



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Γεωχημεία

Ενότητα 1: Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό
της γης

Χριστίνα Στουραϊτη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό της γης

Στοιχεία Θερμοδυναμικής

I. Βασικές αρχές

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή

2. Ορισμοί

- Χημική Ισορροπία
- Σύστημα
- Φάση
- Συστατικό

3. Χημική Ισορροπία



Εισαγωγή

- Ποιο είναι το αντικείμενο της Θερμοδυναμικής;
- Πως και γιατί γίνονται οι αλλαγές στην κατάσταση ενός συστήματος;
- Ποιο είναι το αντικείμενο της Χημικής Θερμοδυναμικής;
- Γιατί συντελούνται οι μετασχηματισμοί της ύλης; Ποιές χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται αυθόρμητα; Ποιά είναι η ωθούσα δύναμη για να λάβει χώρα μια αντίδραση; Πόσο μπορεί να προχωρήσει μία αντίδραση; Ποιές μεταβολές ενέργειας συνοδεύουν τις αντιδράσεις;
- Η κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος καθορίζεται συναρτήσει των **καταστατικών μεγεθών** του, που είναι:
 - Η Θερμοκρασία (T)
 - Ο Όγκος (V)
 - Η Πίεση (P)
 - Η σύσταση (N_k)



Καθημερινά παραδείγματα

- Πως γίνεται η μετατροπή του πάγου σε νερό και το αντίστροφο (αναστρέψιμη μεταβολή)?
- Γιατί διαλύεται ο αλίτης (κρυσταλλικού NaCl) στο νερό? Απαιτείται ενέργεια ή παρέχεται ενέργεια στο περιβάλλον?
- Είναι δυνατό σε ένα πέτρωμα, το διαμάντι (υψηλής πίεσης ορυκτό του C) να συνυπάρχει με το γραφίτη (χαμηλής πίεσης ορυκτό του C)?
- Αν καούν ο γραφίτης και το διαμάντι, ποιό από τα δύο μας δίνει θερμότητα ?
- Η Χημική Θερμοδυναμική μας παρέχει τα μέσα για να απαντήσουμε σε τέτοιου τύπου ερωτήσεις.



Αντικείμενο του μαθήματος

- Το μάθημα αυτό ασχολείται με την πρόβλεψη της κατεύθυνσης των χημικών αντιδράσεων και την πρόβλεψη των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας της χημικής ισορροπίας.
- Στη γεωλογία, αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της γης και στο εσωτερικό της γης.
- Για να μπορέσουμε να κάνουμε τις προβλέψεις αυτές, θα πρέπει να είμαστε σε θέση να καθορίσουμε τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια ενός συνδυασμού αντιδρώντων και προϊόντων, σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Παρακαλώ σημειώστε ότι, αν και μπορεί να είμαστε σε θέση να προβλέψουμε την κατεύθυνση μιας χημικής αντίδρασης, δεν θα είμαστε σε θέση να προβλέψουμε το πόσο γρήγορα, ή αργά θα ολοκληρωθεί η αντίδραση (ταχύτητα της αντίδρασης). Η πραγματική επίτευξη της ισορροπίας εξαρτάται από την κινητική και είναι πιο πιθανό να συμβεί με την πάροδο του χρόνου και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Περιγραφή του Θερμοδυναμικού Συστήματος

Για τη περιγραφή της θερμοδυναμικής κατάστασης ενός συστήματος χρησιμοποιούνται συχνά και οι **καταστατικές ιδιότητες** του συστήματος που δεν είναι τίποτε άλλο παρά συναρτήσεις των καταστατικών μεγεθών του συστήματος.

Οι σπουδαιότερες καταστατικές ιδιότητες ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι:

- **Εσωτερική Ενέργεια (U)** – Internal Energy $U = f(T, V, N_k)$
- **Ενθαλπία (H)** – Enthalpy $H = f(T, V, N_k)$
- **Εντροπία (S)** – Entropy $S = f(T, V, N_k)$
- **Ελεύθερη Ενέργεια (G)** – Gibbs Free Energy $G = f(T, V, N_k)$



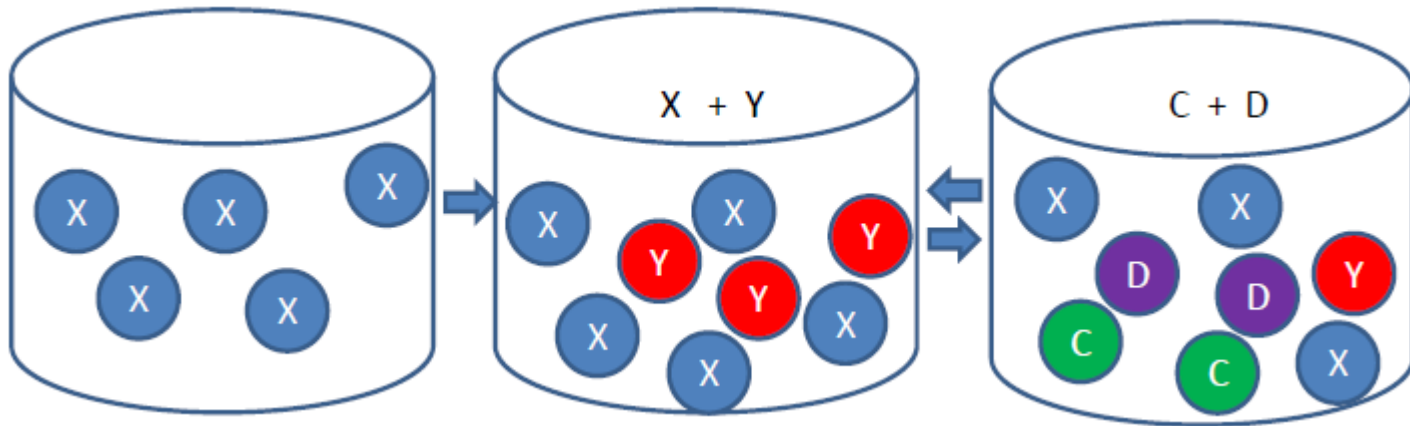
Χημική Ισορροπία

Παράδειγμα, η αντίδραση: $X + Y \rightarrow C + D$ (πλήρη μετατροπή).

Όμως σε πολλές περιπτώσεις δεν γίνεται πλήρης αντίδραση, γιατί λαμβάνει χώρα η αντίστροφη αντίδραση, $C + D \rightarrow X + Y$ (διάσπαση).

Έτσι πολλές αντιδράσεις είναι ημιτελής.

Η αντίδραση έφτασε σε κατάσταση **Χημικής ισορροπίας**: $X + Y \leftrightarrow C + D$, όταν δεν συντελείτε καμιά περαιτέρω αλλαγή στην ύλη, δηλαδή με τον ρυθμό που αντιδρούν τα $X + Y$ για να δώσουν τα $C + D$, με τον ίδιο ρυθμό αυτά διασπώνται για δώσουν τα $X + Y$.



Χημική Ισορροπία

Σε μια χημική αντίδραση, ο όρος **ισορροπία = αναστρέψιμη αντίδραση** (η αντίδραση συντελείται σε απεριόριστα μικρά βήματα όπου, η ισορροπία μπορεί να επιτυγχάνεται, σε κάθε βήμα).

Στην πραγματικότητα, τα **γεωχημικά συστήματα** σπανίως φτάνουν σε κατάσταση ισορροπίας:

- Μια **μη αναστρέψιμη αντίδραση** ποτέ δε θα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας.
- Μια αντίδραση μπορεί να **μην φτάσει στην κατάσταση της ισορροπίας** είτε, γιατί ο ρυθμός αντίδρασης προς την μια ή την άλλη κατεύθυνση είναι πολύ χαμηλός ή, γιατί κάποια από τα προϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται από το σύστημα (πχ. Κλασματική Κρυστάλλωση).



ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ



- **ΣΥΣΤΗΜΑ** ονομάζεται το υποσύνολο του σύμπαντος (γη-υδρόσφαιρα-ατμόσφαιρα-βιόσφαιρα) που επιθυμούμε να μελετήσουμε. Συνήθως στη γεωχημεία ως σύστημα, ορίζουμε ένα πέτρωμα ή ένα ορυκτό, ή το μάγμα ή ένα υδροθερμικό διάλυμα ή ένα υδατικό διάλυμα, που υφίστανται μια χημική μεταβολή.
- **ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ** ονομάζεται όλο το υπόλοιπο σύμπαν εκτός του συστήματος.
- **ΟΡΙΟ** ονομάζεται η διεπιφάνεια (interface) που διαχωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον.

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος καθορίζεται πλήρως από τη φύση των αλληλεπιδράσεων του με το περιβάλλον, η οποία με τη σειρά της καθορίζεται αποκλειστικά από το είδος των ορίων. Τα θερμοδυναμικά συστήματα διακρίνονται:

- **Μονωμένα** (isolated)
- **Κλειστά** (closed) (πχ. ισοχημική μεταμόρφωση πετρώματος)
- **Ανοικτά** (Open)



ΣΥΣΤΗΜΑ

Φάση (P):

Περιορισμένο τμήμα ενός συστήματος, με ξεχωριστές φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες.

Ένα σύστημα αποτελείται από μία ή περισσότερες φάσεις.

π.χ.

- Σε ένα πέτρωμα φάσεις μπορεί να είναι τα διάφορα ορυκτά.
- Σε ένα μαγματικό σύστημα, το τήγμα και η ρευστή φάση (H_2O , CO_2 , CO).
- Σύστημα του νερού: υδρατμοί (αέρια φάση), πάγος, νερό.



ΣΥΣΤΗΜΑ

Συστατικά (C):

Κάθε φάση ενός συστήματος μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ένα ή περισσότερα συστατικά. Για κάθε φάση τα συστατικά δύναται να καθοριστούν με διαφορετικούς τρόπους.

π.χ. Ισόμορφη παράμειξη Ολιβίνη – $(\text{Mg, Fe})_2 \text{SiO}_4$

- Mg_2SiO_4 και Fe_2SiO_4 (ακραία μέλη)
- MgO , FeO , SiO_2 (οξειδία κύριων στοιχείων)
- Mg^{+2} , Fe^{+2} , Si^{+4} , O^{-2} (ιόντα)

Η επιλογή των συστατικών που θα χρησιμοποιηθούν είναι αυθαίρετη, ανάλογα με τον τύπο του θερμοδυναμικού προβλήματος.



ΣΥΣΤΗΜΑ

Συστατικά (C)

Συνήθως, για να περιγράψουμε ένα σύστημα επιλέγουμε τα **ακραία μέλη** μιας ισόμορφης παράμειξης (solid solution), γιατί για αυτές τις ενώσεις υπάρχουν θερμοδυναμικά δεδομένα.

Ορυκτή φάση	Ακραία Μέλη		
Ολιβίνη $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$	Φοστερίτης Mg_2SiO_4	Φαϋαλίτης Fe_2SiO_4	
Άστριος $(\text{K, Na, Ca}) (\text{Al, Si})_2\text{O}_8$	K-ουχος Άστριος KAlSi_3O_8	Ανορθίτης $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Κλινοπυρόξενος $(\text{Ca, Na}) (\text{Mg, Fe}^{+2}, \text{Al}^{+3}) \text{SiO}_6$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{CaFe}+2\text{Si}_2\text{O}_6$	NaAlSiO_6



Χημική Ισορροπία

Έστω η χημική αντίδραση:



Πότε επιτυγχάνεται χημική ισορροπία?

$$R_{\text{forward}} = k_{\text{forward}} [X] [Y] \text{ (προς τα δεξιά)}$$

$$R_{\text{reverse}} = k_{\text{reverse}} [C] [D] \text{ (προς τα αριστερά)}$$

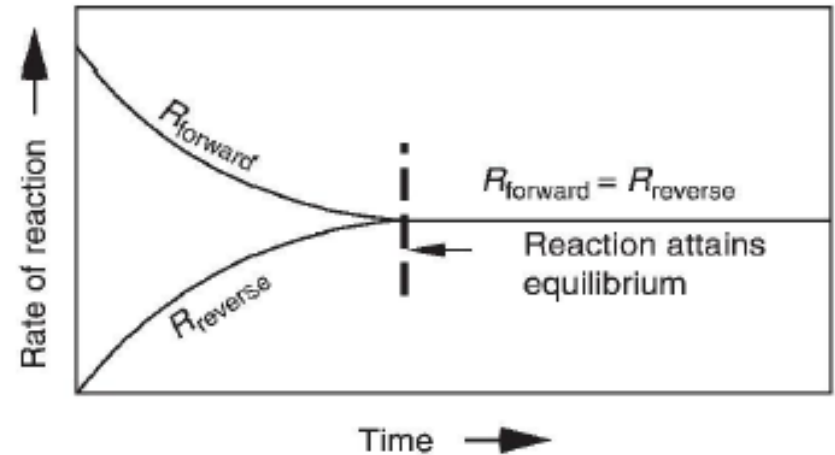
R , ρυθμός αντίδρασης

k , σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης

$[]$, συγκέντρωση του συστατικού

Χημική ισορροπία επιτυγχάνεται όταν $R_{\text{forward}} = R_{\text{reverse}}$

$$\frac{k_{\text{forward}}}{k_{\text{reverse}}} = \frac{[C] [D]}{[X] [Y]} = K \text{ (σταθερά)}$$



Introduction to Geochemistry: Principles and Applications, First Edition. Kula C. Misra.
© 2012 Kula C. Misra. Published 2012 by Blackwell Publishing Ltd.

1



Χημική Ισορροπία

Στη γενική περίπτωση μιας αναστρέψιμης αντίδρασης, σε συνθήκες πίεσης (P), θερμοκρασίας (T):



Σταθερά Φαινόμενης Ισορροπίας K_{app}

$$\frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d \dots}{[X]_{eq}^x [Y]_{eq}^y \dots} = K_{app}$$



Σταθερά Ισορροπίας

$$\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_X^x a_Y^y \dots} = K_{eq}$$

K_{eq} , **Σταθερά Ισορροπίας** της αντίδρασης.

a_c^c , ενεργότητα του συστατικού (δεν είναι η συγκέντρωση).

Αρχή της χημικής ισορροπίας

Κάθε μονωμένο σύστημα εξελίσσεται πάντα προς μια κατεύθυνση στην οποία δεν παρατηρείται καμιά φυσική ή χημική μεταβολή και η οποία ονομάζεται κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας αντιπροσωπεύει πάντα μια “ΝΕΚΡΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ” στην οποία δεν υφίσταται η έννοια της εξέλιξης.



Σταθερά Ισορροπίας

Ενεργότητα - a_i

- Στα αέρια μίγματα,

a_i = μερική πίεση (P_i) του αέριου συστατικού i

(Νόμος του Dalton, για τα ιδανικά αέρια)

$$P_i = n_iRT/V \text{ και } P_i = X_iP$$

- Στα πολύ αραιά διαλύματα, για το διαλελυμένο συστατικό (i), ισχύει:

a_i = molality (m_i) (moles δ. ουσίας (i) /kg διαλύτη) ή

a_i = molarity (M_i) (moles δ/νης. ουσίας (i) /L διαλύματος) ή

σε ορισμένες περιπτώσεις ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα : mole fraction

X_i = mole διαλελυμένης ουσίας (i) / συνολικά moles του διαλύματος



Φυσική σημασία του K_{eq}

- Το μέγεθος του K_{eq} , μας δίνει πληροφορίες για την τάση της αντίδρασης:
- **Μεγάλη τιμή του K_{eq}** , δείχνει την τάση του συστήματος να κινηθεί **προς τα προϊόντα** → θα προκύψουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των προϊόντων συγκριτικά με τα αντιδρώντα, στην κατάσταση της ισορροπίας
- **Μικρή τιμή του K_{eq}** , δείχνει την τάση του συστήματος να κινηθεί **προς τα αντιδρώντα**.
- Όταν για δεδομένες τιμές K_{eq} , δεν δίνονται οι συνθήκες P, T, υποθέτουμε ότι αναφέρονται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας (T= 298.15 K), πίεση (P= 1 bar ή 10^5 Pa).



Χημική Ισορροπία

Αρχή του Le Châtelier:

Όταν η χημική ισορροπία ενός συστήματος διαταραχθεί από μεταβολή **θερμοκρασίας**, **συγκέντρωσης** ή **πίεσης**, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση η οποία εξουδετερώνει τη μεταβολή. Μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας.

Θέση χημικής ισορροπίας:

Η σύσταση του μίγματος της αντίδρασης (αντιδρώντα-προϊόντα) στην κατάσταση χημικής ισορροπίας.



Επίδραση της Θερμοκρασίας στην ισορροπία

Παράδειγμα:

- Σε συνθήκες αύξησης της θερμοκρασίας, θα προτιμηθεί μια αντίδραση τήξης πετρώματος, γιατί απορροφά θερμότητα (τήξη είναι *ενδόθερμη αντίδραση*).
- Σε συνθήκες μείωσης της θερμοκρασίας, θα προτιμηθεί η αντίστροφη αντίδραση, δηλ. κρυστάλλωση του μάγματος, όπου έχουμε απελευθέρωση θερμότητας (*εξώθερμη αντίδραση*).



Επίδραση της Πίεσης στην ισορροπία

Παράδειγμα:

Μεταμόρφωση ενός πετρώματος σε **συνθήκες υψηλές πιέσεις**, λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



(Αλβίτης), (Νεφελίνης), (Ιαδειίτης)

Γραμμομοριακός Όγκος (Molar volume, σε cal/bar)

2.3917, 1.2944, 1.4435

Η αντίδραση οδηγεί σε ένα ορυκτό με πολύ μικρότερο όγκο σε σχέση με τα αντιδρώντα.



Θερμοδυναμικό Σύστημα

State of the system

Defined by various properties

Extensive – Mass (Σm), Volume (V), Enthalpy (H), Entropy (S), Gibbs free energy (G)

Intensive – Temperature (T), Pressure (P), Chemical potential of i (μ_i)

Contents of the system

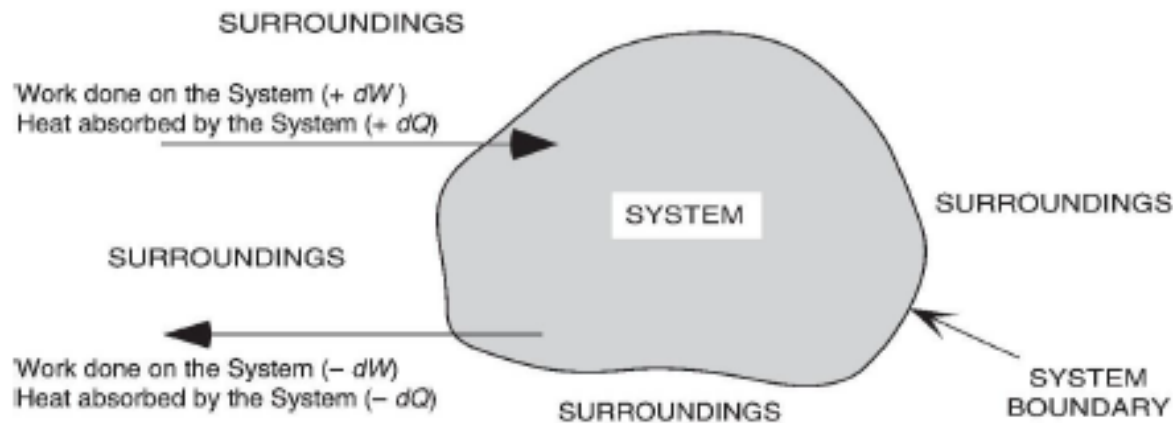
Phases (p), Components (c)

Phase rule: $f = c - p + 2$

Functions of state

Functions whose values are determined entirely by the initial and final states of the system, independent of the path taken for the change,

Examples: Volume, Enthalpy, Entropy, Gibbs free energy



Kinds of Systems (relative to surroundings)

	Mass exchange	Energy exchange
Isolated	no	no
Closed	no	yes
Open	yes	yes

Kinds of processes for change of state

- Isothermal (constant temperature; $dT = 0$)
- Isobaric (constant pressure; $dP = 0$)
- Isochoric (constant volume; $dV = 0$)
- Adiabatic (constant heat content; $dQ = 0$)

2

Introduction to Geodesistry: Principles and Applications, First Edition, Kula C. Misra.
© 2012 Kula C. Misra. Published 2012 by Blackwell Publishing Ltd.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Χριστίνα Στουραϊτή 2015. Χριστίνα Στουραϊτή. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/1)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Χημική Ισορροπία. Copyright 2012 Kula C. Misra. Πηγή: Introduction to Geochemistry: Principles and Applications, First Edition, Kula C. Misra.

Εικόνα 2: Θερμοδυναμικό Σύστημα. Copyright 2012 Kula C. Misra. Πηγή: Introduction to Geochemistry: Principles and Applications, First Edition, Kula C. Misra.

