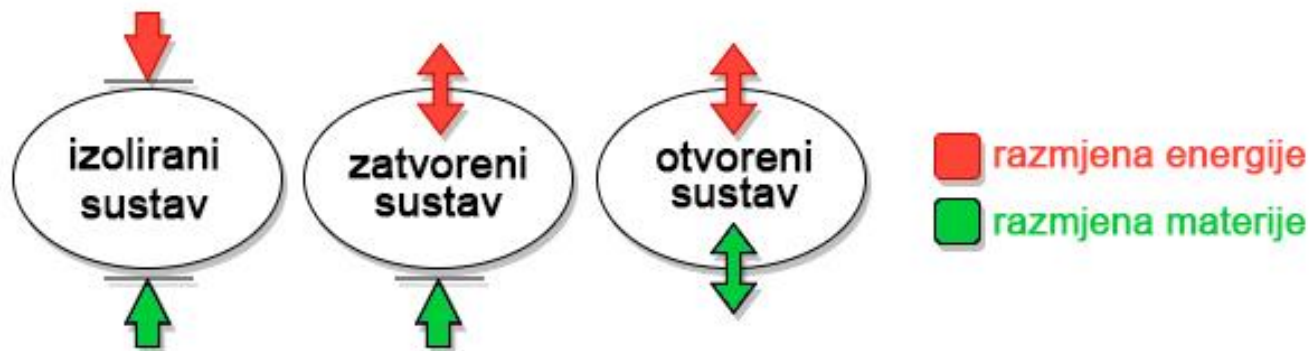


Zašto je praktično procese promatrati sa stanovišta energije?

- energija = nešto mjerljivo što relativno lako kvantificiramo
 - promjene energije – mogu se pratiti i bilježiti
- termodinamika → cilj: razumjeti **zašto** i **kada** dolazi do pojedinih reakcija kojima dolazi do promjene energije
- slikovita usporedba:
 - ekonomija = analiza razmjene financijskih sredstava u trgovini
 - termodinamika = "ekonomija" geoloških procesa i reakcija koje oni podrazumijevaju
- termodinamički koncepti – često prilično **apstraktni**
 - za potrebe razumijevanja kemijskih reakcija i ravnoteže u geološkom smislu može se napraviti dosta pojednostavljen pregled osnova termodinamike
- prednost termodinamičkog pristupa kompleksnim geološkim problemima:
 - omogućava da iz njih izvučemo nekoliko **jednostavnih temeljnih načela** na kojima zatim možemo zasnovati shvaćanje funkcioniranja Zemlje

Geološki (geokemijski) sustavi

- **sustav** (u geokemijskom kontekstu) = dio Svemira koji je od posebnog interesa za naš promatrani problem, svejedno da li se radi o pojedinačnoj mineralnoj čestici ili cijelom Sunčevom sustavu
- rezultati geokemijskog istraživanja - ovisit će o tome kako je definiran sustav koji promatramo → potrebno definirati **granice** sustava
- tri osnovna tipa sustava, definirana stanjem na svojim granicama:
 - izolirani sustavi
 - zatvoreni sustavi
 - otvoreni sustavi

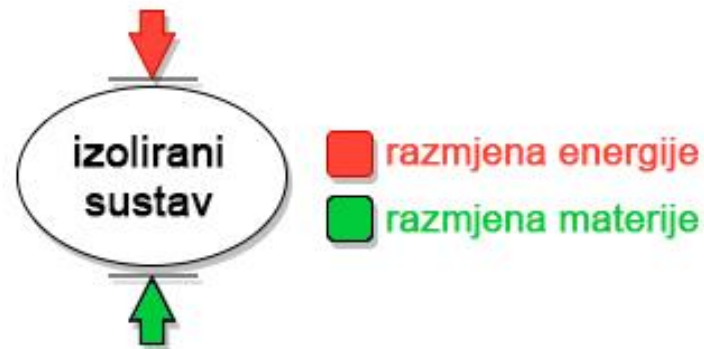


Usporedba geokemijskih sustava na temelju razlike u stanju na granicama sustava.

Izolirani sustavi

- ne mogu izmjenjivati **materijal niti energiju** sa svojom okolinom odnosno onime što se nalazi izvan njihovih granica

Izolirani sustavi - nema razmjene materije niti energije.

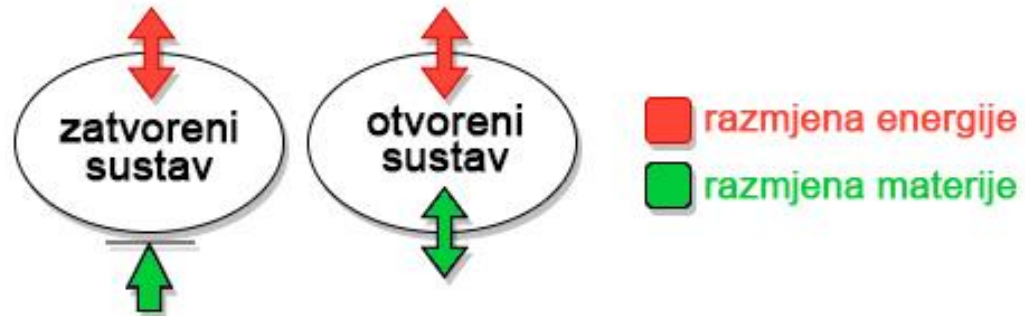


- geokemičari često rade pod **pretpostavkom** da je sustav koji promatraju **izoliran** - tada je lakše (matematički i fizički) pratiti stanje tog sustava, ukoliko se može zamisliti da oko njega postoji dobro definirani zid
- **teorijsko** postojanje izoliranih sustava omogućava nam da definiramo granice ponašanja osnovnih termodinamskih sustava
- u stvarnosti potpuno izolirani sustavi **ne mogu** postojati:
 - zato što ne postoje savršeni izolatori koji bi spriječili razmjenu energije preko granica
 - u prirodi su sustavi otvoreni ili zatvoreni

Zatvoreni vs. otvoreni sustavi

- **zatvoreni sustav** - može razmjenjivati energiju, ali ne i materiju, preko svojih granica
- **otvoreni sustav** - može razmjenjivati i energiju i materiju sa svojom okolinom

Razlika između zatvorenog i otvorenog sustava.



- razlika otvoreni vs. zatvoreni sustav: **umjetna**, najčešće ovisi o npr. vremenskoj dimenziji promatranja sustava
- definicija promatranog sustava često će trebati uključivati **procjenu brzine prijenosa energije i/ili materije** preko granica sustava: ako su te brzine relativno **malene**, sustav se može smatrati **zatvorenim** ili **izoliranim** → zato nam je u geokemiji vrlo bitna **vremenska dimenzija** promatranja sustava

Opisivanje geokemijskih sustava (I): varijable

- većina geokemijskih sustava može se dosta široko opisati **kvalitativno**, kao nekakav općeniti "scenarij" za širu publiku kojim se želi rastumačiti kako stvari funkcioniraju
- vrijedi pravilo: ako želimo kvalitativne argumente učiniti vjerodostojnima, tada ih moramo potkrijepiti **kvantitativnim** podacima
- da bi se moglo istraživati bilo koji kemijski sustav, u prvom je koraku uvijek potrebno **identificirati** skup svojstava (varijabli) koje bi mogle biti odgovorne za potencijalno značajne promjene u promatranom sustavu
- sva **svojstva** odnosno **varijable** mogu se svrstati u dva osnovna tipa:
 - ekstenzivne varijable
 - intenzivne varijable

Ekstenzivne varijable

- predstavljaju **mjeru veličine ili rasprostiranja** sustava koji proučavamo
 - primjer: masa (ukoliko su sva ostala svojstva konstantna) - zato što je ona funkcija veličine sustava; isto vrijedi i za volumen



masa

Intenzivne varijable

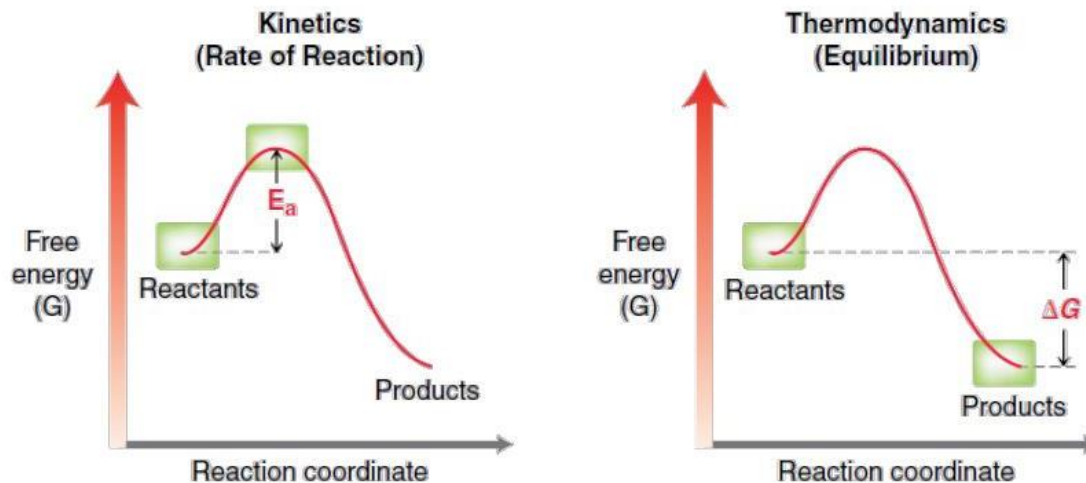
- njihove vrijednosti su **neovisne** o veličini promatranog sustava
 - dvije najčešće: tlak i temperatura
- geokemijske probleme je iz praktičnih razloga dobro koncipirati kao **intenzivna svojstva** - na taj način se bavimo isključivo ponašanjem sustava
 - pr. stabilnost nekog minerala u određenoj mineralnoj zajednici biti će najbolje promatrati kroz energiju po jedinici mase ili volumena
- **važno zapamtiti: promjene varijabli kojima opisujemo sustav dovode do promjene njegova stanja**



temperatura

Opisivanje geokemijskih sustava (II): termodinamika vs. kinetika

- dva su različita **seta uvjeta** pod kojima možemo proučavati neki geokemijski sustav:
 - kroz termodinamska svojstva
 - kroz kinetička svojstva
- termodinamski pristup: želimo utvrditi **što bi se trebalo dogoditi** u stvarnim geološkim sustavima
- kinetički pristup: **na koji način** će se to najvjerojatnije dogoditi



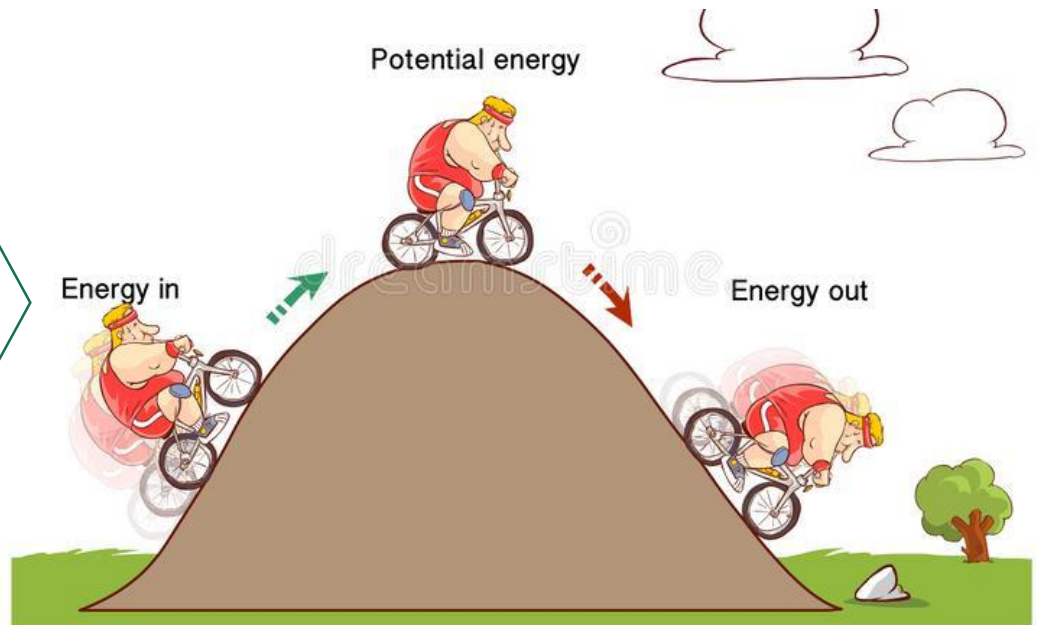
Usporedba kinetičkog i termodinamskog pristupa proučavanju geokemijskih sustava: u kinetičkom je naglasak na brzini reakcije i njejoj energetskej zahtjevnosti, dok je u termodinamičkom bitno predviđanje gdje će naš sustav završiti s promjenom parametara.

Usporedba različitih koncepata energije: mehanički kontekst vs. termodinamički koncept

Energija u mehaničkim sustavima

- podsjetnik na dobro poznate oblike energije - da bismo lakše razumjeli koncept energije i njezinog transfera u (geo)kemijskim sustavima
- mehanika: energija nekog tijela = mogućnost da izvrši određeni rad

dvije osnovne vrste energije u mehanici:
kinetička i potencijalna



Energija u mehaničkim sustavima

Kinetička energija

- energija koju neko tijelo posjeduje zbog vlastitog **kretanja**
- sustavi koji posjeduju kinetički energiju vrše neki rad svojim kretanjem

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 \quad [J = \text{kg} \times (\text{ms}^{-1})^2]$$

- proizlazi: tijelo veće mase - posjeduje veću kinetičku energiju = može proizvesti veći rad

Potencijalna energija

- energija koju posjeduje tijelo koje se nalazi u nekom **gravitacijskom polju** → samim svojim položajem unutar takvog polja ono može vršiti određeni rad

$$E_p = m \times g \times h$$

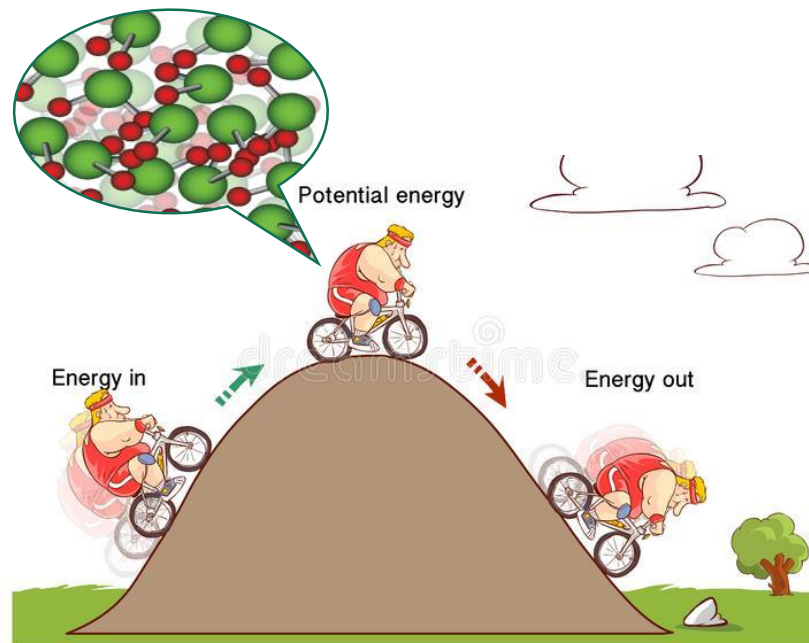
- važan aspekt potencijalne energije – vezan uz **položaj "površine"** odnosno nivoa **od kojeg se mjeri visina h**

Podsjetnik:

Prvi zakon termodinamike (zakon očuvanja tvari i energije): energija se ne može stvoriti, uništiti ili izgubiti u procesima, već samo dolazi do promjene njezina oblika

Kinetička i potencijalna e., ukupna energija sustava?

- interni doprinos = ukupna **energija kretanja atoma i molekula unutar** promatranog tijela koji stalno vibriraju, rotiraju i (u slučaju tekućine i plinova) kreću se unutar mase tijela
- unutarnja komponenta energije = "agregat" kinetičke energije svih atoma i molekula = **entalpija** tog tijela

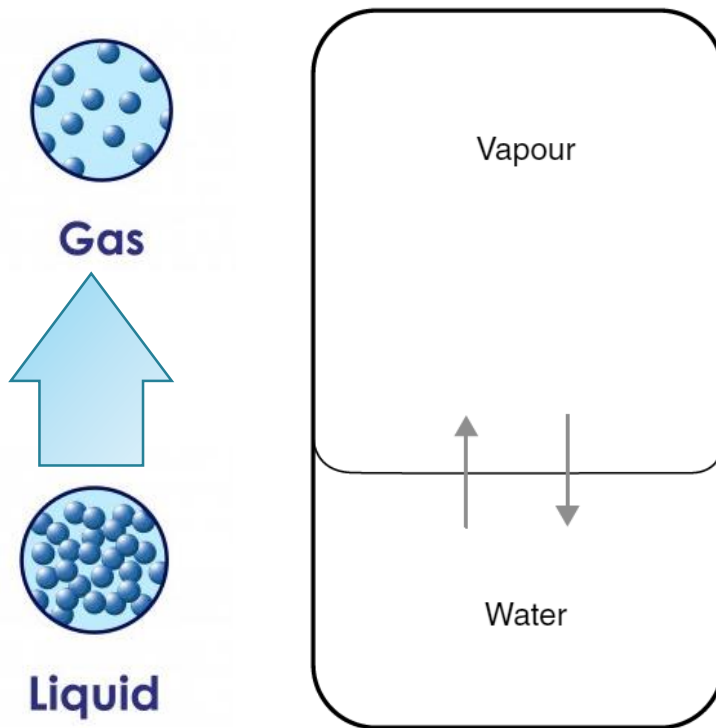


Podsjetnik:

- entalpija – blisko vezana uz koncept topline
 - toplina – jedan od mehanizama putem kojeg se entalpija može prenijeti s jednog tijela na drugo
- zagrijavanje tijela – **povišenje kinetičke energije atoma i molekula** od kojih se ono sastoji, čime se podiže entalpija tijela kao cjeline
- entalpija vs. entropija =?
- svi spontani procesi težit će **povišenju entropije** odnosno postizanju stanja sa jačim unutarnjim "neredom", osim ako u sustav ne uvodimo energiju kako bismo povećali njegovo unutarnje uređenje (= **drugi zakon termodinamike**)

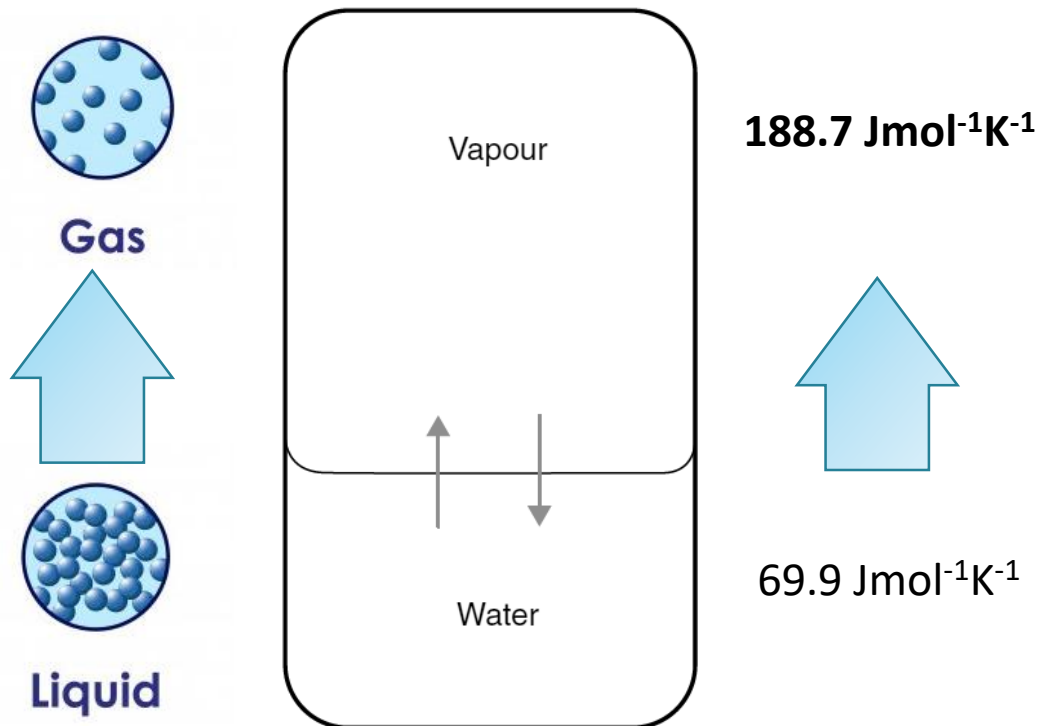
Termodinamički aspekt energije i ponašanja sustava

- **Primjer:** zatvoreni sustav vode u tekućem agregatnom stanju i vodene pare
- *Prema kojem stanju će (spontano) težiti promatrani sustav?*



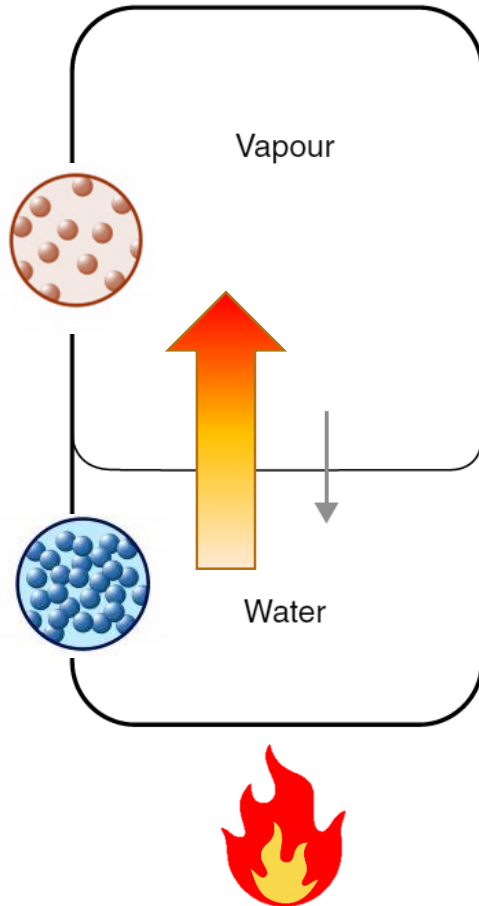
- u pari vladaju slabije sile između pojedinih molekula, te se molekule puno brže gibaju = **posjeduju veću kinetičku energiju**
- posljedica: molekule u plinovitoj fazi imaju **veću entropiju (S)**
- entropija = opisuje **stupanj unutarnjeg uređenja** neke tvari

- Kvantificiranje prethodno opisane situacije:
 - entropija i unutarnja uređenost različitih agregatnih stanja vode **pri standardnim uvjetima** (25°C i 1 atm)
 - entropija tekuće vode = $69.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 - entropija vodene pare = $188.7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$



- pri opisanim uvjetima voda će **spontano prelaziti u stanje povišene entropije**
- *drugi zakon termodinamike!!!*

- Primjer: zatvoreni sustav vode u tekućem agregatnom stanju i vodene pare



- Kada je sustav u **ravnoteži**, što je potrebno napraviti da voda pređe u vodenu paru?
 - **zagrijati** sustav odnosno uložiti određenu količinu toplinske energije
 - uložena toplina = latentna toplina evaporacije → **entalpija**
- **entalpija (H)** = mjera za unutarnji sadržaj toplinske energije
- para - ima veći unutarnji sadržaj toplinske e. od tekuće vode

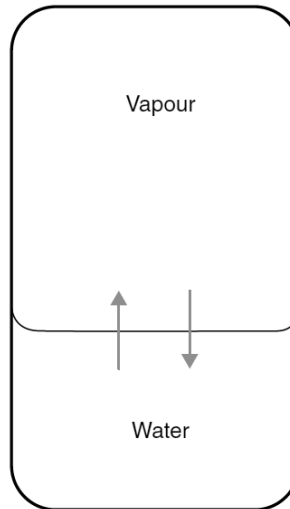
Kada je sustav u ravnoteži?

Veza entropije, entalpije i slobodne energije

- **jednostavan** sustav (tekuća voda i vodena para) koje mogu istovremeno postojati u ravnotežnom odnosu → usporediti slobodnu energiju za oba agregatna stanja:

ravnoteža znači:

$$G_{\text{pl.}} = G_{\text{tek.}}$$



$$G_{\text{pl.}} = H_{\text{pl.}} - TS_{\text{pl.}}$$

$$G_{\text{tek.}} = H_{\text{tek.}} - TS_{\text{tek}}$$

- važna karakteristika obiju reakcija = **negativan** znak ispred **entropije**
 - značenje: vodena para može imati veću entropiju (S) i višu entalpiju (H) nego tekuća voda, a u konačnici opet imati **istu vrijednost Gibbsove slobodne energije**
- ovo je uvjet koji mora biti zadovoljen da bi obje faze bile u ravnoteži

- reakcije u kemijskim ili geološkim sustavima – odvijaju se zbog postojanja **razlike u energiji** koju nazivamo **(Gibbsova) slobodna energija** (*(Gibbs) free energy, G*) između reaktanata i produkata reakcije
 - značaj slobodne energije u kemijskim sustavima – može se **usporediti s potencijalnom** energijom u mehaničkim sustavima → **kemijska reakcija** napreduje u smjeru koji dovodi do **ukupnog smanjenja slobodne energije**
- izraz za **Gibbsovu slobodnu energiju** na specifičnom tlaku i temperaturi:

$$G = H - TS$$

G = Gibbsova slobodna energija

H = entalpija (ili sadržaj topline)

T = temperatura u kelvinima

S = entropija (najjednostavnije:

"nasumičnost", kaotičnost – randomness)

- entropija (S) i entalpija (H) = ključni termodinamski koncepti
- parametar Gibbsove energije = idealan za petrologe i geokemičare → zato što varira kao funkcija tlaka, temperature i kemijskog sastava = najbitnije varijable u prirodi
- za trenutne potrebe - promatramo sustav u **standardnim uvjetima** (bez promjene tlaka i temperature); 1 atm, 25°C

Još o entalpiji...

- u kontekstu kemijskih reakcija:
- promatranje entalpije kao **promjene sadržaja topline između reaktanata i produkata u nekom reverzibilnom procesu:**

$$\Delta H = H_P - H_R$$

- ΔH - važan parametar u geokemiji jer odražava koliko je energije utrošeno ili oslobođeno prilikom reakcija (endotermna vs. egzotermna reakcija)
- značaj različitih vrijednosti ΔH za napredujuću reakciju:
 - **negativan** $\Delta H = \Delta H < 0$ = reakcija je **egzotermna** (oslobađa toplinu)
 - **pozitivan** $\Delta H = \Delta H > 0$ = reakcija je **endotermna** (zahtjeva dodatak topline, apsorbira toplinu)

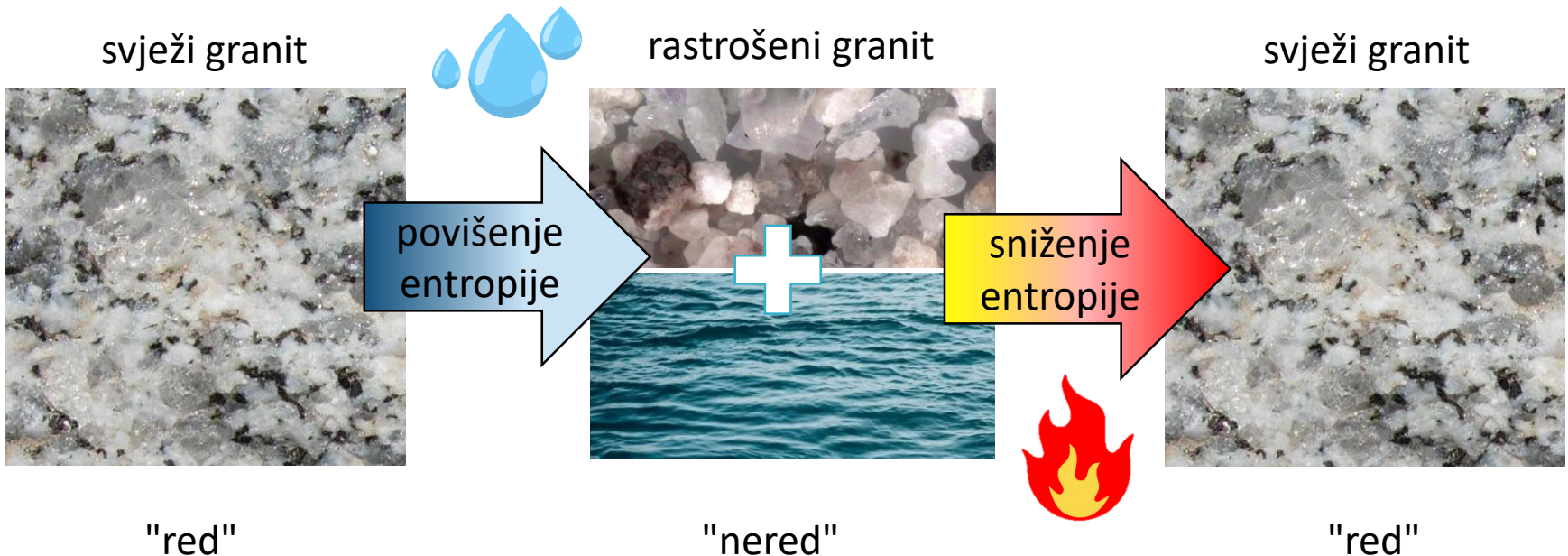
- lakše razumijevanje značaja predznaka ispred iznosa entropije - ako malo drugačije napišemo izraz koji povezuje entalpiju, entropiju i slobodnu energiju:

$$G = H - TS \quad \Longrightarrow \quad H = G + TS$$

- vidljivo da se **entalpija** sastoji od **dvije** komponente:
 - **G** - dio koji se potencijalno može **osloboditi** odvijanjem kemijske reakcije = zato se zove "slobodna" energija = **mjera (ne)stabilnosti sustava**
 - **TS** - dio **bespovratno** vezan u unutarnju neuređenost sustava na temperaturi T → ne može se vratiti djelovanjem kemijskih reakcija
- vidljivo koliki je **značaj unutarnje neuređenosti sustava na kemijske/geološke procese!!!**

- **geološki primjer utjecaja entropije: spontano trošenje granita**

- minerali s uređenom strukturom (= niskom entropijom) raspadaju se na topive vrste kao što su Na^+ , K^+ i $\text{Si}(\text{OH})_4$ → raspršuju se u okoliš (= "nered")
- tek dodatkom energije (npr. unutarnja Z. energija u vidu nekog magmatskog ili metamorfnog procesa) te kemijske vrste mogu opet doći u situaciju da počnu nanovo izgrađivati neke nove mineralne faze odnosno da se počne stvarati "uređeniji" sustav (s manjom entropijom)



Digresija: Ukratko o mjernim jedinicama

- podaci o entalpiji i entropiji – daju se u sklopu **tablica termodinamičkih podataka** koje se dobivaju **eksperimentalno** → "gotovi" podaci koji se koriste u proračunima
- **entalpija, entropija, slobodna energija – ekstenzivne varijable** = njihova vrijednost ovisi o količini prisutnog materijala odnosno o veličini promatranog sustava
 - *podsjetnik: intenzivna svojstva – ona koja ne ovisi o veličini sustava*
- jedinice u kojima se izražavaju entropija i entalpija u takvim tablicama – uvijek se odnose na količinu **jednog mola** (SI kratica – mol) promatrane tvari → preveli ekstenzivne varijable u **intenzivni oblik**
 - dakle, govori se o **molarnim entalpijama i entropijama, te molarnoj slobodnoj energiji** → jedinice: G i molarna entalpija = J mol^{-1} , molarna entropija = $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- *najprikladnije jedinice za izražavanje molarnog volumena – $10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ($=\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ – jedinica korištena u starijoj literaturi)*
- *temperatura se uvijek izražava u kelvinima (K)*
- *kelvin = isti raspon jednog stupnja kao i kod $^{\circ}\text{C}$, ali skala počinje na temperaturi apsolutne nule (-273.15°C), a ne na ledištu vode (0°C)*
- *SI jedinica tlaka = Pa (pascal)*

Table of Thermodynamic Data of Selected Species at 1 atm and 25 °C

Species	State	Name	H (kJ/mol)	S (J/mol K)	G (kJ/mol)	Source/Comment
Al ⁺³	aq	aluminum ion	-531.4	-321.7	-485.3	Dean (1979)
Al ₂ O ₃	s	γ-corundum	-1656.9	59.8	-1562.7	Dean (1979)
Al ₂ O ₃	s	α-corundum	-1675.3	50.9	-1582.0	Dean (1979)
Al(OH) ₃	s	gibbsite	-1281.4	70.1	-1143.7	Dean (1979)
AlOOH	s	boehmite	-987.4	48.4	-912.7	Dean (1979)
AlOOH	s	diaspore	-1000.0	35.3	-920.5	Dean (1979)
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	s	halloysite	-4079.8	203.3	-3759.3	Dean (1979)
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	s	kaolinite	-4098.6	202.9	-3778.2	Dean (1979)
Al ₂ (SO ₄) ₃	s	aluminum sulfate	-3435.1	239.3	-3506.6	Dean (1979)
H ₂ AsO ₄ ⁻¹	aq	dihydrogen arsenate ion	-909.6	117.2	-753.3	Dean (1979)
HAsO ₄ ⁻²	aq	hydrogen arsenate ion	-906.3	-1.7	-714.7	Dean (1979)
As ₂ O ₃	s	arsenolite	-657.0	107.4	-576.0	Dean (1979)
AsS	s	realgar	-71.3	63.5	-70.3	Dean (1979)
As ₂ S ₃	s	orpiment	-169.0	163.6	-168.4	Dean (1979)
FeAsS	s	arsenopyrite	-41.8	121.3	-50.2	Dean (1979)
Ba ⁺²	aq	barium ion	-537.6	9.6	-560.7	Dean (1979)
BaCO ₃	s	witherite	-1216.3	112.1	-1137.6	Dean (1979)
BaSO ₄	s	barite	-1473.2	132.2	-1362.3	Dean (1979)
C	s	diamond	1.9	2.4	2.9	Dean (1979)
C	s	graphite	0	5.7	0	Dean (1979)

Isječak tablice sa termodinamskim podacima za odabrane spojeve i vrste.
Izvor: Ryan (2014)

Environmental and Low Temperature Geochemistry, First Edition, Peter Crowley Ryan.
© 2014 Peter Crowley Ryan. Published 2014 by John Wiley & Sons, Ltd.
Companion Website: www.wiley.com/go/ryan/geochemistry

Promjene slobodne energije

- zbog razloga navedenih kod potencijalne energije (postojanje različitih referentnih okvira promatranja sustava), **apsolutne brojčane vrijednosti G nemaju značaj**
- za razumijevanje hoće li doći do **odvijanja** neke **reakcije** i u kojem **smjeru**, ono što nas zanima je **promjena slobodne energije, ΔG**
 - reakcija može biti dvosmjerna, zato se između reaktanata i produkata stavlja simbol **dvostruke strelice**
- dogovorno se promjena Gibbsove slobodne energije izražava u smislu tzv. napredujuće reakcije (*forward r.*) koja se odvija od reaktanata prema produktima:

$$\Delta G = G_P - G_R$$

- odnosno:

$$\Delta G = (H_P - TS_P) - (H_R - TS_R) = (H_P - H_R) - T(S_P - S_R) = \Delta H - T\Delta S$$

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

- ΔH - uložena toplina po molu tvari koja je potrebna za odvijanje reakcije u smjeru od reaktanata prema produktima = **toplina odnosno entalpija reakcije**
- ΔS - promjena **entropije** sustava
- vrijednosti za H i S za svaku fazu mogu se pronaći u tabelarnim prikazima koji se temelje na opsežnim setovima eksperimentalnih podataka
- **jednostavnim računom** dolazi se do **vrijednosti ΔG** koja omogućava **predviđanje smjera odvijanja reakcije** u proučavanim P-T-X uvjetima
 - **!!! podsjetnik: $\Delta G = G_p - G_R$**
 - **negativan $\Delta G = \Delta G < 0$ = stabilniji su produkti**
 - **pozitivan $\Delta G = \Delta G > 0$ = stabilniji su reaktanti**
- reakcija će napredovati prema **$\Delta G = 0$** stanju → **ravnoteža!**

- **Kako odrediti stabilnost nekog sustava?**
- određuje se **Gibbsova slobodna energija reakcije: ΔG^0_R**
- odgovara sumi slobodnih energija nastanka (ΔG^0_f) svih reaktanata (u standardnim uvjetima) koja se oduzima od sume slobodnih energija nastanka produkata (u standardnim uvjetima)

$$\Delta G^0_R = \sum n_x \times G^0_f (\text{produkti}) - \sum n_x \times G^0_f (\text{reaktanti})$$

*n = stohiometrijski
koeficijent ispred svakog
reaktanta/produkta
x = produkt ili reaktant*

- Gibbsove sl. en. nastanka (*formation*) u standardnim uvjetima - iščitavaju se iz tablica (eksperimentalno utvrđene)
- za elemente u elementarnom stanju $\Delta G^0_f = 0$
 - podsjetnik: **produkti** su stabilniji ako je **negativan** ΔG !

- ***Kako odrediti hoće li se neka reakcija odvijati spontano?***
- određuje se **entalpija reakcije: ΔH^0_R**
- odgovara sumi entalpija nastanka (ΔH^0_f) svih reaktanata (u standardnim uvjetima) koja se oduzima od sume entalpija produkata (u standardnim uvjetima)

$$\Delta H^0_R = \sum n_x \times H^0_f (\text{produkti}) - \sum n_x \times H^0_f (\text{reaktanti})$$

*n = stohiometrijski
koeficijent ispred svakog
reaktanta/produkta
x = produkt ili reaktant*

- entalpije nastanka (*formation*) u standardnim uvjetima - iščitavaju se iz tablica (eksperimentalno utvrđene)
- za elemente u elementarnom stanju $\Delta H^0_f = 0$
 - podsjetnik: reakcija je **spontana** ako **otpušta** toplinu = **negativan ΔH !**

Dopunska literatura (u nastavnim materijalima!!):

- Gill: Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience - poglavlja 1 i 2
- Faure: Principles and Applications of Geochemistry - poglavlje 11
(primjena na plinove i otopine!)

Kolegij Geokemija (41041)

Termodinamika II

Ravnoteža u prirodnim sustavima

Na zamjeni:

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec

ak. god. 2021./2022.

Ravnoteža u prirodnim sustavima

- osnovno svojstvo svih prirodnih sustava – teže stanju **minimalne** energije = stabilno stanje
- **stabilno stanje**
 - ono u kojem tijelo posjeduje minimalnu energiju (meh. sustavi: minimalna potencijalna e., kemijski sust.: minimalna slobodna e.)
- **nestabilno stanje**
 - energetska stanje koje nije održivo i rezultirat će brzom promjenom u stanje minimuma energije
- (ne)stabilnost ovisi o **energetskoj razlici** između nekoliko energetski različitih stanja, ne o apsolutnom iznosu energije

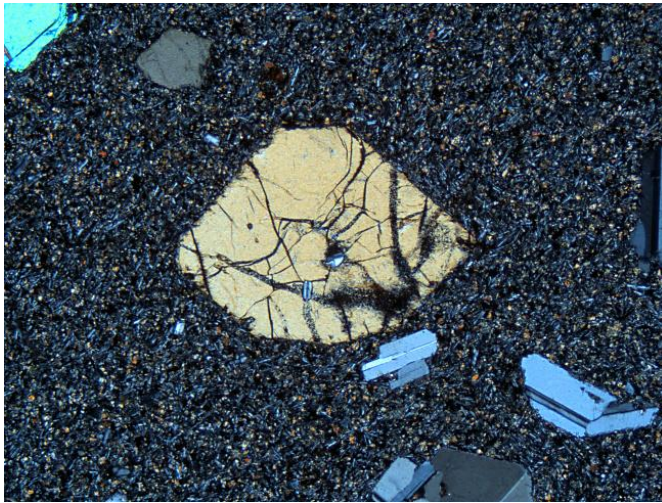
- postoje situacije koje nisu karakterizirane minimalnom energijom, ali ipak mogu biti stabilne neko određeno vrijeme
 - uvjet "stabilnosti": da ne dođe do poremećaja sustava odnosno uvođenja energije koja bi uvjetovala promjenu u najstabilnije stanje
- kod takvih sustava govorimo o **metastabilnosti**
 - postojanje određene energetske barijere koja mora biti prevladana da bi sustav prešao u najniže energetske stanje
 - moramo prvo uložiti (najčešće vrlo malu) određenu količinu energije, da bi zatim sustav postigao minimalnu e. → takvi sustavi **ne prelaze spontano** do stabilnog stanja
- pitanje stabilnosti - vrlo važno u promatranju mineralnih promjena u različitim geološkim uvjetima, bilo da se radi o (pri)površinskim okolišima (= vodeni sustavi) ili visokotemperaturnim (= magmatski i metamorfni)

Fazni dijagrami

- uobičajeni način prikaza **stabilnosti mineralnih faza** = fazni dijagrami
- terminologija :
- **sustav** (sistem) = pojam kojim opisujemo bilo koji dio svemira koji je predmet našeg istraživanja; ovisan o mjerilu proučavanja
 - u većini slučajeva sustav se može definirati i **kao skup geoloških faza koje su u međusobnoj interakciji**
- pojam sustav često se koristi i u kontekstu većeg broja različitih kemijskih sastava koji nastaju miješanjem dviju krajnjih komponenti, npr: MgO-SiO₂ sustav
 - ovako opisani sustav u petrologiji npr. uključuje sve minerale čiji sastavi leže unutar toga raspona (minerali SiO₂, olivini i pirokseni)

Faza

- dio ili dijelovi sustava koji zauzima određeni volumen, a karakteriziran je **uniformnim** kemijskim i fizičkim karakteristikama, po kojima se **razlikuje** od ostatka sustava
- svaki pojedini mineral u stijeni = pojedinačna faza
- oprez: faza može biti i **taljevina** (npr. nađemo staklo ili sitnozrnati matriks u stijeni) i **plinovita komponenta** (npr. nađemo vezikule, prazne ili ispunjene)



*Sitnozrnati bazalt s fenokristalima olivina -
faze: taljevina (matriks) + olivin
(fenokristal)*

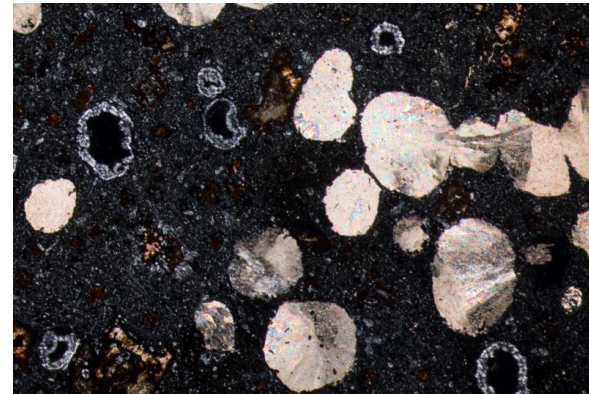


*Plovućac: vezikule ukazuju na prisutnost
volatila kao zasebne faze*

- voda – poseban slučaj: može biti otopljena u taljevini ili "vezana" uz OH-minerale = tada se ne računa kao posebna faza; ako su prisutne vezikule, tada znači da je sustav bio zasićen vodom i da je ona bila prisutna kao zasebna faza



Biotitno-muskovitni granit: voda NIJE izdvojena kao zasebna faza



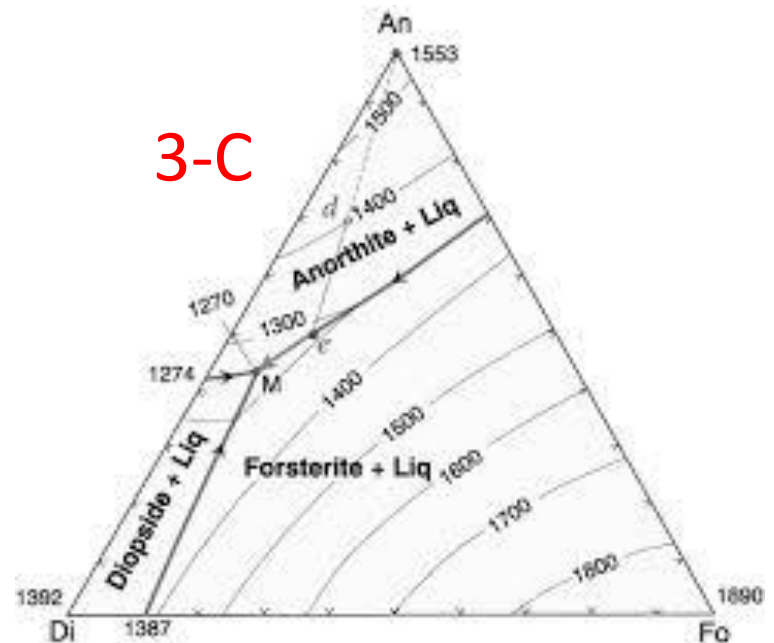
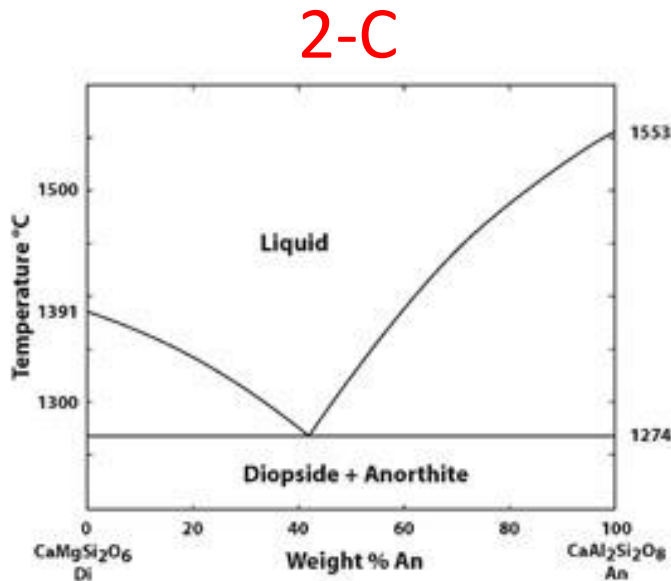
Bazalt s mandulastom teksturom: voda JE BILA prisutna kao zasebna faza

- uobičajeno je faze nazivati njihovim mineralnim imenima: kvarc, kijanit, olivin....
- **naime, ključna razlika među pojedinim fazama je njihova kristalografska struktura, a ne kemijski sastav!!!**

Komponenta

- osnovni kemijski konstituenti sustava od kojih su sastavljene različite faze
- komponente sustava obuhvaćaju **minimalan broj kemijskih** (atomskih ili molekulskih) **vrsta** koje su **nužne** kako bi se mogao točno definirati sastav svih faza u promatranom sustavu
- primjeri:
 - kalcit – može se opisati na više načina odnosno sa više kemijskih vrsta
 - a) kao Ca^{2+} i CO_3^{2-}
 - b) kao CaO i CO_2
 - olivin
 - a) kao koncentracije elemenata: Mg, Fe, Si, O
 - b) u formi oksida: MgO , FeO , SiO_2
 - c) u obliku dvaju krajnjih članova: Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4

- kemijske vrste kojima se opisuju komponente - u pravilu **tvari koje postoje u prirodi**, dok same komponentne nužno ne moraju
- ovisno o **broju komponenata**, sustavi mogu biti:
 - binarni/dvokomponentni – 2 komponente
 - ternarni/trokomponentni – 3 komponente
 - kvartarni/četverokomponentni – 4 komponente



Gibbsovo pravilo faza

- pitanja:
 - *Koliko faza može istovremeno postojati u međusobnoj ravnoteži?*
 - *Koji faktori određuju mineralošku kompleksnost prirodnih sustava?*
 - *Koji aspekt kemijske ravnoteže kontrolira broj faza koje u njoj sudjeluju?*
- J. W. Gibbs, 1870-ih god. → inženjer, pionir moderne termodinamike
- rezultat njegovih istraživanja: **pravilo faza** = opisuje koliko **faza** može postojati u međusobnoj ravnoteži (P), izraženo kroz broj **komponentata** prisutnih u sustavu (C) i varijance (F)
- matematički izraz pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

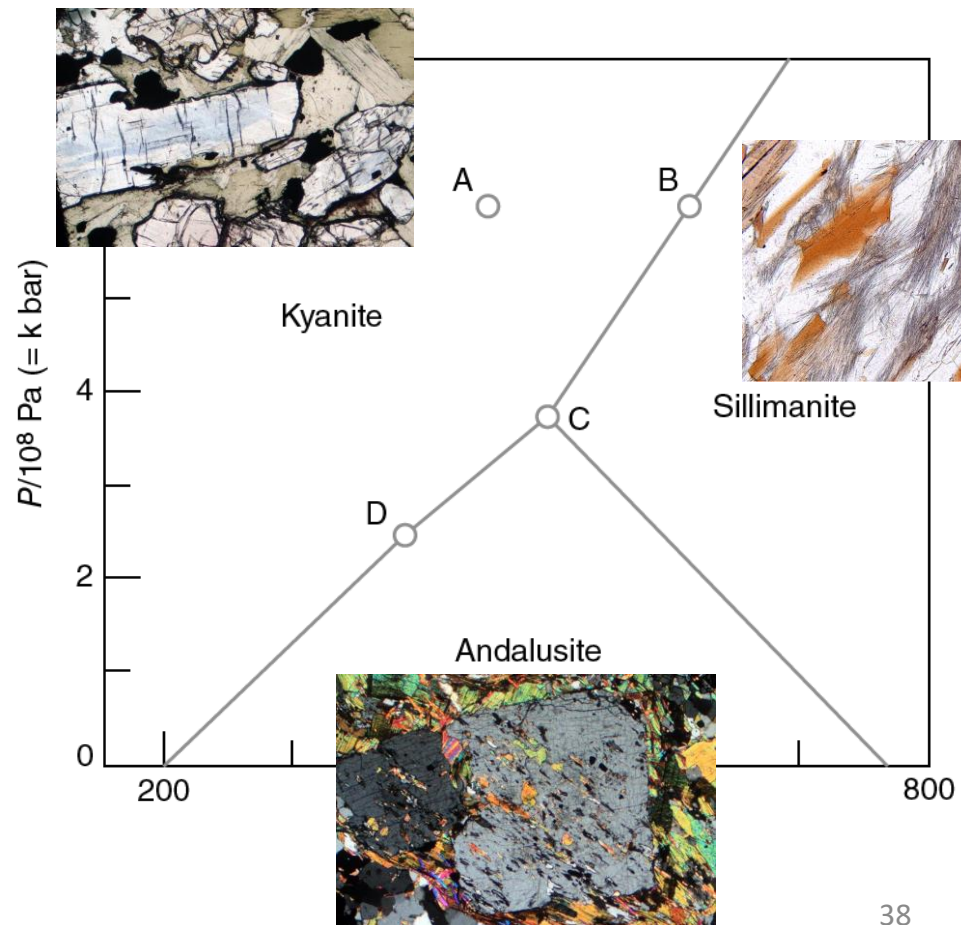
P = phases
C = components
F = degrees of freedom
- **varijanca** – poznata i pod pojmom **broj stupnjeva slobode** (*number of degrees of freedom*, F)

- najjednostavniji prikaz ravnoteže – sustav s **jednom komponentom i nekoliko različitih faza**

- primjer: Al_2SiO_5 polimorfi = andaluzit, sillimanit, kjanit

- tri točke A, B, C - ucrtane u P-T prostor prikazanog dijagrama

- različiti položaji točaka odražavaju **tri tipa ravnoteže** koja se može postići u prikazanom sustavu

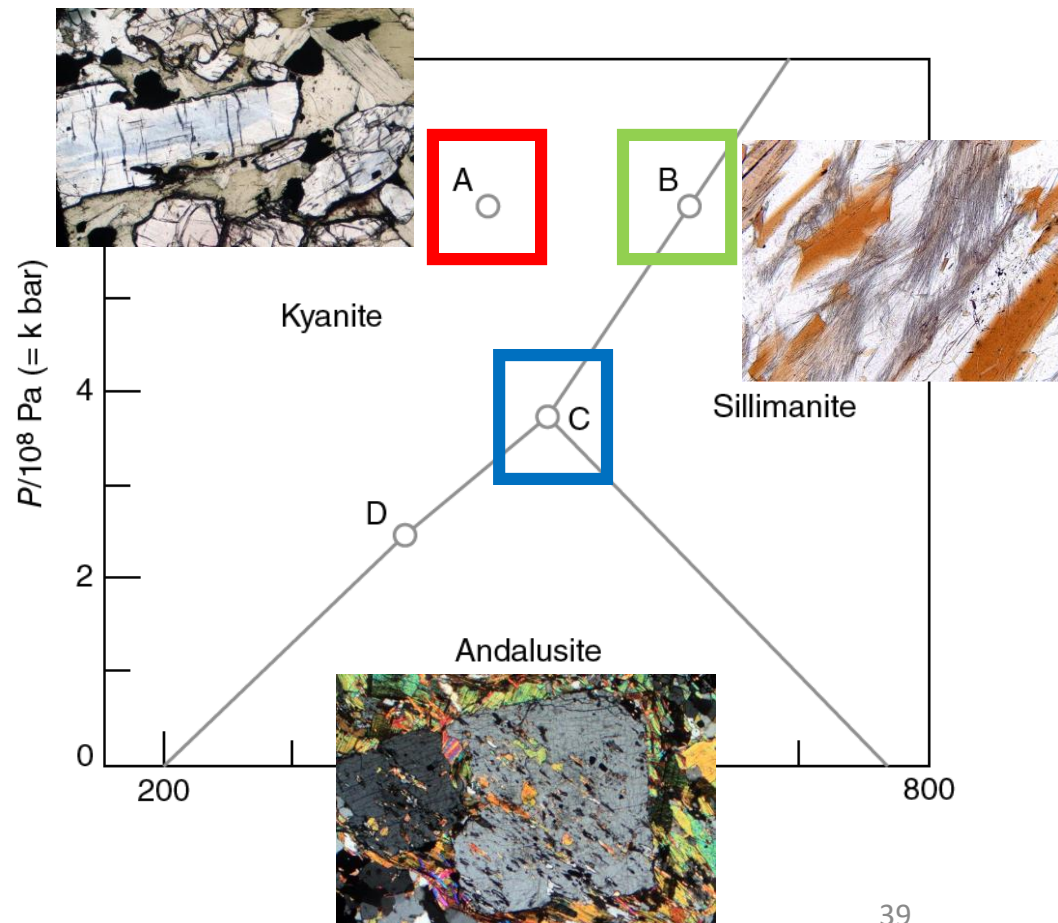


- **točka A** – leži u **polju** u kojem je stabilna samo **jedna** mineralna faza
- **točka B** – leži na **granici** među fazama odnosno između dva polja stabilnosti – na toj granici istovremeno su stabilne **dvije** faze koje se nalaze u susjednim poljima

- **točka C**

- tzv. **trojna točka**

- mjesto u kojem se sastaju tri polja stabilnosti odnosno tri granice među fazama → moguća je **samo jedna kombinacija tlakova i temperatura** na kojoj će sve tri faze **stabilno koegzistirati**



- na temelju položaja **točke C** u dijagramu jasno je da **trofazna mineralna zajednica**, kada se javlja u realnom geološkom sustavu (stijeni), upućuje na **vrlo precizne P-T uvjete** u kojima je nastala – ta tri minerala mogu koegzistirati samo pri jednom, točno definiranom iznosu P i T

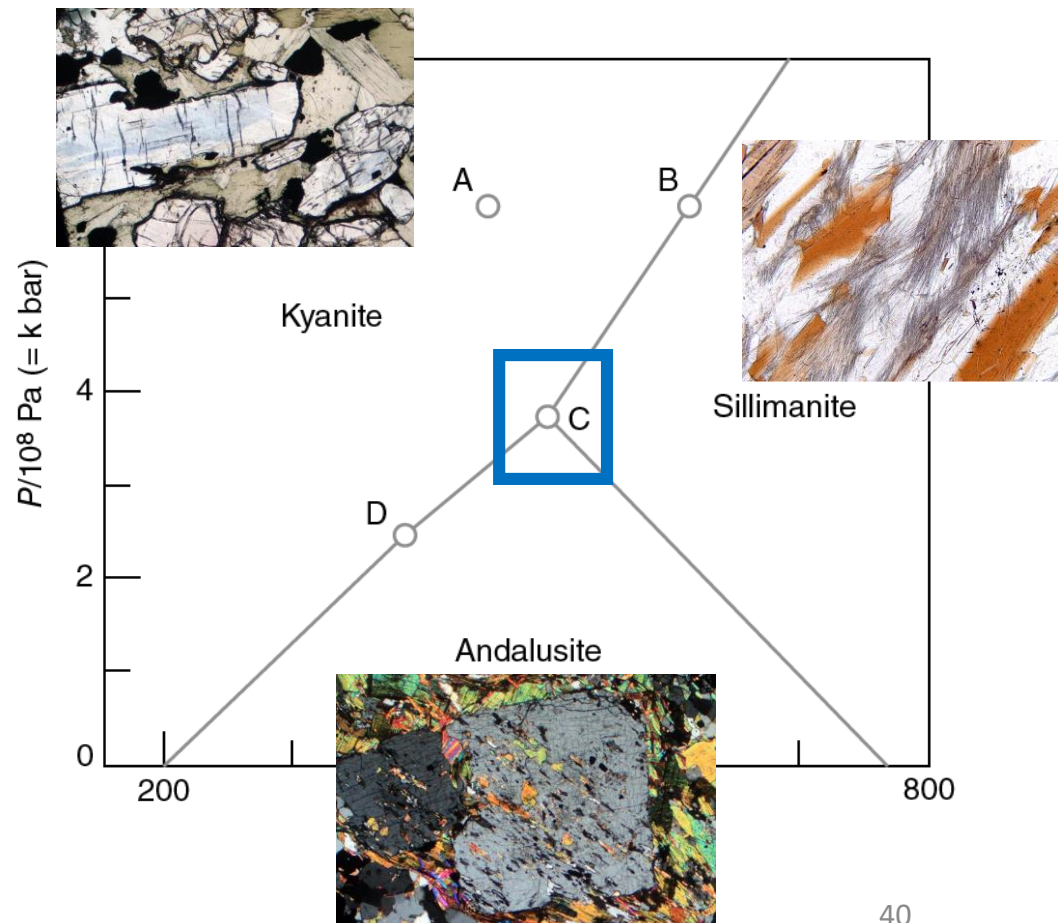
- pravilo faza - izračun iznosa varijance (stupnjeva slobode)

$$P = 3$$

$$C = 1$$

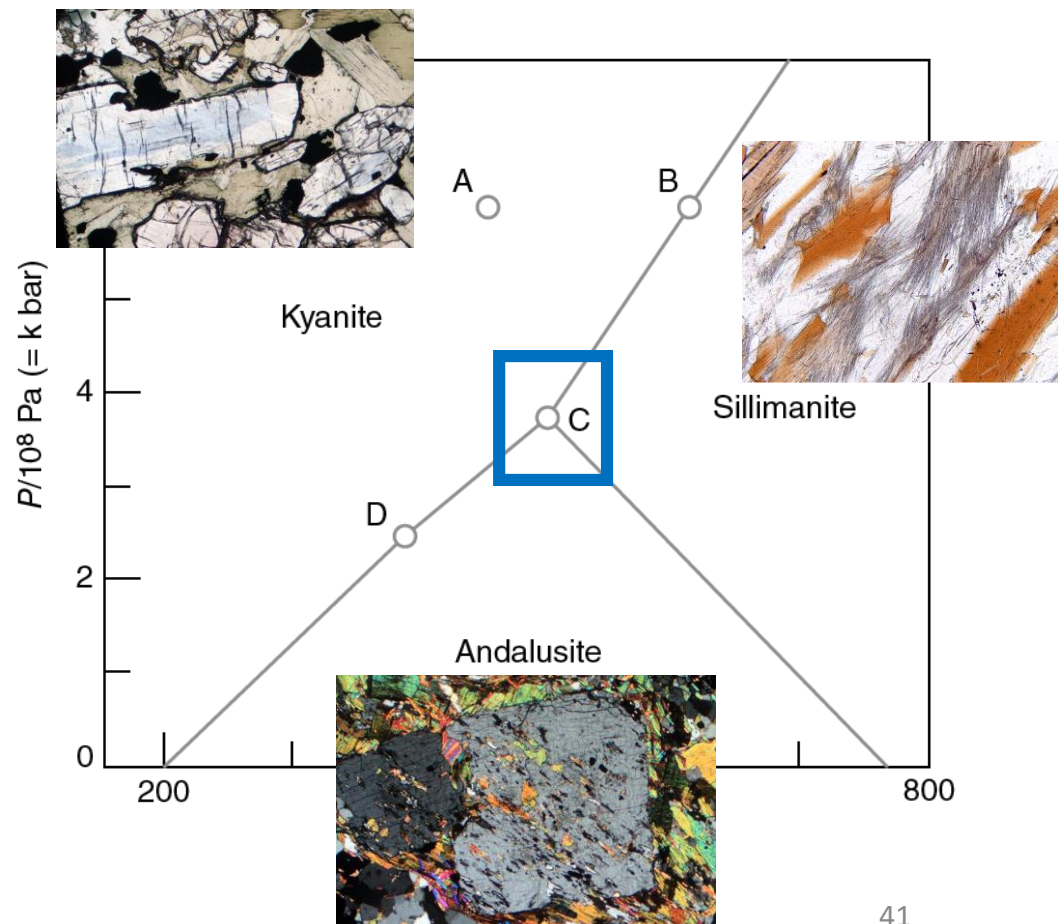
$$3 + F = 1 + 2 \rightarrow F = 0$$

- broj stupnjeva slobode - jednak nuli = ne možemo mijenjati niti P niti T, a da pri tome sustav ostane u ravnoteži

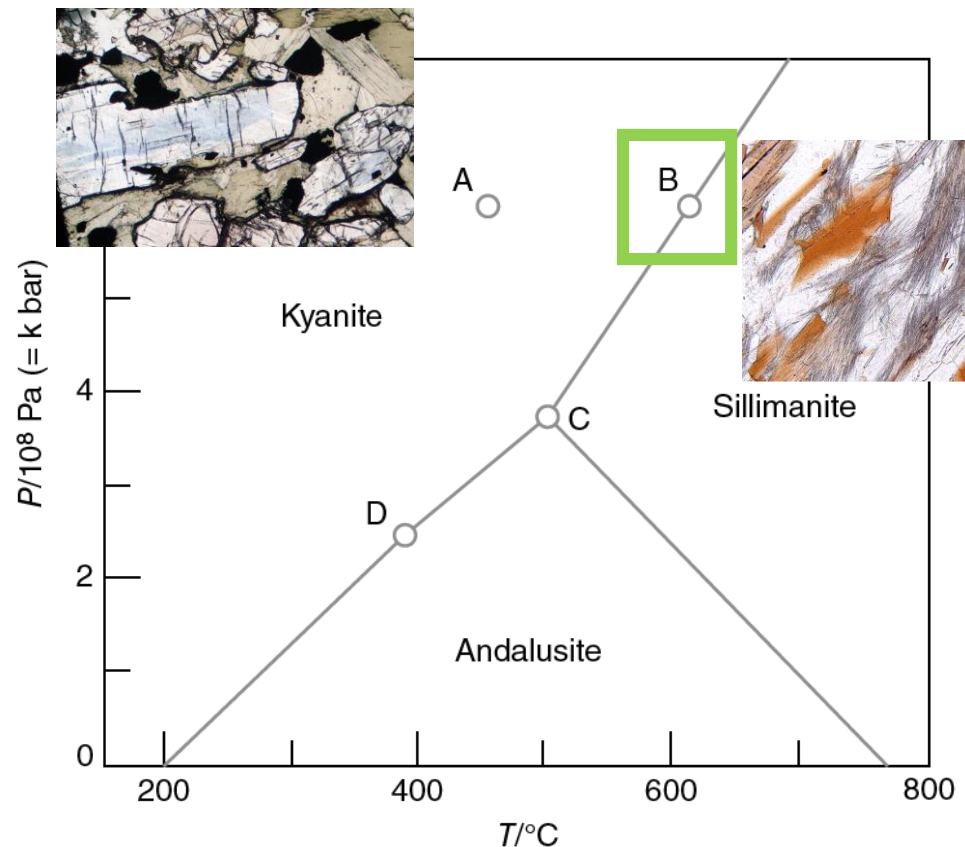


- takva situacija u kojoj je broj stupnjeva slobode jednak nuli zove se invarijantna = **invarijantna točka**
- što nam to znači u realnim uvjetima – u stvarnoj stijeni:

- 1) da imamo stjenski zapis ravnotežnog stanja, a ne samo nepotpunu reakciju prijelaza jednog polimorfa u drugi;
- 2) P-T koordinate invarijantne točke su nam točno poznate iz eksperimentalnih podataka

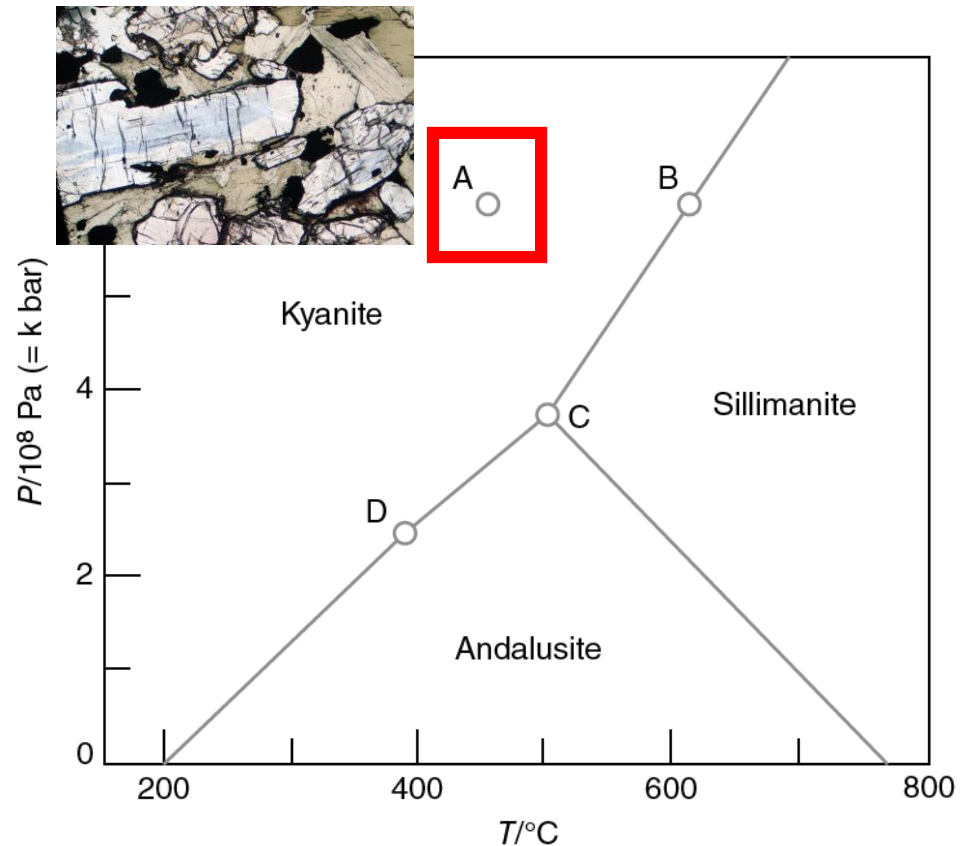


- **dvofazna ravnoteža** – daje manje informacija o postizanju ravnoteže
 - koegzistencija dviju faza upućuje na nešto veću mogućnost **varijacije** tlaka i temperature nego u prethodnom slučaju
- položaj točke B na granici među fazama = koegzistiraju dvije mineralne faze
- ne možemo znati točnu vrijednost tlaka (ili temperature) ukoliko nam druga vrijednost iz tog para nije fiksna/poznata
- imamo mogućnost odrediti samo jednu vrijednost, P ili T, → druga će biti točno određena zbog položaja točke na granici među fazama
- broj stupnjeva slobode (varijanca) je u ovom slučaju 1 = linija je **univarijantna**



- u slučaju točke A, kada se jedna faza javlja samostalno, odnosno točka nalazi unutar polja, možemo neovisno varirati P i T
- broj stupnjeva slobode je 2 = polje je **dvovarijantno**

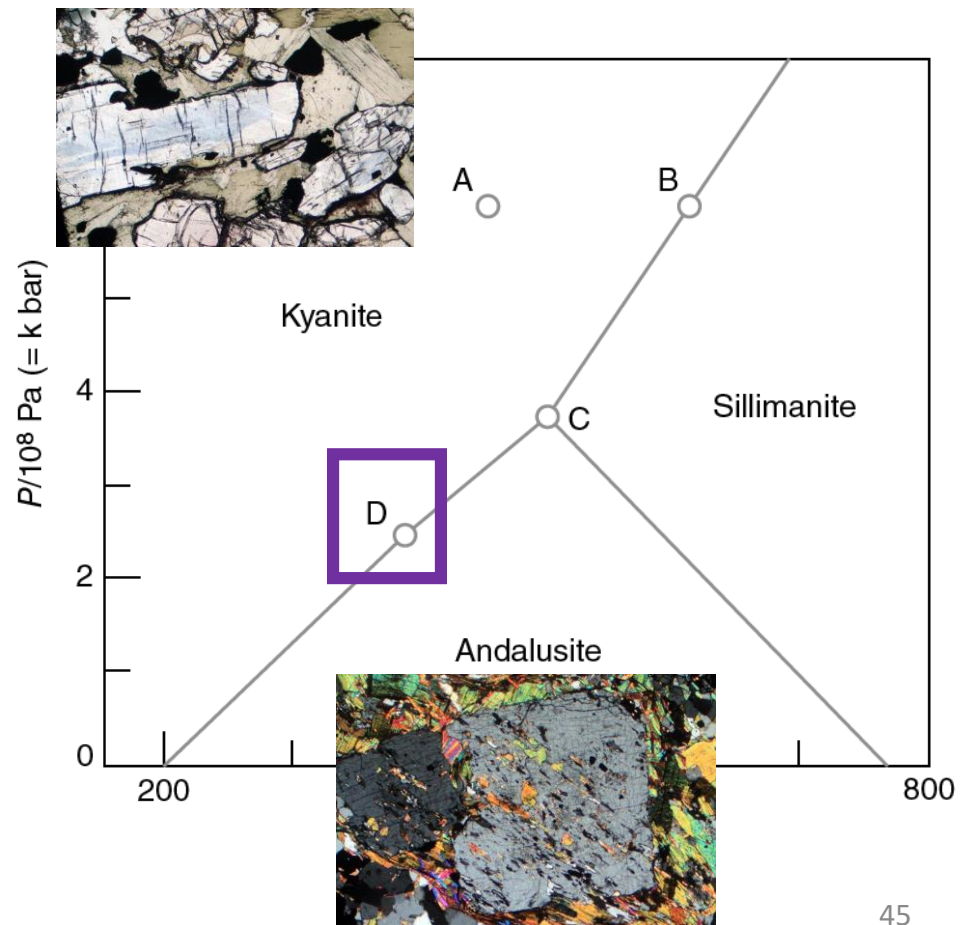
- **jednofazna polja** nose **najmanje geoloških informacija** - pronalazak samo jednog minerala u stijeni daje nam mogućnost vrlo velike varijacije i tlaka i temperature → ne možemo mnogo reći u postizanju ravnoteže u promatranom sustavu



Le Chatelierovo načelo

- podloga faznih dijagrama - eksperimentalno utvrđene vrijednosti
- pitanje rasporeda faza u faznom dijagramu
 - *Zašto je neki mineral stabilan na visokim tlakovima, dok je drugi samo na niskim? Koje svojstvo minerala određuje njihovo takvo ponašanje? Itd.*
- odgovori - u jednostavnom načelu koje je objavio *Le Chatelier* 1884: kada sustav, koji se nalazi u ravnoteži, prolazi kroz promjenu fizičkih uvjeta, tada će se on **mijenjati u onom smjeru koji teži minimiziranju/poništanju promjena**
 - "fizički uvjeti" znače tlak i temperaturu
- praktični primjer: promatramo sustav kijanit-andaluzit u točki D na prethodnom dijagramu

- *Kako će sustav u ravnoteži odgovoriti na pokušaj promjene tlaka (bez istovremene promjene temperature)?*
- mineralna zajednica prilagodit će se na način da pređe u **kompaktiniji oblik**, jer na taj način može **kompenzirati povećanje tlaka**
- sustav andaluzit-kijanit: andaluzit (gustoće 3.2 kgdm^{-3}) rekristalizira u gušći kijanit (3.6 kgdm^{-3})
- dopuštanjem da udio kijanita raste na račun andaluzita, sustav će u tom trenutku **spriječiti** bilo kakvu promjenu tlaka

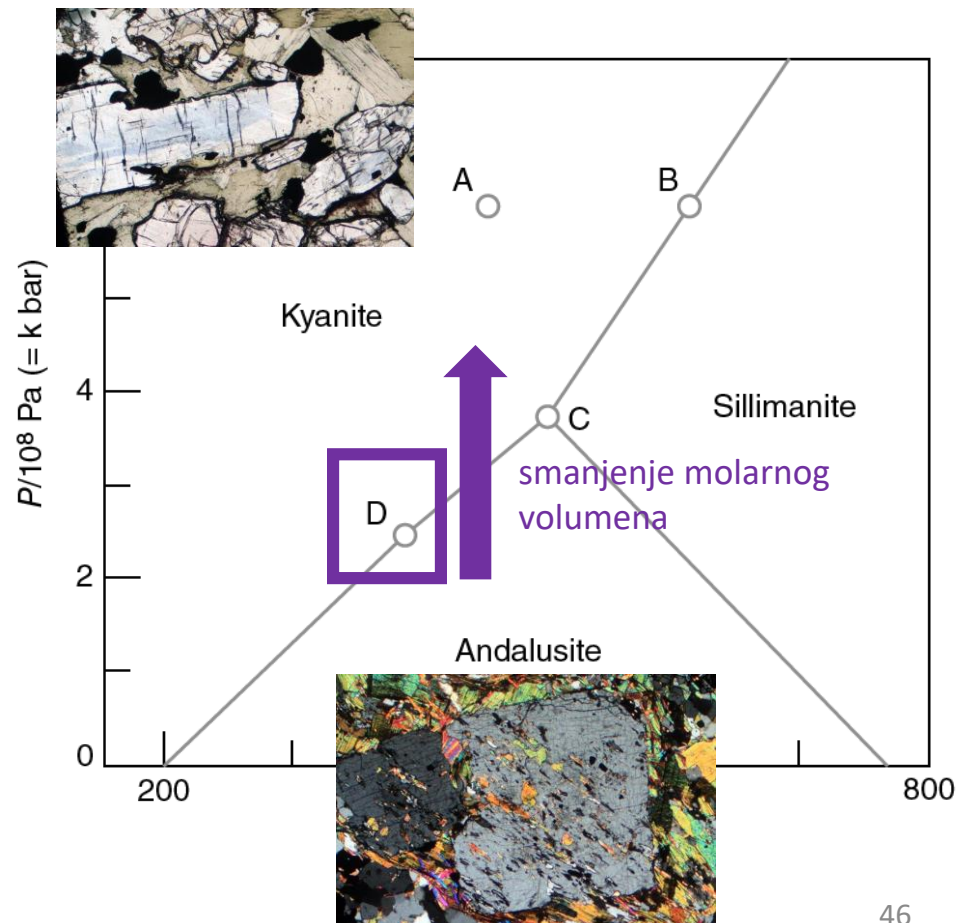


- međutim, ako dođe do **potpune transformacije odnosno utroška andaluzita**, sustav više neće biti u stanju univarijantne ravnoteže → porast tlaka i ulazak u **kijanitno polje**

- prema *Le Chatelierovom načelu* može se pokazati da će u bilo kojem faznom dijagramu **mineralna zajednica veće gustoće (manjeg molarnog volumena)** biti na **visokotlačnoj** strani reakcijske krivulje/granice

End-member	$\Delta_f H$	S	V
Andalusite (and)	-2588.72	92.70	5.153
Kyanite (ky)	-2593.02	83.50	4.414
Sillimanite (sill)	-2585.85	95.40	4.986

(izvor: Holland & Powell, 2011)



- druga posljedica *Le Chatelierovog načela*:
 - mineralna zajednica na visokotemperaturnoj strani ravnotežne granice je uvijek ona koja ima **višu entalpiju**

End-member	$\Delta_f H$	S	V
Andalusite (and)	-2588.72	92.70	5.153
Kyanite (ky)	-2593.02	83.50	4.414
Sillimanite (sill)	-2585.85	95.40	4.986

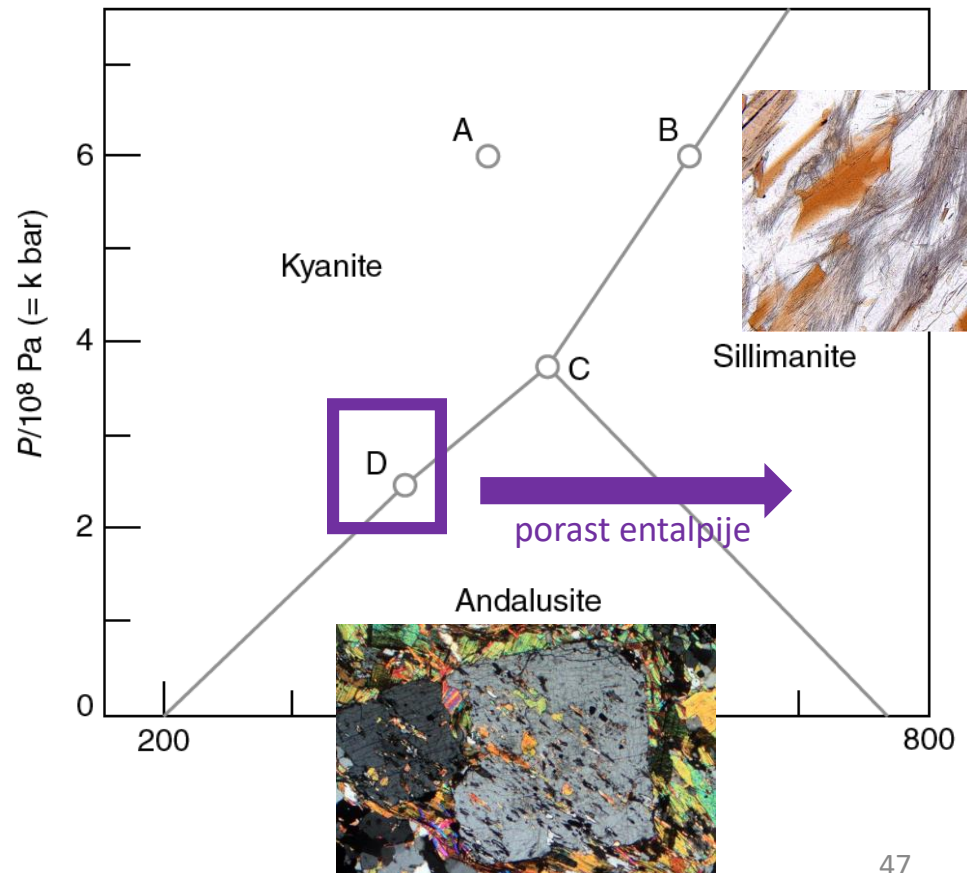
(izvor: Holland & Powell, 2011)

Pazi = entalpija je negativna!!!

$-2593.02 < -2588.72$

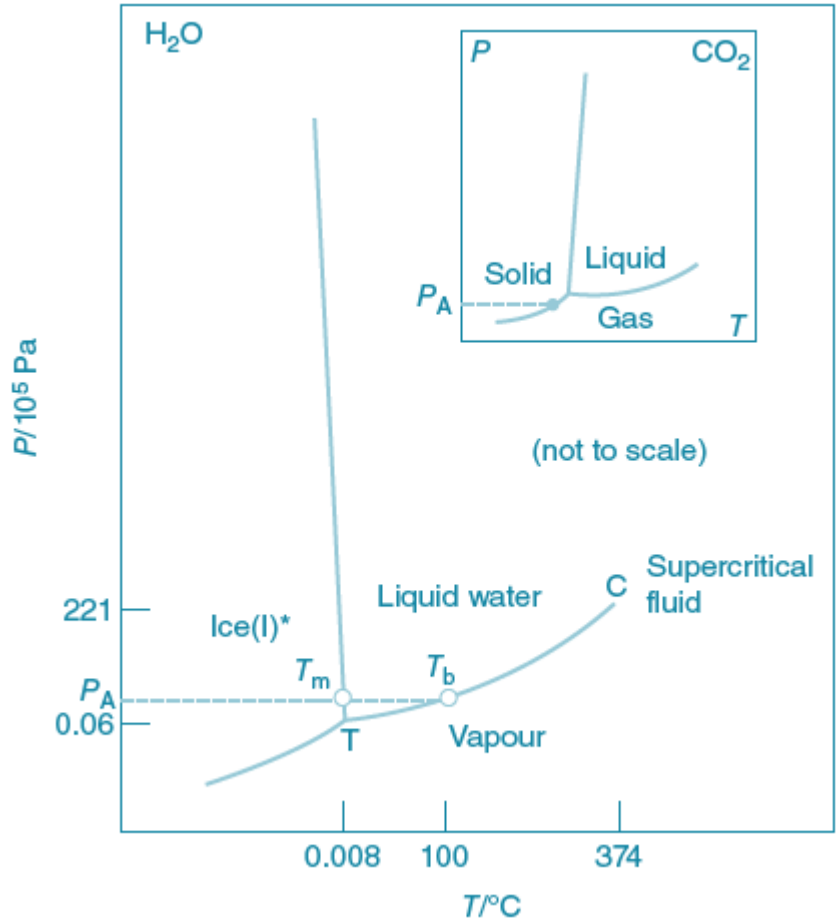
odnosno

$-2588.72 < -2585.85$



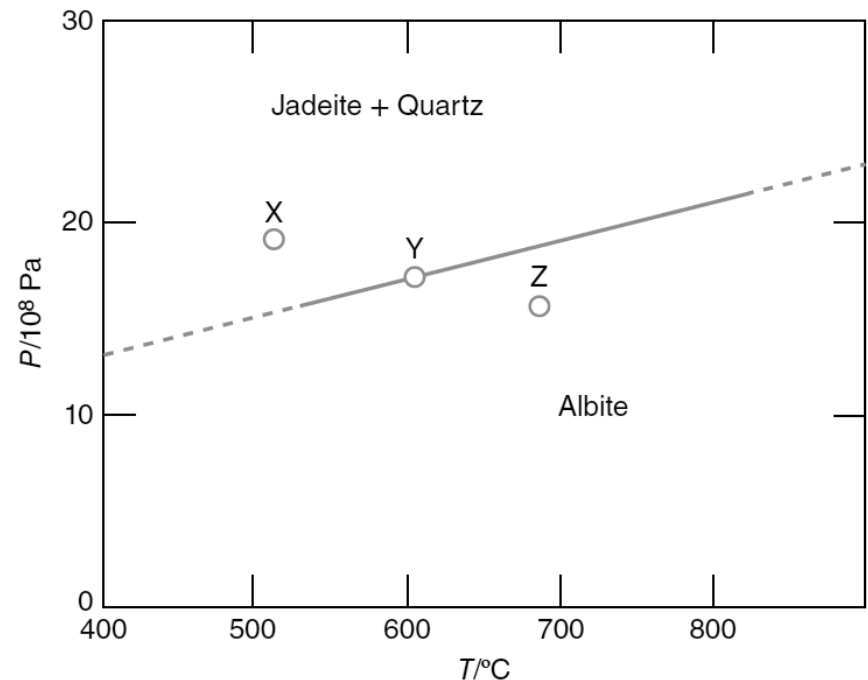
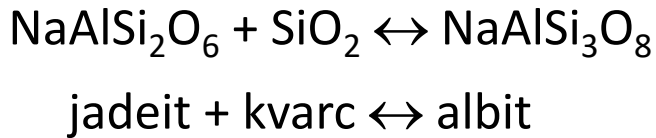
- drugi primjer jednofaznog sustava - voda

- **Domaća zadaća - Gill, Box 2.2, str. 22-23!**
- samostalna analiza dijagrama
- ispis ključnih činjenica
- izdvojiti specifičnosti ponašanja vode



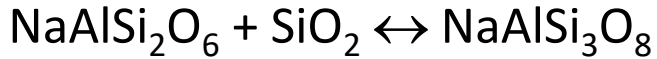
Fazni dijagrami u P-T prostoru

- najčešći oblik faznih dijagrama
- primjer faznog dijagrama koji pokazuje varijaciju tlaka i temperature u sustavu koji se sastoji od **više komponenata**:



- napomena: univarijantna granica NIJE prijelaz između faza, već predstavlja reakciju između pojedinih komponenti sustava

Koliko komponenata je potrebno da kemijski opišemo sve faze u sustavu?



Odgovor:

dvije komponente:

1) $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

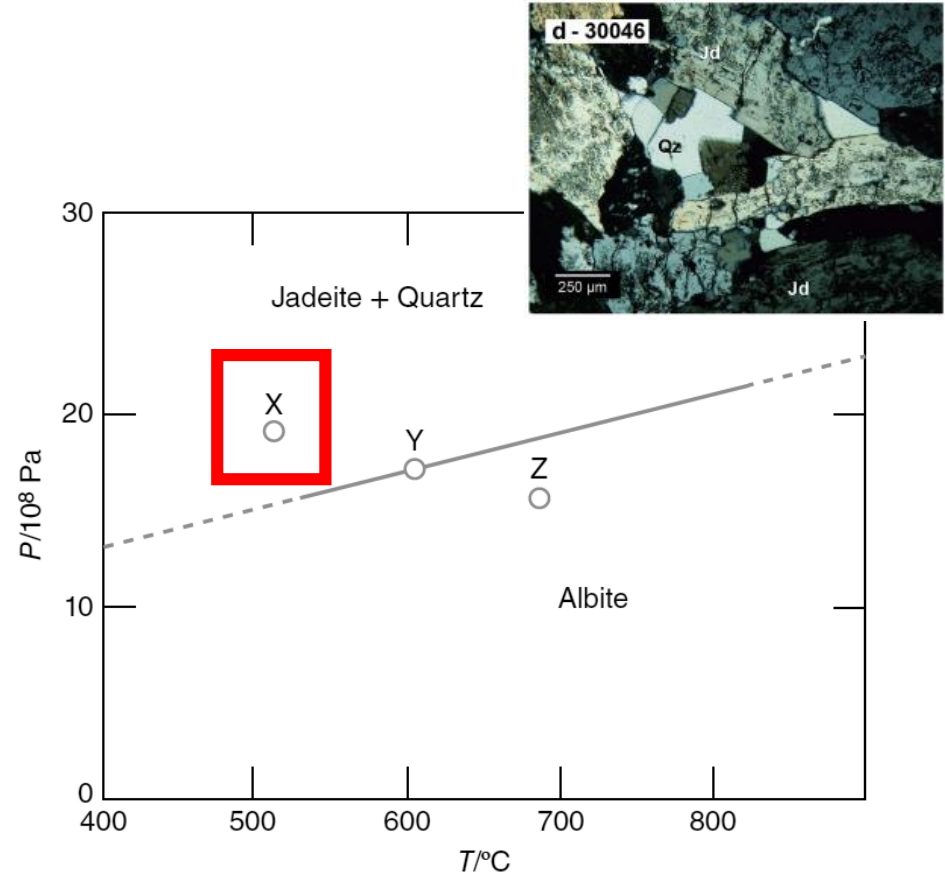
2) SiO_2

Točka X - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

slijedi: $F = 2 \rightarrow$ dvovarijantno polje



Točka Y - Koliki je broj stupnjeva slobode?

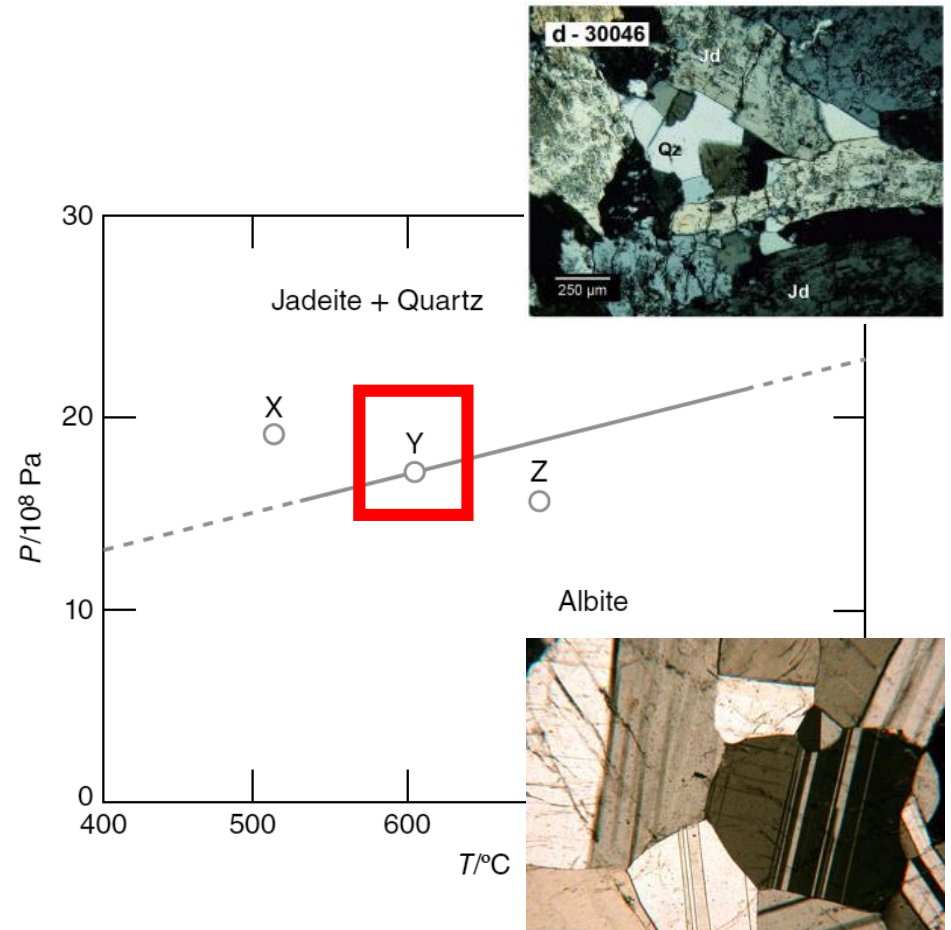
Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

slijedi: $F = 1 \rightarrow$ univarijantna linija

Na njoj su stabilne sve tri faze, samo jedna varijabla (P ili T) mora biti specificirana kako bismo odredili fizičko stanje sustava.

Vrijednost druge varijable očitava se sa reakcijske linije.



Točka Z - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Oprez: polje albita!!! - samo jedna mineralna faza

Primjena pravila faza:

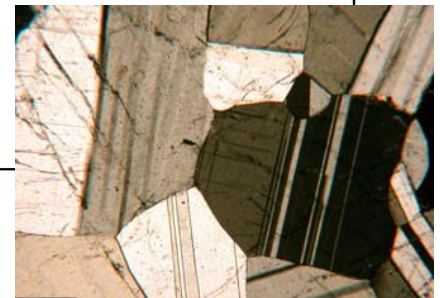
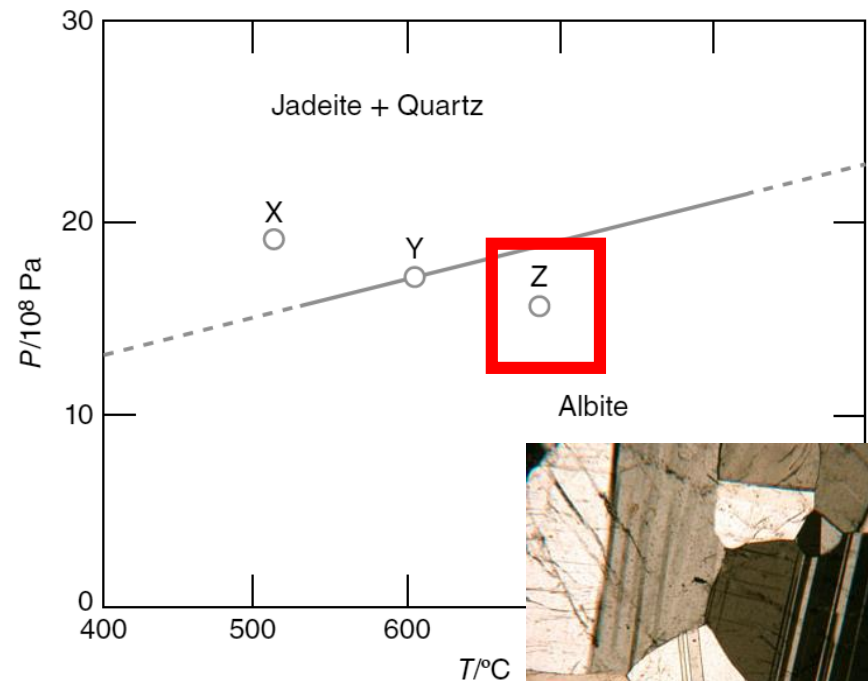
$$P + F = C + 2$$

slijedi: $F = 3$

Polje pokazuje **trivariantnu ravnotežu** - može se mijenjati neovisno tri varijable.

Dvije: **tlak i temperatura.**

Treća: **kemijski sastav** - točno određeni omjer jadeita i kvarca dati će albit, a da pri tome ne ostane kvarca u suvišku.



Slijedi da je **treća varijabla omjer NaAlSi₂O₆ : SiO₂.**

Primjena pravila faza u sustavima koji sadrže volatile (H₂O, CO₂...)

- **P_v-T** dijagrami

- npr. reakcije dehidracijskog taljenja

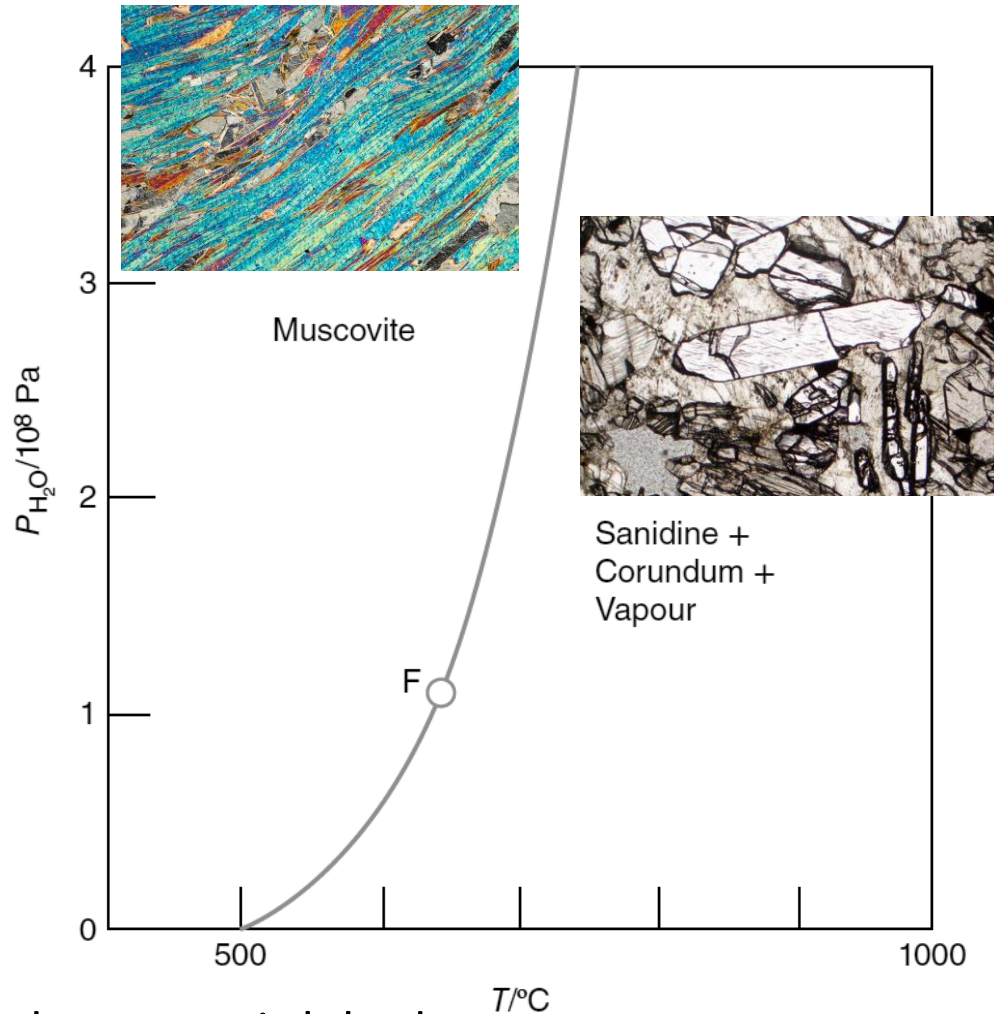
- primjer:



muskovit ↔ sanidin + korund + voda

Vrijedi primjena pravila faza, jedino su reakcijske granice povijene jer imamo **kompresibilnu fazu** (volumen!).

Komponente: KAlSi_3O_8 , Al_2O_3 , H_2O



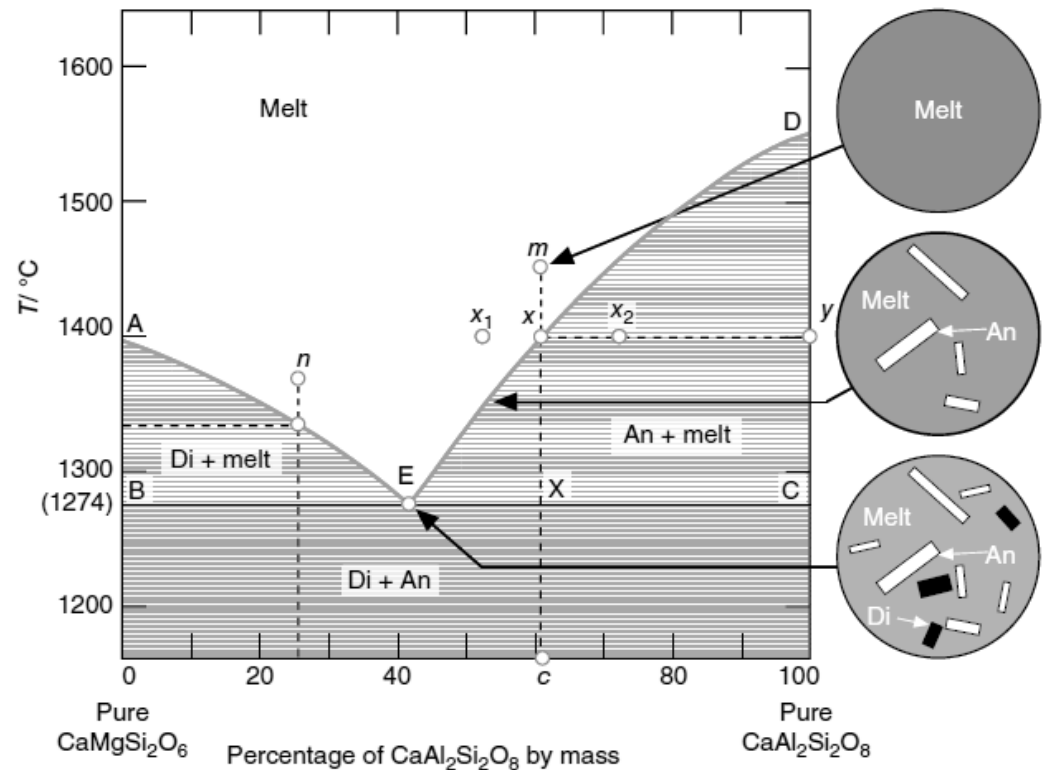
Točka F = na univariјantnoj liniji - jedan stupanj slobode

Fazni dijagrami u T-X prostoru

- promjena u **sastavu pojedinih faza** tijekom odvijanja reakcija
- **izobarni dijagram**
- kondenzirano pravilo faza: **$P + F' = C + 1$**

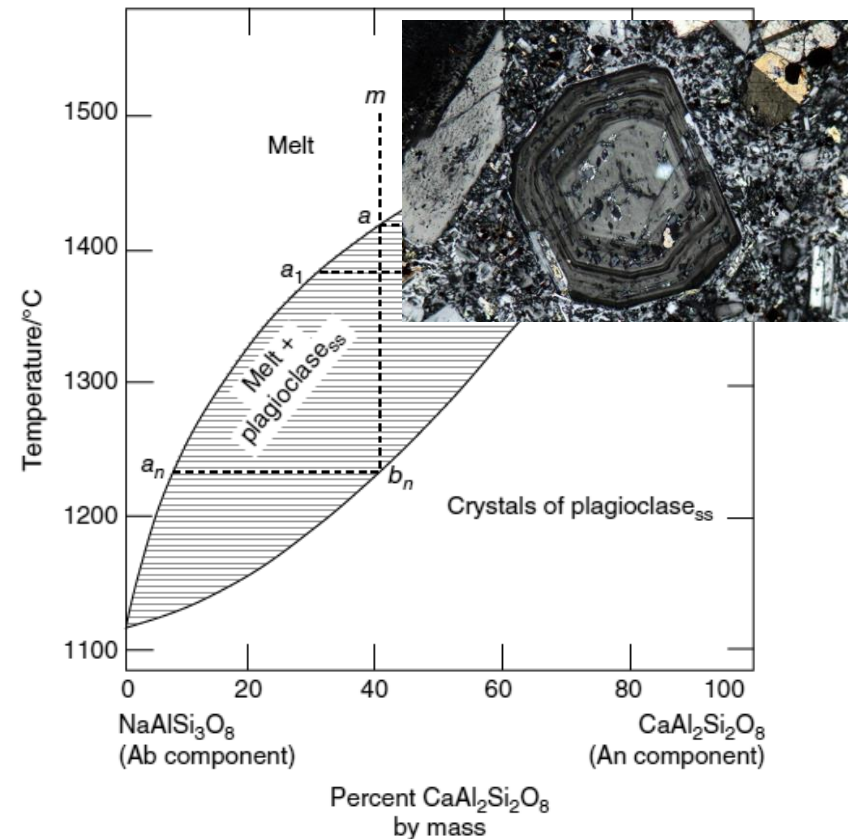
Kristalizacija u sustavima bez čvrstih otopina

- petrološki značajan primjer: Di-An (bazalt!); $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- polja: taljevina, taljevina + krutina, krutina
- izobarni dijagram - fiksni tlak! → drugačija primjena pravila faza
- polja ABE, CDE = univarijantna
- E = invariantna točka
- likvidus, eutektik



Kristalizacija u sustavima s čvrstim otopinama

- primjer: kristalizacija plagioklasa
- sastav kristala varira između dva krajnja člana → "otapanje" jednog krajnjeg člana u drugom = kristali mješanci, čvrste otopine
- ponovno izobarni dijagram → promatra se koegzistiranje kristala i taljevine kao funkcija temperature
- likvidus, solidus
- divarijantna polja (taljevina, plagioklas)
- univarijantno polje (taljevina+plagioklas)



Zaključno

- glavni ciljevi termodinamičkog promatranja geokemijskih sustava:
 - pitanje stabilnosti (ravnoteže)
 - definiranje uvjeta u kojima je nastala neka mineralna zajednica (npr. stijena) te uvjeta stabilnosti
 - predviđanje mogućih promjena u sustavu ukoliko mijenjamo neki od parametara (P, T ili X)

- najšira primjena (s kojom ste se susretali):
 - magmatska i metamorfna petrologija, rekonstrukcija geodinamskih okoliša nastanka stijena...
 - kompleksni prirodni sustavi → velik broj kemijskih komponenata i faza → korištenje računalnih termodinamičkih programa (THERMOCALC, PerpleX...)