

فصل اول - مقدمه ای بر ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیائی

۱ - ۱ - مقدمه

شناخت قوانین تشکیل منابع معدنی بر اساس تجزیه شیمیایی عناصر بدون کاربرد روش های شیمی فیزیک و روش های ترمودینامیک شیمیایی آنها غیر ممکن است. در تشکیل کانی ها، ترمودینامیک به عنوان ابزاری برای مطالعه کمی تبدیل شیمیائی عناصر آنهاست.

با استفاده از داده های تجربی و مشاهدات زمین شناسی، می توان قوانین طبیعی در ترکیب کانی ها و عناصر را در هنگام تبدیل آنها، به روش کمی تعیین کرد. آنالیز ترمودینامیکی فرایندهای طبیعی به واسطه فراهم نمودن امکان محاسبه نرخ پیشرفت فرایندها عملاً نقش مهمی را در مسائل زمین شناسی ایفا می کند. بطوریکه می توان پیشرفت فرایندها را به طور کمی محاسبه و پیش بینی نمود. نتایج این آنالیز ها مسائل جدیدی را در فرایندهای ژئوشیمیایی عناصر منابع طبیعی تعریف می کند.

کاربرد شاخه ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیایی در بسیاری از گرایش های مهندسی معدن و علوم وابسته از قبیل فراوری مواد معدنی، اکتشاف (ژئوشیمی محض و کاربردی)، زمین شناسی، سنگ شناسی، کانی شناسی مسلم شده است. امروزه جامع ترین مدل های ژئوشیمی اکتشافی علاوه بر داده های زمین شناسی، ژئوشیمی و ریاضی داده های ترمودینامیکی را نیز می طلبد.

مشاهداتی که ترمودینامیک فرایند های ژئوشیمیایی را تشکیل داده و تشریح می کند توسط قوانین علم خلاصه شده اند. یک قانون خلاصه ای از تجربه است. بنابراین ما با قوانینی ترمودینامیک مواجه می شویم که خلاصه ای از روابط بین خواص گروهی و بویژه مشاهدات صحرایی مربوط به فرایند های طبیعی هستند. مهمترین قوانین این شاخه عبارتند از :

قانون دیفوزیه یا پخش یا نفوذ (**diffusions**)، قانون ورنادسکی (**Vernadsky law**)، قانون فاز، قانون رائل، قانون ریکی (**riecks rule**)، قانون اثر جرم، قانون صفرم، قانون اول، قانون دوم و سوم ترمودینامیک و قانون حدی دبای- هوکل (**Debye- Huckel**). نخستین مرحله در به حساب آوردن یک قانون، پیشنهاد یک فرضیه است که بر حسب مفاهیم بنیادی تر می باشد. به عنوان یک مثال می توان فرضیات اتمی دالتون را که در مورد قوانین ترکیبات شیمیایی پیشنهاد شده اند نام برد. وقتی یک فرضیه تأیید شود ممکن است به صورت نتیجه موفق از تجربیات و آزمایشات بعدی استنتاج شده یا بوسیله فرموله کردن با دقت زیاد که آن را در داخل محیطی وسیع تر از نظر علمی قرار می دهد تا حد یک تئوری پیش می رود. در این کتاب ما با تعدادی از این تئوری ها مواجه خواهیم شد: از این قبیل تئوری ها می توان تئوری تعادل شیمیایی، تئوری دبای-هوکل، تئوری گازهای کامل، تئوری زون های آلتراسیون (دگراسانی متاسوماتیک)، تئوری زون بندی ژئوشیمیایی عناصر، تئوری بالانس ژئوشیمیایی، تئوری میدان های ژئوشیمیایی را نام برد. یکی از صفات مشخصه ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیایی، نظیر شاخه های دیگر آن است که تئوری های را توسعه داده و مدل هایی از سیستم را که نیاز به توصیف دارند قبول نماید یک مدل تغییر ساده شده ای از سیستم است که بر روی ضروریات مسئله تمرکز میکند. مدل ها به عنوان یک ابزار مناسب برای مطالعه فرایندها و پیامدها بطوری که مستقیماً خود پیامد را بررسی نمی کنند. بلکه روابط بین متغیرهای سازنده سیستم آنرا بررسی می کنند.

هدف اصلی مدل سازی در ژئوشیمی معادن (ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیایی) افزایش درک و بینش بین پارامترهای موثر در فرایندهایی است که در داخل یک سیستم واقعی در حال وقوع باشد. انواع مدل های ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیایی عبارتند از: (۱) مدل زمین شناسی که بر حسب ساختار داده هایی توصیفی و تئوری از فرایندهای طبیعی داده های تجربی مربوط به شاخه های مختلف ژئوشیمیایی حاصل میشود. (۲) مدل فیزیکوشیمیایی منعکس کننده روابط بین اجزاء مدل زمین شناسی با روابط ترمودینامیکی از جمله تعادل شیمیایی هست. (۳) مدل

های ریاضی که به طور کمی رفتار سیستم را بررسی و ارزیابی می نمایند. مورد استفاده قرار می گیرند. (۴) مدل های ژئوشیمیایی به طور کلی رفتار مهاجرت عناصر در سیستم های طبیعی (ژئوسفر) و انسان ساز را مطالعه میکند.

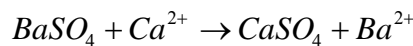
در حال حاضر در مسائل زمین شناسی از قوانین ترمودینامیکی بیشتر برای تعادل فرایندها استفاده می شود. مهمترین کاربردها و محدودیت های روش های ترمودینامیکی در حل مسائل زمین شناسی را می توان به صورت زیر تشریح نمود:

۱-۱-۱- کاربردهای روش های ترمودینامیک در حل مسائل زمین شناسی

(۱) ترمودینامیک در مسائل زمین شناسی کمک می کند که رهیافتی کلی در مورد مسیر احتمالی انواع واکنشها به دست آوریم. مثلا در مورد پایداری فازهای جامد $Al_2O_3-H_2O$ در شرایط ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار ۱ اتمسفر فازهای مورد توجه عبارتند از: الف) $Al(OH)_3$ ب) دیاسپور $AlO(OH)$. با استفاده از اطلاعات زمین شناسی می دانیم رسوبات قدیمی شامل دیاسپور بوده اما رسوبات جوان اقیانوسها شامل گیبسیت هستند، این ایده وجود دارد که دیاسپور در نتیجه هیدراته شدن گیبسیت تحت تاثیر حرارت به وجود آمده است و این مطلب را داده های تجربی به اثبات رسانده اند. از طرفی محاسبات ساده ترمودینامیکی نشان می دهد که در ۲۵ درجه سانتی گراد واکنش زیر بایستی خود به خودی انجام شود. سرعت این واکنش خیلی کم بوده بنابراین دیاسپور در سنگهای رسوبی، بیشتر در رسوبات قدیمی دیده می شود.



مثال دیگر اینکه برای تعیین مقدار تغییرات غلظت باریم در محلول هیدروترمال جهت تشکیل باریت با دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد، فرض می کنیم از نتایج داده های سیالات درگیر، غلظت کلسیم در باریت معلوم شود ($m_{Ca^{2+}} = 4.4 \text{ gr} / 1000 \text{ gr} H_2O$). از آنجائیکه آنکریت $(CaFe(CO_3)_2)$ در واکنش زیر تشکیل نمی شود:



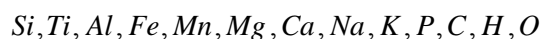
می توانیم بنویسیم:

$$K^0 = \frac{a_{Ba^{2+}}}{a_{Ca^{2+}}} = \frac{L_{BaSO_4}^0}{L_{CaSO_4}^0}$$

L^0 : حاصلضرب حلالیت باریت و آنکریت

با قرار دادن مقدار L^0 می توانیم مقدار K^0 را معادل $10^{-2.24}$ بدست آوریم. واضح است در صورت $\frac{a_{Ba^{2+}}}{a_{Ca^{2+}}} > 10^{-2.24}$ باریت تشکیل می شود. از آنجاکه مقادیر ضریب فعالیت یونهای باریم و کلسیم تقریباً یکسان است و معادله غلظت ها به صورت: $K^0 \cdot m_{Ca^{2+}} > m_{Ba^{2+}}$ است، بنابراین با این محاسبات می توان مشخص کرد که طی این شرایط اگر غلظت باریم در محلول بیشتر از $26 \text{ mg}/1000\text{grH}_2\text{O}$ باریت تولید می شود.

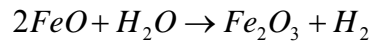
(۲) ترمودینامیک می تواند به طور کلی ترکیب کمی، تعادل و تجزیه و تحلیل هر نوع سیستم پیچیده طبیعی را معلوم ساخته و دلایل و فاکتورهای اصلی تشکیل کانی ها در مناطق کانی سازی را مشخص سازد. حل تمام این مسائل با کاربرد مدل های ریاضی بر حسب محاسبات پیشرفته و تکنیکهای مربوط ممکن است. حجم زیادی از کاربرد این محاسبات در ژئوشیمی طی سالهای اخیر روی مطالعه خواص کریستالی مواد متمرکز شده است. بعنوان نمونه، طبق نتایج خداکفسکی^۱، برای پیش بینی ترکیب سنگ های سطح سیاره زهره قبل از فرود ایستگاههای ونوس ۱۳ و ۱۴ که تا سال ۱۹۸۲ نامعلوم بود از مدل های ترمودینامیکی استفاده کردند و با توجه به آنالیز ترمودینامیکی مولتی سیستم توسط نرم افزار ترکیبات زیر را برای کانی های تشکیل دهنده سطح سیاره زهره حاصل گردید:



و در سیستم باز ترکیبات شامل H_2O, CO, CO_2 پیش بینی شد. علاوه بر این به سؤالاتی از قبیل اینکه چرا آب سطح زهره کم می باشد؟ چرا در درجه حرارت بالای سطح زهره (۴۷۰ درجه سانتی گراد) مواد گازی بیشتری در مقایسه با اتمسفر زمین وجود دارد؟ پاسخ داده شد. به عنوان مثال مقدار CO_2 در اتمسفر زهره (10^{23} gr) و مجموع CO_2 در کل اتمسفر و لیتوسفر و هیدروسفر زمین (10^{23} gr) (۴/۰۸) است. مقدار کم آب اتمسفر زهره (10^{20} gr) (۱/۶)

^۱- Khodakofski, 1978

غیر قابل انتظار بوده و سوال در مورد غلظت آب در سنگهای سطحی و کل کره آن از مهمترین مسائل شیمی فضا است. محاسبات نشان داده اند که فازهای اپیدوت، میکا و آمفیبول نقش کلیدی در سطح سیاره زهره داشته و بیشترین مقدار کمی آب در سنگ های سطحی کره از $\frac{1}{8}$ برابر کل آن افزایش نمی یابد به طوریکه این میزان آب تقریباً $0.1 \times 10^{24} \text{ gr}$ است. یکی از مشخصه های سنگ های سیاره زهره غلظت بالای Fe_2O_3 در مقایسه با سنگ های زمین است. بنابراین این ایده وجود دارد که بیشترین سهم آب در زهره از اکسید شدن آهن و پراکندگی هیدروژن طبق واکنش زیر حاصل می شود:



سرعت این واکنش با افزایش درجه حرارت در سطح زهره بایستی قابل توجه بوده و سهم آب باید در حدود $0.1 \times 10^{24} \text{ gr}$ باشد.

(۳) ترمودینامیک می تواند ترکیب کانی های ثابت و پایدار در شرایطی که تکرار این آزمایش ها در طبیعت ممکن نیست یا بسختی ممکن است، با آزمایش های تجربی و با استفاده از مدل های ترمودینامیکی و تفسیر داده های تجربی سیستمهای طبیعی را مطالعه و بررسی کند.

مثال ۱: به منظور بررسی فرم قرارگیری عناصر تعیین مهاجرت و تمرکز عناصر تشکیل دهنده مواد معدنی در محلولهای هیدروترمال برای محدوده وسیعی از درجه حرارت، فشار، PH و Eh و ترکیب سیال لازم و ضروری است. یکی از این عناصر مهم آهن بوده که با لیگاندهای کمپلکس ساز Cl^+ , OH^+ , SO_4^{2+} همراه است. با استفاده از مدل های تئوری و تجربی فرم قرار گیری آهن در محلولهای هیدروترمال برای یک سیستم ترمودینامیکی با کانی های آهن دار و قسمتی دارای محلول آبی (شامل یونهای $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ و $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ و کمپلکس های کلرید آنها) مورد بررسی قرار می گیرد.

مثال ۲: مدل های ترمودینامیکی (شیمی فیزیکی) که با مطالعه فرایندهای سازنده سیستم، شامل مدل کیفی داده های زمین شناسی و مدل ریاضی همراه است، مثلاً روش واکنش های زودگذر

مرحله ای، برای مدل سازی هاله های هیدروترمال بکار می رود. یکی دیگر از مهمترین کاربردها این مدلها محاسبه انرژی آزاد کانی ها، یونهای ساده و کمپلکس از داده های ترمودینامیکی است. (۴) کاربرد شیمی کلوئیدی در علوم زمین (مخصوصا شاخه فرآوری مواد معدنی) از گذشته مطرح بوده است. سیستم کلوئیدی یک سیستم چند فاز از ذرات بسیار ریز و یکسان است و علم کلوئیدها به مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی پیوندهای مولکولی و پلیمری در محیط جامد و محلول می پردازد. در چنین سیستمی ذرات می تواند همانند ذرات طلا در محلول آبی بدون تاثیر بر یکدیگر باشند یا بر عکس مانند ژلاتین ذرات سیستم با یکدیگر مرتبط باشند. کاربرد های شیمی کلوئیدی در علوم زمین شامل مکانیسم پدیده جذب سطحی، کشش سطحی، سیستم های کلوئیدی (جامد-مایع) روش تبدیل مواد هیدروفوب (**hydrophobic**) به هیدروفیل (**hydrophilic**) در سیستم فلوتاسیون برای پرعیارسازی مواد معدنی و بررسی پدیده انعقاد^۱ یا به هم پیوستگی است.

(۵) با استفاده از روش های مدلسازی ساده می توان توابع داده های ترمودینامیکی را برای همه مواد مورد مطالعه برحسب نتایج داده های تجربی در سیستم های مختلف محاسبه کرد. اولین بار توسط هالکسون، مارشال، خداکفسکی، ریژنکو و دیگران در شرایط درجه حرارت بالا، محلول آبی ترمودینامیکی مطالعه شد و ثابت تعادل برحسب نتایج تئوری ارائه گردید که بسیار مورد نیاز بود.

(۶) یکی از مهمترین کاربردهای علم شیمی فیزیک در مکانیسم تشکیل^۲ کانی ها، سنگ های معدنی و کانسارها و ترکیب کانی ها (فرایند متاسوماتیک) است که در شاخه ای خاص از علم سنگ شناسی گسترش یافته است. بررسی ژنز به عبارتی، مطالعه محتوا و منشاء پدیده های زمین شناسی و استفاده آن برای بشر است. برای این منظور دو روش وابسته بهم یکی بررسی توالی فرایندهای تشکیل کانی ها و سنگهای معدنی و دوم مدل فیزیکوشیمیایی فرایندها بکار میرود. هلگسون (۱۹۶۷) با استفاده از ترمودینامیک تعادلی و غیر تعادلی رهیافتی کمی برای

^۱!-Coagulation

^۲!- genesis

مطالعه تغییرات متاسوماتیک ارائه کرد. برای نشان دادن ره یافت مورد استفاده می توان از یک نگاره اکتیویته استفاده نمود. این گونه نگاره های اکتیویته به وسیله کورژینسکی بنا نهاده شده است و به همین دلیل به آنها نگاره های کورژینسکی می گویند.

بنابراین زمین شناسی با سایر علوم طبیعی همانند فیزیک و شیمی متفاوت است. بطوریکه بررسی منشاء تحولات و توالی فرایندهای زمین شناسی نیازمند مشاهدات صحرایی است و پایه راهبردی روش های تحقیقات علوم زمین بر همین محور استوار است. بر همین اساس ورنادسکی در سال ۱۹۲۷ علم ژئوشیمی را بعنوان علم بررسی مهاجرت عناصر در کره زمین معرفی کرد و در سال ۱۹۳۴ فرسمن علم ژئوشیمی را بعنوان علم بررسی مهاجرت عناصر شیمیایی در کره زمین و نقش آنها را در شرایط ترمودینامیکی و فیزیکیوشیمیایی طبیعی ارائه داد و عبارتی ژئوشیمی را علم بررسی کننده ترکیب شیمیایی و الگوهای توزیع، پراکندگی و مهاجرت عناصر شیمیایی در زمین دانست.

!!

۱-۱-۲- محدودیت های روش های ترمودینامیک در مسائل زمین شناسی

ترمودینامیک فقط شروع و پایان فرایندها را مطالعه و بررسی می کند، مکانیسم واکنش، فاکتورهای مابین آنها و زمان انجام فرایندها در علم سنتیک شیمیایی بررسی می شود. نقش فاکتورهای سنتیک برای تشکیل کانی ها در شرایط پایدار و درجه حرارت کم و در شرایط سطح زمین (هوازگی و واکنشهای بین آب و سنگ ها) قابل توجه است.

دریافت تمام جزئیات تفسیر اطلاعات توسط مدل های ترمودینامیکی برای خواص کانی ها، سیالات و گازهای در برگیرنده سنگها ممکن نیست و این باعث محدودیت کاربرد روش مدل سازی فرایندهای ترمودینامیکی می گردد. در حال حاضر مشخص شده است که در عمل مدل های مستقیم تجربی فرایندهای طبیعی به تنهایی غیر ممکن است. بنابراین مهمترین روش مطالعه سیستمهای طبیعی بررسی توأم مدل های تجربی و مدلهای ترمودینامیکی کمی است.

گسترش شیمی فیزیک در فرایندهای زمین شناسی با دو محدودیت عینی و ذهنی مواجه است، اینکه فرایندهای تشکیل دهنده کانیها، سنگ ها و کانسارها با تغییرات شیمی و فیزیکی مرتبط

است و برای شناخت این فرایندها مشاهدات زمین شناسی ضروریست، از مشکلات عینی است. تنوع تجزیه و تحلیل فرایندهای طبیعی توسط روش های ترمودینامیکی بدلیل پیچیدگی و تفاوت فرایندهای طبیعی است که باعث امکان پذیری کم مدل سازی با ترمودینامیک کلاسیک می شود که از مشکلات محدودیت های ذهنی است. حل این مسئله توان و زمان زیادی می طلبد. ابزار تجزیه سیستم های ترمودینامیکی که امروزه استفاده می کنیم طی سالهای ۱۹۶۰-۱۹۷۰ توسط گیببس و ماسی بدست آمده است. همچنین ابزار های اصلی تجزیه فرایندهای سیستم طبیعی توسط کورژینسکی در سال ۱۹۵۰-۱۹۶۰ ارائه شد. ارتباط بین این دو ایده در ترمودینامیک فرایندهای طبیعی از مشکلات و محدودیت ها محسوب می شود.

۱-۲- حالات ماده

ژئوشیمی تا حد زیادی با تغییر شکل ماده از یک حالت به حالت دیگر سر و کار دارد، برای نمونه می توان به تبلور ماگماها، هوازدگی سنگها، رسوب نمکها از محلول و به طور کلی تشکیل کانیهها در طیف وسیعی از دما و فشار و محیط های شیمیایی اشاره کرد. این فرآیندها در بردارنده تغییر حالتی در تمام بخشهای مواد هستند. طبق تئوری اتمی، حالت ماده از یک بی نظمی کامل اتمی در گازها تا نظم کامل در بلورها متغیر است. به هر حال نظم کامل، طبق قانون سوم ترمودینامیک مفهومی مجرد بوده تنها در بلورهای کامل در صفر مطلق وجود دارد. نقطه ذوب یک محدوده دمای معین بوده که به طور تجربی مشاهده شده است. اگر تقسیم کردن ماده به سه حالت جامد، مایع و گاز را اختیار کنیم. البته مطالعه حالت کلوئیدها باعث شد که در ابتدای قرن بیستم شاخه مجزا در شیمی فیزیک به نام شیمی کلوئیدی شروع شود. اگر چه بسیاری از پدیده های قبل از آن، توسط دانشمندانی از قبیل لمونوسف (۱۷۵۱)، سلمی (۱۸۴۶)، فاراده و لاوازیه، رمیس و گرام (۱۸۶۱) و برخی دیگر کشف و بر روی آن کار شده بود. به گفته گرام مواد طبیعی را به دو دسته می توان تقسیم کرد: الف) دنیای کریستال ها و ب) دنیای کلوئیدها، بعد از سال ۱۸۶۹ بروشف به کمک پراش اشعه X ثابت کرد که ذرات کلوئیدی می توانند حالت کریستالی داشته باشند. ویمان (۱۹۵۴) ثابت کرد، مواد برحسب حالت محیط خودشان می

توانند کریستالیزه یا کلونیدی باشند. در اواخر قرن هیجدهم هوی (Hauy) نشان داد که پیچیدگی هندسی سطوح بلوری خاص یک ترکیب همگن می باید از روی ساختار درونی آن، یعنی ترتیب قرار گرفتن اتم و مولکولها تعیین شود. در سال ۱۹۱۲ پس از کشف پدیده پراش اشعه X، درست بودن تئوری هوی را از طریق آزمایشات تجربی ثابت کرد.

لذا بارزترین ویژگی بلورهایی که آزادانه رشد کرده اند، شکل خارجی آنهاست. کریستالوگرافی مورفولوژیک یا به عبارتی، مطالعه روبربط هندسی سطوح بلوری نشان داده است که هر بلور را میتوان بر اساس تقارن آن طبقه بندی کرد. نظم و ترتیب اتمی تا حدود زیادی خواص شیمیایی و فیزیکی یک ترکیب بلوری و بنابر این سیماهای اصلی آن را تعیین می کند. اصل کریستال شیمی کانیها شرایط مورد نیاز برای انرژی پتانسیل پایین و بنابر این پایداری بالا را بیان میکند. فقط ترکیبات بسیار پایدار می توانند به صورت کانی یافت شوند و ترکیبات دارای پایداری کمتر، یا در طبیعت تشکیل نمی شوند و یا پس از تشکیل خیلی سریع از هم پاشیده می شوند. انواع مختلف سیلیکاتها از راههای گوناگونی که این چهار وجهی های سیلیسیوم-اکسیژن به یکدیگر مربوط می شوند، تشکیل می گردند. این چهار وجهی ها ممکن است به صورت واحدهای جدا و مشخص حضور داشته باشند، یا ممکن است از طریق به اشتراک گذاشتن گوشه ها به یکدیگر متصل شوند. سایر اجزای ساختمان سیلیکاته مانند اتمهای بیشتر اکسیژن، گروههای هیدروکسیل، مولکولهای اب، و کاتیونها به گونه ای با گروههای سیلیکاتی نظم و آرایش یافته اند که ساختمان از نظر مکانیکی پایدار و از نظر الکتریکی خنثی باشد. با توجه به اینکه ساختار هر بلور از روی گرایش اتمهای سازنده آن برای قرار گرفتن در وضعیتی که مقدار کل انرژی پتانسیل را به حداقل مقدار ممکن برساند، تعیین می شود که انرا به صورت انرژی های شبکه ای مطرح می کنند. انرژی شبکه هر بلور یونی که معمولا به وسیله حرف U نشان داده می شود، بر حسب تعریف برابر است با مقدار انرژی جذب شده هنگام پخش شدن یک مول از بلور به صورت تعداد نامحدودی یون. فرسمن اولین بار کمیت EK را جهت محاسبه انرژی شبکه برای بررسی فرایندهای ژئوشیمیایی، پیشنهاد کرد (مر، ۱۳۷۳). EK ثابتی عددی برای هر عنصر بوده (EK=W/2R) و نشان دهنده سهم آن عنصر در انرژی شبکه ترکیبات آن است انرژی شبکه

کریستالی با W و فاصله بین اتمها با R مشخص می گردد. این مقدار برای یون های سدیم 0.45 ، کالر معادل 0.25 ، کربنات 0.78 و فسفات $1/5$ می باشد (پرلمان، ۱۹۸۹). فرسمن در سال ۱۹۳۰ تئوری ژئوانرژی را بر اساس مقدار EK و VEK ، مدل انرژی مهاجرت یون ها را در کره زمین ارائه کرد. او بر این اساس بسیاری از سوالات از قبیل کریستالیزاسیون کانیهها و حرکت مواد مذاب سیلیکاته و محلولهای هیدروترمال بطرف کمترین پتانسیل های ترمودینامیکی را بررسی کرد. این تئوری اگرچه برای محاسبه انرژی شبکه پلی مورفها محدودیت دارد اما ایده فوق توسط بسیاری از دانشمندان ژئوشیمیست روسی از جمله ژاریکف، ساوکف توسعه یافت.

ایزومورفیسم و پلی مورفیسم دو واژه که در رابطه با ساختارهای بلوری کانیهها مطرح هستند. بطوریکه ایزومورفیسم فرمول مشابه داشته و از نظر کریستالوگرافی شبیه هستند از قبیل فایالیت (Fe_2SiO_4) و فورستریت (Mg_2SiO_4) که بنام هم تیپ و هم ساختار بیان می شوند. ایزومورفیسم پدیده ای رایج در بین کانیهها بوده و یکی از مبانی طبقه بندی آنهاست. بعنوان مثال به گروه گارنت بشرح ذیل می توان اشاره کرد: (۱) گروه گارنت نوع آلومینیم دار با فرمول $M_3Al(SiO_4)_3$ بجای M می تواند آهن (آلماندن)، منگنز (اسپسارتین) و منیزیم (پیروپ) قرار گیرد. (۲) گروه گارنت نوع کلسیم دار با فرمول $N_2Ca_3(SiO_4)_3$ بجای N میتواند الومنیوم (گروسولار)، آهن سه ظرفیتی (آنداروئیت) و کروم (اووروئیت) قرار گیرد.

پلی مورفیسم یا چند شکلی برای هر عنصر یا ترکیبی که بتواند بیش از یک شکل بلوری داشته باشد. مشابه الماس و گرافیت، مارکازیت و پیریت، با یک ترکیب اما ساختار بلوری متفاوت هستند.

۱-۳- مفاهیم اولیه ترمودینامیکی

۱-۳-۱- سیستم

یک سیستم ترمودینامیکی به عنوان بخشی از جهان که موضوع مورد بررسی است تعریف می شود. جهان بیرونی سیستم انتخاب شده محیط اطراف یا پیرامون سیستم نامیده می شود.

سیستم و پیرامون آن توسط دیواره ها یا مرزهایی از یکدیگر مجزا می شوند که این مرزها می تواند فیزیکی یا ذهنی باشد. یک سیستم ممکن است با محیط پیرامونش ارتباط و برخورد داشته یا نداشته باشد. این ارتباط به طبیعت دیواره ها یا مرزها پیرامون سیستم بستگی دارد. مجموعه-ای از اتمها، کانیها یا سنگهای تحت بررسی سیستم نامیده می شود. به عبارت دیگر مجموعه-ای از مواد که توسط یک مرز از محیط اطراف جدا شوند یک سیستم نامیده می شود. برای مثال قسمتی از حجم آب دریا، قسمتی از یک ماده مذاب یا سنگ های معدنی و یا قسمتی از محلول های هیدروترمال، هر کدام یک سیستم هستند. هر سیستم طبیعی دارای یک مرکز انرژی و ساختار هست. به عنوان مثال مرکز انرژی منظومه شمسی خورشید، مرکز انرژی موجودات زنده، مغز آنها و مرکز انرژی منظره های ژئوشیمیایی، گیاهان محسوب می شوند. مهاجرت عناصر در هر سیستم عامل اصلی واکنش های آن سیستم است. همچنین ساختار هر سیستم بر حسب واکنش های آن مشخص می شود. این واکنش ها یا یک طرفه مانند واکنش فتوسنتز و یا دو طرفه مانند واکنش های مربوط به تجزیه مواد رادیواکتیو هستند. مهاجرت عناصر در سیستم های ژئوسفر به طور کلی منطقه بندی ژئوشیمیایی عناصر را تشکیل می دهد که بررسی علمی آن مبنای جدیدی را برای اکتشاف ذخایر مواد معدنی در محیط سنگ و محیط کانی تعریف کرده است. سیستم ها را بر اساس ارتباط با محیط اطرافشان یا ارتباط با مرکز انرژی آنها تقسیم بندی می کنیم.

۱-۳-۱-۱- تقسیم بندی سیستم ها بر اساس ارتباط با محیط اطرافشان

بر مبنای نفوذپذیری دیواره ها، برای انرژی و ماده این سیستم ها به چهار دسته تقسیم می شوند: (۱) سیستم مجزا، سیستمی که با محیط اطراف خود تبادل انرژی و یا ماده انجام ندهد، سیستم عایق یا مجزا یا منفرد یا مستقل نامیده می شود. (۲) سیستم بسته، سیستمی که با محیط اطراف خود تبادل انرژی انجام دهد اما تبادل ماده انجام ندهد به سیستم بسته موسوم است. مثالی برای سیستم بسته سیستمی است که در آن فقط مواد فرآری از قبیل آب و دی اکسیدکربن خارج می شود. (۳) سیستم باز، سیستمی که با محیط اطراف خود تبادل انرژی و

ماده انجام دهد. مثالی برای سیستم باز، متاسوماتیزم دگرسانی سنگهاست و بالاخره (۴) سیستم آدیباتیک، نوعی سیستم بسته است که مرزهای آن کاملاً عایق حرارتند، به طوری که کار را با محیط اطراف مبادله می کنند ولی از تبادل حرارت جلوگیری می نمایند، دیاپیرهای گویسته مشابه اینوع سیستم هستند.

۱-۳-۱-۲- تقسیم بندی سیستم ها بر اساس مرکز انرژی آنها

سیستم‌ها را بر اساس مرکز انرژی آنها به دو گروه زیر تقسیم بندی می‌کنیم: هر سیستم طبیعی و غیر طبیعی دارای یک مرکز انرژی و ساختار خاص می‌باشد. (۱) سیستم‌های با مرکزیت انرژی خورشیدی عبارتند از سیستم‌های لیتوسفر، بیوسفر، اتمسفر و هیدروسفر. (۲) سیستم‌های با مرکزیت انرژی انسانی عبارتند از نفوسفر (Vernadsky, 1954).

مرکز انرژی هر سیستم، ساختار آن را می‌سازد. ساختار هر سیستم بر اساس واکنش‌های آن مشخص می‌گردد این واکنشها یک طرفه، تعادلی یا مربوط به تجزیه مواد رادیواکتیو هستند. در نتیجه این واکنش‌ها، مهاجرت عناصر را در هر یک از سیستم‌ها داریم با توجه به اینکه یکی از وظایف علم ژئوشیمی مطالعه رفتار مهاجرت ژئوشیمیایی عناصر هست. مهاجرت و تمرکز عناصر در هر سیستم، منشاء زون بندی ژئوشیمیایی هستند. این زون بندی ژئوشیمیایی بصورت میکرو در کانی‌ها تا ماکرو در میدان‌های ژئوشیمیایی وجود دارند. بررسی علمی تئوری زون بندی مبنای جدیدی برای اکتشاف ذخایر مواد معدنی در محیط سنگ و کانی‌ها در سال ۱۹۷۵ شده است. سیستم ژئوسفر که مرکز انرژی مهاجرت عناصر در آن انسانی هست واکنشها بر خلاف سیستم طبیعی بوده، لذا کاهش آنتروپی را داریم. فرایندهای حاکم بر کارخانه‌های فراوری و ذوب فلزات را می‌توان نام برد.

۱-۳-۱-۲- تقسیم بندی سیستم ها بر اساس فرم مهاجرت عناصر

سیستم‌ها را بر اساس تنوع فرم مهاجرت آنها به چهار گروه زیر تقسیم می‌کنیم: (۱) سیستم مکانیکی، (۲) سیستم فیزیکوشیمیایی، (۳) سیستم بیولوژیکی و بیوژنی غیر فعال و (۴) سیستم ساخت بشر. هر کدام از این سیستم‌ها بر حسب تنوع فرم مهاجرت عناصر،

منظر ژئوشیمیایی^۱ خاص خود را می‌سازند. امروزه علم ژئوشیمی برای مطالعه و شناخت سیستم‌های ساخت بشر بشدت در حال گسترش می‌باشد. این سیستم را اولین بار ورنادسکی در سال ۱۹۵۴ تحت عنوان سیستم نئوسفر^۲ معرفی کرد. وی مواد زنده را اینگونه تعریف کرد که این مواد از جرم واحد، انرژی و اطلاعات تشکیل می‌شوند. ورنادسکی در دوران زندگی علمی خودش بسیار تلاش کرد تا رابطه کمی تبدیل بین ماده و انرژی را به اطلاعات در بیوسفر بدست آورد که متأسفانه موفق نشد. بعد از وی هنوز گروهی از دانشمندان روسی این مبحث را تحقیق می‌کنند. دانشمندان علوم بیولوژی، فلسفه و سایر علوم فیزیک و شیمی معتقد هستند که یافتن رابطه کمی بین ماده و انرژی به اطلاعات همانند رابطه کمی ماده و انرژی که توسط انیشتین ابداع شده، بسیاری از حل مشکلات امروزی بشر را تامین خواهد کرد. البته ایده ورنادسکی را در شعر مولانا داریم: **ای برادر تو همان اندیشه‌ای مابقی تو استخوان و ریشه‌ای**

در فیزیک نیوتونی جهان یک ماشین است که پیرو قوانین خاصی دقیقاً مثل ساعت کار می‌کند چه انسانی باشد و چه نباشد و حال اینکه در فیزیک کوانتم انسان هم جزئی از جهان است. جزئی که وجودش در نحوه کار جهان رل مهمی بازی می‌کند و لذا در تعریف نظم جهان کوانتمی اندیشه انسان اهمیت زیادی پیدا می‌کند. در بیولوژی جدیدی که اینجا پیشنهاد می‌شود هر موجود زنده یک سیستم زنده است که از مجموعه ای از سیستم های زنده کوچک تر تشکیل می‌شود و خودش نیز به نوبه خود زیر مجموعه ای از طبیعت است. با این حساب، تمام کائنات و طبیعتی که در آن به سر می‌بریم شبکه ای به هم بافته شده از سیستم های زنده (مانند گیاه، حیوان، انسان، ...) را تشکیل می‌دهد. هر جزء این شبکه نیز خود یک سیستم خودساز است که از خصوصیات همانند سازی و خودگردانی نسبی برخوردار است.

از مولانا داریم:

در هر فلکی مردمکی می بینم
هر مردمکی را فلکی می بینم
ای احوال اگر یکی دو می بینی تو
بر عکس تو من دو را یکی می بینم

^۱ Geochemical landscape

^۲ Noosphere

بنابر مباحث فلسفی و بیولوژیکی، جهان به عنوان یک سیستم زنده و یک سیستم همپاس، یک مجموعه واحد (یک) را تشکیل می دهد و رابطه بین اجزاء چنین سیستم هائی غیرخطی و دینامیک است که در فضا و زمان تغییر می کنند. بررسی فیزیک مدرن بر اساس دو تئوری کوانتم و نسبیت نشان میدهد که واقعیت نیز بستگی به فرایند مشاهده دارد و همین موجب میشود که ناظر و در نهایت ذهن وارد بحث شود. با توجه به اینکه ذهن می تواند ماده را متاثر کند. بنابر این، سه پارامتر شبکه رابط کوانتمی (انرژی)، ماده و ذهن را تواما در نظر بگیریم.

بطوریکه مولوی می گوید:

ذوقی که ز خلق آید زو هستی تن زاید ذوقی که ز حق آید زاید دل و جان ای جان

اندر دل هر ذره تابان شده خورشیدی در باطن هر قطره صد جوی روان ای جان

بالاخره ورنادسکی، در ۲۸ دسامبر ۱۹۰۹ در دوازدهم کنکره علوم طبیعی و فیزیک آکادمی علوم روسیه ایده جدیدی ارائه کرد که بعدا به عنوان قانون ورنادسکی^۱ نامگذاری شد. ایده او را می توان در جملات ذیل خلاصه کرد: "هر ذره از این عالم منعکس کننده خواص شیمیائی کل عالم است" یا عبارتی هر ذره از این عالم تمام عناصر جدول تناوبی را داراست و همچنین می توان بر اساس این قانون مدعی شد که اگر عنصری از جدول تناوبی در نمونه ای اندازه گیری دستگاهی نشان نداد دلیلی بر نبود آن نیست بلکه محدودیت دقت دستگاه اندازه گیری آن بوده است. پیشرفتهای اندازه گیری غلظت عناصر در نانوذرات کانیها امروزه بخوبی کاربرد این قانون را در شاخه ژئوشیمی معادن توسعه داده است.

۱-۳-۲- فاز

بخش همگن یک سیستم با خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و ساختاری مشخص را بعنوان فاز تعریف می کنیم. یک سیستم از یک یا چند فاز تشکیل شده است. سیستم های یک فازی را بعنوان سیستم هموژن (همگن) و چند فازی را سیستم هتروژن (غیرهمگن) می شناسیم. سنگ های تک کانی را بعنوان سیستم همگن و چند کانی را بعنوان سیستم هتروژن می توان مثال زد.

مثلاً تمامی بلورهای الیوین فاز اولیوین و بلورهای پیروکسن فاز پیروکسن را تشکیل می‌دهند. کوارتز طلا دار شامل دو فاز هست اما ارسنوپیریت طلا دار یک فاز محسوب می‌شود زیرا طلا از کوارتز قابل جدایش بوده در حالیکه طلای داخل کانی ارسنوپیریت حتی با عیار بالا نامرئی و غیر قابل جدایش هست. در معدن طلای کارلین همچنین طلا بصورت نامرئی است و با چشم قابل مشاهده نبوده اما عیار اقتصادی دارد.

بنابراین فاز قسمتی از یک سیستم همگن است، که براساس خواص ذرات سیستم توسط سطح مرزی قابل جدایش باشد. کانی‌ها، سنگ‌ها، محلول‌های سیال و گازها، هر یک فازهای خاص خودشان را دارند.

در یک سیستم فازها به وسیله مرزهای فازی از یکدیگر جدا شده اند. در روی این مرزها خواص فازها بصورت ناپیوسته تغییر می‌کند. سنگ‌های تک کانی مثل مرمر، هموژن و یک سنگ چند کانی مثل گرانیت یک سیستم هتروژن را نمایش می‌دهند. بیشتر مواد می‌توانند حداقل در یکی از سه فاز جامد، گاز، مایع ظاهر شوند. علاوه بر این ها مواد جامد زیادی در شکل‌های متفاوت با ساختارهای بلوری متفاوت یافت می‌شوند که چند شکلی نامیده می‌شوند. برای مثال در دماهای زیر ۵۷۱ درجه سانتی‌گراد سیلیس به صورت کوارتز دما پائین و در دماهای بین ۵۷۱ تا ۸۷۰ درجه بصورت کوارتز دما بالا و در دماهای بین ۸۷۰ تا ۱۴۷۰ درجه بصورت تریدیمیت و از دمای ۱۴۷۰ تا نقطه ذوب در ۱۷۱۳ درجه بصورت کریستوبالیت متبلور می‌شود.

۱-۳-۳- سازنده‌ها یا اجزاء^۱

مؤلفه‌های شیمیایی که ملزم به توصیف ترکیب یک سیستم در تعادل می‌شوند اجزا نامیده می‌شوند. بر خلاف تعداد فازها که به سختی توسط ترمودینامیک تعیین می‌شوند انتخاب مؤلفه‌های شیمیایی اختیاری و قراردادی است و آن نهایتاً به طبیعت واقعی مساله ترمودینامیکی بستگی دارند. انتخاب یک جز در مورد سیستم تک فاز با ترکیب ثابت کاملاً ساده است. ترکیب

¹Vernadsky's Law

فاز به عنوان جز یا مؤلفه بکار می‌رود. بعنوان مثال Al_2SiO_5 ترکیب هر سه چند شکلی کیانیت، آندالوزیت و سلیمانیت را توصیف می‌کند. بطور مشابه Mg_2SiO_4 ترکیب اولیون ارتورمبیک و دو چند شکلی فشار بالا (فاز بتا و فاز گاما) را نمایش میدهد. سیستم‌های فقط شامل یک جزء به عنوان یک جزئی نامیده می‌شوند. بیشتر اولیون‌های طبیعی $(Mg,Fe)_2SiO_4$ دارای یک ترکیب متغیر هستند. برای توصیف آنها دو جزء Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 نیازمند است. در مورد محلول جامد اورتوپیروکسن، $(Mg,Fe)_2SiO_6$ ، نیز این موضوع صادق است. اجزائی که در اینجا هستند Mg_2SiO_6 و Fe_2SiO_6 می‌باشند. سیستم‌های دو جزئی باینری یا دو تایی نامیده می‌شوند.

بنابر این هر فاز موجود در یک سیستم ممکن است از یک و یا چند سازند تشکیل شده باشد. این سازنده‌ها ممکن است در فازهای گوناگون به صورت مختلف بیان شوند. به طور کلی اجزاء یک سیستم که باعث می‌شوند سیستم به حالت تعادل درآید را سازنده‌های سیستم گویند.

۱-۳-۴- پارامترهای ترمودینامیکی

ترمودینامیک کلاسیک فقط با خواص ماکروسکوپی یک سیستم نظیر حجم، فشار، دما، پتانسیل الکتریکی و غیره رابطه دارد و با خواص میکروسکوپی، از قبیل فاصله بین اتم در یک ساختار کریستالی رابطه‌ای ندارد. وجه تمایزهای بین دو گروه خواص: خواص وابسته (extensive)، جمع پذیر (additive) و وابسته به حجم‌اند، بدین معنی که خاصیت یک سیستم، مجموع خواص قسمت‌های سازنده آن را بسادگی بیان می‌کند. برای مثال، حجم یک فاز یا یک سیستم به این گروه تعلق دارد. خواص مستقل (intensive): نه افزودنی اند و نه به جسم بستگی دارند و این خواص شامل دما، فشار و چگالی می‌باشد. اگر یک سیستم شامل یک فاز خالص باشد به طور کلی فقط دو خاصیت متمرکز تعیین می‌گردد. برای مثال اگر دما و فشار یک ذوب ثابت باشند، بنابراین چگالی و ویسکوزیته آن ذوب نیز ثابت می‌باشند. در فرمول $(\rho = f(T, P))$ چگالی به عنوان یک متغیر وابسته انتخاب شده و فشار و دما نیز می‌توانند این چنین باشند. معمولاً فشار و دما در عمل متغیرهای مستقل می‌باشند. زیرا در تجربه براحتی قابل دستیابی می‌باشند. در مورد یک ترکیب اضافی متغیرها مجبورند ترکیبات ویژه‌ای که تحت رسیدگی می

باشند را تبیین کنند. برای مثال چگالی می تواند به عنوان تابعی از دما و فشار و کسر مولی Fe_2SiO_4 در اولیوین $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{ol}$ بیان شود. $\rho = f(T, P, x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{ol})$. بنا بر این سیستم های ترمودینامیکی توسط پارامترهای ترمودینامیکی مشخص می شوند. یکی از خواص تقارنی پارامترهای ترمودینامیکی تشکیل شدن هر فرآیند ترمودینامیکی در یک سیستم توسط دو پارامتر هست؛ یکی پارامتر خارجی (گسترده یا شدتی) شامل: انتروپی، حجم و جرم سازنده ها بوده و دیگری پارامتر داخلی (پارامترهای محدود یا مقداری) شامل دما، فشار و پتانسیل شیمیایی که به اندازه سیستم بستگی ندارند.

فرآیندهای ساده مکانیکی بر اثر نیروی فشار (بعنوان پارامتر داخلی) بر روی واحد حجم (به عنوان پارامتر خارجی) در یک سیستم (یا سیستم در حال تعادل) کار مکانیکی ساده را بوجود می آورند. که معادله آن $\delta A = P\delta V$ است.

در فرآیندهای گرمائی با تغییر انتروپی (به عنوان پارامتر خارجی) در اثر درجه حرارت (بعنوان پارامتر داخلی) انتقال گرما را در سیستم داریم مقدار گرما بصورت کمی طبق معادله $\delta Q = T\delta S$ تعریف می شود. از این معادله کار گرمایی حاصل می شود.

تغییرات کمی سازنده ها توسط نیروی حرکتی فرآیندهای ساده شیمیائی با تغییر جرم سازنده ها در پتانسیل شیمیائی آنها (بعنوان پارامتر خارجی) حاصل می شود. کار ساده شیمیائی انجام شده روی هر جزء یا سازنده a توسط رابطه $dW_a = m_a dn_a$ بیان می شود. این رابطه برای همه اجزاء سیستم در حال تعادل در نظر گرفته می شود.

پارامترهای ساده یک سیستم ترمودینامیکی و فرآیندهای انجام شده در آن را می توان بصورت جدول (۱-۱) نوشت:

جدول (۱-۱) پارامترهای ترمودینامیکی و فرآیندهای ساده انجام شده در یک سیستم.

پارامتر	فرایندها					
	گرمائی	مکانیکی	شیمیائی			
			سازنده a	سازنده b	...	سازنده k
خارجی	S	V	m_a	m_b	...	m_k
داخلی	T	P	μ_a	μ_b	...	μ_k
معادله وابسته (کار انجام شده)	$\delta Q = T \delta S$	$\delta A = P \delta V$	$\delta_{Wa} = \mu_a \delta_{ma}$	$\delta_{Wb} = \mu_b \delta_{mb}$...	$\delta_{Wk} = \mu_k \delta_{mk}$

به طور کلی انواع کار در سیستم‌های ساده ترمودینامیکی توسط رابطه کلی زیر بیان می شود.

$$\delta \phi_a = X_a \cdot \delta \chi_a \quad (1-2)$$

که در آن

$\delta \phi_a$ - کار انجام شده روی سیستم

X_a - پارامتر داخلی (نیروهای موثر)

$\delta \chi_a$ - پارامتر خارجی (عملکرد و موقعیت نیروی موثر)

$$\delta \phi = \sum_{\alpha}^{\theta} \delta \phi_{\alpha} = \sum_{\alpha}^{\theta} X_{\alpha} \cdot \delta \chi_{\alpha}$$

در این رابطه خواهیم داشت:

(α, θ سازنده‌ها).

اگر این رابطه کار انجام شده روی یک سیستم در یک فرآیند معادل صفر باشد ($\delta\phi_a = 0$)، تنها یکی از دو پارامتر وابسته می‌تواند بطور مستقل تغییر کند. این متغیر را می‌توان فاکتور تعادل نامید. در هر سیستم پیچیده ترمودینامیکی بعنوان مثال سیستم‌های سطحی و ماگمائی، هر فرآیند دارای پارامترهای وابسته داخلی و خارجی است که حاصلضرب این دو پارامتر نیروی موثر برای انجام کار را فراهم می‌کند. بنابراین با توجه به محتوای هر سیستم می‌توان آنرا برحسب تعداد اجزاء به انواع یک جزئی، چند جزئی و بر حسب فاز بصورت یک فازی، چند فازی و همگن تقسیم بندی کرد یا با توجه به ارتباط با محیط اطراف به انواع باز، بسته و مجزا شده تقسیم می‌شود.

۱-۳-۴-۱- قانون اول ترمودینامیک یا قانون بقاء انرژی

این قانون نشان می‌دهد انرژی در یک سیستم از بین نمی‌رود یعنی خلق یا نابود نمی‌شود بلکه از یک شکلی به شکل دیگر تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر انرژی داخلی سیستم ثابت می‌ماند، مگر اینکه با انجام کار یا انتقال گرما مقدارش تغییر کند. گرما (Q) و کار (W) دو شکل متفاوت از انرژی اند. فرض کنیم یک سیستم بسته یا مجزا از حالت ترمودینامیکی ۱ به حالت ترمودینامیکی ۲ تبدیل شود. سیستم در حین عبور از حالت ۱ به حالت ۲ مقداری انرژی گرمایی Q و انرژی مکانیکی W با محیط مبادله می‌کند. طبق اصل اول ترمودینامیک، مقدار انرژی مبادله شده به صورت گرما و کار یعنی $W+Q$ ثابت است و بستگی به نوع و نحوه تغییر حالت ندارد. یعنی نه اضافه می‌شود و نه از بین می‌رود. در نتیجه مقدار آن برابر است با تغییرات کلی انرژی سیستم که آن را انرژی درونی (U) می‌نامند. بنابر این یک قانون تجربی است که توسط رابطه (۲-۲) بیان می‌شود:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2-2)$$

طبق قراردادهای تعریف شده در منابع قدیمی ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیائی قانون اول ترمودینامیک طبق رابطه ۲-۲ تعریف شده است اما در منابع جدید شیمی فیزیک این رابطه به صورت $dU = dQ + dA$ بیان می‌شود. از مثبت بودن dA یا dQ استنباط می‌شود که انرژی به

صورت کار یا گرما به سیستم داده شده است. از آنجاکه در یک سیستم ساده ترمودینامیکی علاوه بر فرآیندهای گرمایی و مکانیکی، فرآیندهای شیمیایی را هم داریم، کار شیمیایی δW به معادله اضافه می‌شود لذا رابطه کامل تر بصورت زیر خواهد شد:

$$dU = \delta Q - \delta A + \delta W \quad (3-2)$$

در صورتیکه در این رابطه از جدول (1-2) پارامترهای ترمودینامیکی را قرار دهیم خواهیم داشت:

$$dU = TdS - PdV + \sum_a^R \mu_a dm_a \quad (4-2)$$

انرژی داخلی یک سیستم ترمودینامیکی انرژی ای است که در داخل سیستم ذخیره شده و در اثر فعالیت داخلی ملکولها حاصل می شود که تابع حالت گرمایی محیط است. این انرژی کلی شامل انرژی جنبشی درونی سیستم، انرژی پتانسیل درونی سیستم و یک جزء سوم است که بستگی به طبیعت سیستم دارد. طبق اصل اول ترمودینامیک یک تابع حالت بنام انرژی درونی وجود دارد که به وسیله du مشخص می شود. بنابر این یک دیفرانسیل کامل و معین است. همچنین تغییرات انرژی درونی یک سیستم که از حالت ۱ به حالت ۲ تغییر می یابد برابر است با مجموع جبری تمام انرژی های مبادله شده با محیط خارج در حین تبدیل حالت.

تغییرات انرژی داخلی یک سیستم همانند تابع حالت بوده به عبارتی مقدار آن فقط به حالت فعلی سیستم بستگی دارد. انرژی داخلی همانند جرم، حجم و انتروپی همچنین یک خاصیت مقداری است. خاصیتی که به اندازه (مقدار) ماده بستگی دارد، که با تغییر آنها طبق رابطه (2-2) بجای کار ساده انجام شده dS, dV, dm را قرار میدهم. بنابراین خاصیت مقداری سیستم فقط به شکل انجام فرآیند وابسته است که بر حسب پارامتر خارجی بصورت زیر بیان می شود.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} ; dV = \frac{\delta A}{P} ; dm_a = \frac{\delta W_a}{\mu_a} ; \dots \quad (5-2)$$

بنابراین در شرایط مورد نظر هر نوع کار انجام شده به مسیر فرآیندها وابسته نبوده بلکه فقط به ابتدا و انتهای حالت سیستم وابسته است که این **تابع حالت سیستم**، مشخص کننده پارامتر داخلی و خارجی (مقداری و شدتی)^۱ آن است.

پارامترهای داخلی همانند دما، دانسیته و فشار که به اندازه سیستم بستگی ندارند. و از پارامترهای خارجی می توان تمام خواص مولی از جمله حجم مولی و انرژی داخلی مولی نام برد. بسادگی مشاهده می کنیم با این شرایط ماکزیمم کار انجام شده روی سیستم عبارت است از:

$$\delta A = \delta W = 0 \text{ اگر } dU = dQ \quad \bullet$$

$$\delta Q = \delta W = 0 \text{ اگر } dU = dA \quad \bullet$$

$$\delta Q = \delta A = 0 \text{ اگر } dU = dW \quad \bullet$$

از آنجا که تغییرات انرژی داخلی در بر گیرنده تمام خواص سیستم ها است. می توانیم بنویسیم:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, m_a, \dots, m_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, m_a, \dots, m_k} dV + \sum_a^k \left(\frac{\partial U}{\partial m_a}\right)_{S, V, m_b, \dots, m_k} dm_a \quad (۶-۲)$$

با توجه به روابط ۲-۴ و ۲-۶ داریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, m_a, \dots, m_k} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, m_a, \dots, m_k} = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_a}\right)_{V, S, m_b, \dots, m_k} = \mu_a, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_b}\right)_{S, m_a, \dots, m_k} = \mu_b, \quad \dots, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_k}\right)_{S, V, m_a, \dots, m_{k-1}} = \mu_k \quad (۷-۲)$$

μ_b بیان کننده پتانسیل شیمیایی جزء **b** از یک سیستم است.

۱-۳-۴-۲- قانون دوم ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک با معرفی انرژی داخلی به عنوان یک کمیت، تابع حالتی است که بر مبنای آن مجاز بودن یک فرآیند تا جائیکه که انرژی ثابت می ماند مورد قضاوت قرار می گیرد. اما

¹ - Extensive and Intensive!

قانون دوم ترمودینامیک بر حسب یک تابع حالت دیگر به نام آنترپی^۱، تحولات خود به خود را مشخص می‌سازد. قانون دوم ترمودینامیک همان قانون پخش انرژی است و در کل می‌توان اینگونه بیان کرد که تابع حالتی از سیستم بنام آنترپی بوده و در همه فرآیندهای طبیعی افزایش دارد. رابطه آن را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (۸-۲)$$

لازم است متذکر شویم که در منابع مختلف حدود ۲۰ نوع معادله متفاوت از قانون دوم ترمودینامیک ارائه شده است. که معمولاً می‌توان آنها را در دو دسته اصلی خلاصه کرد، دسته اول بصورت $S = \sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$ ، $dS = \frac{\delta Q}{T}$ که حالت ساده را بیان می‌کند، اما دسته دیگر

افزایش آنترپی را در واکنش‌های طبیعی بصورت $dS > \frac{\delta Q}{T}$ بیان می‌کند. لذا بر حسب هدف مورد نظر می‌توان بر روی رابطه قانون دوم ترمودینامیک محدودیت اعمال کرد.

از دیدگاه فیزیک، قانون دوم ترمودینامیک معمولاً با انتقال گرما بحث می‌شود. فرض کنیم دو فاز یا دو قسمت از یک سیستم (a و b) که در درجه حرارت مختلف قرار دارند بطوریکه $T^a > T^b$ باشد، در چنین شرایطی فرآیند خودبه‌خود انتقال گرما از فاز a با گرمای زیاد به فاز b با گرمای کم را داریم. با فرض انتقال گرما به مقدار δQ در این شرایط خواهیم داشت:

$$-\frac{\delta Q}{T^a} + \frac{\delta Q}{T^b} > 0$$

از آنجا که $T^a > T^b$ و مقدار کمی گرما δQ بنابراین همیشه داریم که $\frac{\delta Q}{T^b} > \frac{\delta Q}{T^a}$. اما مطابق

$$\frac{\delta Q}{T^b} = S^b \quad \text{و} \quad -\frac{\delta Q}{T^a} = -S^a$$

تعریف آنترپی خواهیم داشت:

بنابراین در اینجا و در هر فرآیند خودبه‌خود دیگر خواهیم داشت: $\Delta S = S^b - S^a > 0$ یعنی آنترپی سیستم افزایش خواهد یافت.

^۱!- Antropy

در نتیجه قانون دوم ترمودینامیک جهت حرکت یا مسیر فرایندها را بررسی می‌کند. تمام واکنش‌های خودبه‌خود (طبیعی) با افزایش آنترופی انجام می‌شوند یعنی داریم: $dS > \frac{\delta Q}{T}$ و تمام فرایندهای غیر خودبه‌خود با کاهش آنترופی همراه است یعنی $dS < \frac{\delta Q}{T}$ همچنین فرایندهای انجام شده غیر از این دو حالت یعنی در شرایط تعادل بصورت $dS = \frac{\delta Q}{T}$ بوجود می‌آیند.

برای بیان مفهوم آنترופی از دیدگاه میکروسکوپیک از روش آماری استفاده می‌کنیم. اگر بخواهیم از نظر آماری آنترופی را مورد بررسی قرار دهیم هرچند که از بحث خارج است اما به درک تعریف ترمودینامیکی آن کمک می‌کند. تابع آنترופی (S) را می‌توان به عنوان معیاری جهت سنجش احتمال انواع توزیع اتمها در یک سیستم به کاربرد. یعنی بیشترین احتمال توزیع دارای بالاترین آنترופی است. تعریف آماری آنترופی بوسیله معادله بولتزمن^۱ در سال ۱۸۹۶ داریم:

$$S = K \cdot \ln W \quad , K = 1.381 \times 10^{23} JK^{-1}$$

K ضریب ثابت بولتزمن است و W عبارتست از احتمال توزیع تعداد راه‌های متفاوتی که سیستم می‌تواند با توزیع اتمها یا مولکولها بر روی حالت‌های در دسترس به انرژی خاصی برسد. واحد آنترופی با واحد K یکسان است. آنترופی مولی برحسب $JK^{-1}mol^{-1}$ بیان می‌شود. بولتزمن در مورد قانون دوم ترمودینامیک می‌نویسد: طبیعت از حالت کمترین احتمال به حالت بیشترین احتمال در حرکت است. البته در اینجا منظور احتمال ترمودینامیکی است که با احتمال ریاضی تفاوت دارد.

۱-۳-۴-۳- قانون سوم ترمودینامیک

با اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی C_p در دماهای مختلف و محاسبه انتگرال $S_T = S_0 + \int_{t=0}^t \frac{dQ}{T}$ می‌توان آنترופی سیستم در دمای t را به آنترופی آن در دمای t=0 ربط داد. برای هر تبدیل فاز باید آنترופی تبدیل $(\frac{C_p dt}{T} = \Delta H_{trs}/T_t)$ اضافه شود. بجز S_0 ، تمام کمیتها را می‌توان بطور

^۱ - Boltzman

کالریمتری اندازه گیری کرد و انتگرالها را می توان به صورت نموداری، یا نرم افزاری محاسبه نمود. اندازه گیری ظرفیت گرمایی در نزدیکی $T=0$ مشکل است. طبق قانون دیبای - هوکل¹ ظرفیت گرمایی در دماهای پایین با T^3 متناسب می باشد. در این روش C_p تا پایین ترین دمای ممکن اندازه گیری می شود و داده ها با منحنی $a.T^3$ تطبیق می گردد. لذا مقدار a و عبارت $C_p = a.T^3$ ، که فرض می شود تا $T=0$ معتبر است، بدست می آید. آنچه که باقیمانده است مقدار S_0 هست. تمام انرژی حرکتی در $T=0$ برابر با صفر می گردد. ذرات در یک بلور کامل در $T=0$ آرایش منظم یکنواختی پیدا می کنند. با نبودن بی نظمی و حرکت حرارتی برای چنین مواردی آنتروپی صفر پیشنهاد می شود که با فرمول بولتزمن سازگاری دارد، (چون یک راه برای قراردادن ملکولها داریم) $W=1$ و $S=0$ است. بنابر این طبق قانون سوم ترمودینامیک داریم " آنتروپی هر جسم خالص ساده یا مرکب به شکل کریستال کامل در صفر مطلق برابر صفر است." بنابراین:

$$C_v = a.T^3$$

$$\left(\lim_{t \rightarrow 0} C = 0 \right) \text{ or } \left(\lim_{t \rightarrow 0} S = 0 \right) \quad (33-2)$$

$$S_T - S_0 = \int_{t=0}^t \frac{C_p}{t} dt \Rightarrow S_t = \int_0^t \frac{C_p}{t} dt \quad (34-2)$$

پس رابطه عمومی آنتروپی مطلق را می توان بصورت زیر نوشت:

$$S = \int_0^t \frac{cdt}{t} + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{t} + \frac{\Delta H_2}{T_2} + \dots + \int_{t_{n-1}}^{t_n} \frac{cdt}{t} \quad (35-2)$$

¹ - Diba & Houkle, 198..!

۱-۳-۴-۴-شرایط تعادل سیستم‌ها

با توجه به اینکه سیستم‌های طبیعی اغلب باز محسوب می‌شوند، سیستم‌هایی که می‌توانند با محیط خارج تبادل جرم کنند، بررسی سیستم باز سبب پیدایش کمیت پتانسیل شیمیایی شد.

زیرا طبق تعریف، پتانسیل شیمیایی عبارتست از $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{p,T,\dots}$ بنابر این تغییرات اجزای مولی

و یا تعداد مولهای سیستم، ΔG سیستم را تغییر می‌دهد. این تغییر آنقدر ادامه می‌یابد تا سیستم به حالت تعادل برسد و سیستم برگشت پذیر شود. برتوله در سال ۱۷۹۹ برای اولین بار نظریه برگشت پذیری در واکنشهای شیمیایی را عنوان کرد. در سال ۱۸۶۴ گولدرگ و واگ (Guldberg, Waage) به طور تجربی دریافتند که در یک واکنش شیمیایی می‌توان به یک حالت تعادل رسید، یعنی واکنشها می‌توانند در جهت عکس هم عمل کنند تا به تعادل برسند. در حالت تعادل بین غلظت اجسام حاصل و اجسام اولیه یک رابطه ریاضی وجود دارد. اگر واکنش تعادلی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ در نظر بگیریم که در آن a مول از جسم A و b مول از جسم B بر هم اثر کنند و c مول از جسم C و d مول از جسم D ایجاد کنند و سیستم یکنواخت باشد. تغییرات تابع گیبس سیستم به متغیرهای P ، T ، n_a ، n_b ، n_c و n_d بستگی دارد. با توجه به معادله ۲-۴، تغییرات آنتالپی آزاد سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (۲-۹)$$

اگر سیستم فقط شامل این چهار جسم باشد و جسم جدیدی به آن اضافه نشود در فشار و دمای ثابت آنقدر واکنش پیشرفت می‌کند و غلظت مواد موجود تغییر می‌کنند تا سیستم به حالت تعادل برسد. این تعادل به شرطی برقرار می‌ماند که اگر تعداد مولهای یکی از اجسام موثر بر هم و یا ایجاد شده را تغییر دهیم یعنی در واکنش تغییری ایجاد کنیم باید در تعداد مولهای سایر اجسام موجود در واکنش نیز تغییر مشابهی حاصل شود تا سیستم در حالت تعادل باقی بماند.

طبق قانون دوم ترمودینامیک شرایط تعادل سیستم‌های ترمودینامیکی حاصل می‌شود. ابتدا سیستم مجزا را مورد بررسی قرار می‌دهیم، تمام فرایندهای طبیعی در چنین سیستمی با

افزایش آنتروپی و عدم تغییر انرژی داخلی سیستم همراه است. بنابراین اگر با ثابت بودن انرژی داخلی، آنتروپی سیستم بیشترین مقدار خودش را داشته باشد این سیستم ترمودینامیکی در حال تعادل است:

$$dS=0, d^2S < 0 \quad \text{---(۹-۲)}$$

بر اساس نتایج گیبس^۱، به سادگی می‌توان ثابت کرد که به کمک روش‌های آماری معیار تعادل را می‌توانیم بصورت دیگر بیان کنیم بطوریکه اگر با ثابت بودن آنتروپی، انرژی داخلی کمترین مقدار خودش را داشته باشد سیستم ترمودینامیکی در حال تعادل است:

$$dU=0, d^2U > 0 \quad (۱۰-۲)$$

یک سیستم مجزا دارای مرز غیر قابل نفوذ یعنی $V = const$ ، از نظر گرما $U = const$ و از نظر جرم مواد $m_1, \dots, m_k = const$ است و همچنین داریم:

$$S = f(U, V, m_a, \dots, m_k) = \max$$

البته در طبیعت سیستم مجزا را نداریم. این سیستم از نظر جرم اجزاء، آنتروپی و حجم ثابت است. بنابراین داریم:

$$U = f(S, V, m_a, \dots, m_k) = \min.$$

در رابطه با قانون اول و دوم ترمودینامیک، رابطه انرژی داخلی سیستم‌های همگن و تک فازی در حالت تعادل بصورت زیر است:

$$dU = TdS - PdV + \sum_a^R \mu_a dm_a = 0 \quad (۱۱-۲)$$

همچنین طبق روابط ۴-۲ و ۶-۲ داریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, m_a, \dots, m_k} = -P \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, m_a, \dots, m_k} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_a}\right)_{V, S, m_b, \dots, m_k} = \mu_a, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_b}\right)_{S, m_a, \dots, m_k} = \mu_b, \quad \dots, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_k}\right)_{S, V, m_a, \dots, m_{k-1}} = \mu_k \quad (۱۲-۲)$$

^۱!- Gips, 198..

بنابراین در حالت تعادل $2k + 5$ پارامتر در رابطه (۲-۱۱) وارد می شود که با $k + 3$ رابطه برای آنها داریم، این نشان می دهد که تعداد پارامترهای مستقل یا فاکتور حالت در سیستم تک فازی برابر $f = (2k + 5) - (k + 3) = k + 2$ پارامتر خواهد شد. فاکتورهای حالت سیستم های مورد بررسی عبارتند از: S, V, m_a, \dots, m_k . اگر تابع فاکتورهای حالت سیستم کمترین مقدار خودش را داشته باشد سیستم در حالت تعادل قرار دارد.

فرض کنیم سیستمی شامل بیش از یک جزء باشد (مثلا سیال غنی از گاز و سیال غنی از محلول در نقطه جوشش ذخایر طلای ایبی ترمال) و همچنین تعداد فازهای موجود در این سیستم بیش از یکی باشد (مثلا جامد، مایع و گاز) و یا بطور کلی سیستمی شامل دو فاز A و B باشد، شرط تعادل در این سیستم در دما و فشار ثابت چیست؟ اگر m_i^a تعداد مولهای جسم i در فاز a و m_i^b تعداد مولهای جسم b باشد، چون در این سیستم فشار و دما ثابت است پس داریم: $P^A = P^B$ و $T^A = T^B$. فرض کنیم مقدار بسیار اندکی از جسم i (dm_i) از فاز A به داخل فاز B انتقال یابد و سیستم به حالت تعادل برسد چون دما و فشار ثابت هست پس: $dU = 0$ چون داریم $dm_i^A = -dm_i^B = dm_i$ پس رابطه زیر برقرار است:

$$\left(\frac{\delta U^A}{\delta m_i}\right)_{P,T,m_i} = \left(\frac{\partial U^B}{\partial m_i}\right) \quad \text{و} \quad \left(\frac{-\delta U^A}{\delta m_i}\right)_{P,T,m_i} + \left(\frac{\partial U^B}{\partial m_i}\right) = 0$$

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (۲-۱۳) \quad \text{خواهیم داشت:}$$

رابطه ۲-۱۳، در حالت تعادل پتانسیل شیمیایی جسم i در فاز A و B با هم برابرند. بنابر این شرط تعادل در فازها آن است که پتانسیل شیمیایی کلیه اجزاء شرکت کننده در هر یک از فازها با هم برابر باشند. این قاعده را می توان در مورد سه فاز یا بیشتر نیز تعمیم داد.

حال اگر سیستم غیر همگن (هتروژن)، دارای چند فاز و مجزا را بررسی کنیم، مجموع تغییرات انرژی داخلی چنین سیستمی با تغییر انرژی داخلی هر یک از فازهای تشکیل دهنده این سیستم از A تا R همراه است. لذا مجموعاً تعداد r رابطه، همانند رابطه (۲-۱۱) داریم:

$$dU = \sum_A^R dU^A = \sum_A^R T^A dS^A - \sum_A^R P^A dV^A + \sum_A^R \mu_a^A dm_a^A + \dots + \sum_A^R \mu_k^A dm_k^A \quad (13-2)$$

از آنجا که در تعریف سیستم مذکور داریم ($S, V, m_a, \dots, m_k = const$) پس:

$$\sum_A^R dS^A = dS = 0; \quad \sum_A^R dV^A = dV = 0; \quad \sum_A^R dm_a^A = dm_k^A = 0 \dots \sum_A^R dm_k^A = dm_k = 0 \quad (14-2)$$

در شرایط سیستم تعادلی داریم: $U = \min, dU = 0$ بنابراین این پارامترهای داخلی سیستم در تمام فازها برابر است و در این شرایط داریم:

$$\left. \begin{array}{l} T^A = T^B = \dots = T^R \\ P^A = P^B = \dots = P^R \\ \mu_a^A = \mu_a^B = \dots = \mu_a^R \\ \mu_b^A = \mu_b^B = \dots = \mu_b^R \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \mu_k^A = \mu_k^B = \dots = \mu_k^R \end{array} \right\} \quad (15-2)$$

بنابر این تغییر مقدار تابع گیبس در یک جسم خالص از معادله $dG = VdP - SdT$ محاسبه میشود و تغییرات ΔG در شرایط هم دما برای یک گاز ایده آل ($P.V = nRT$) داریم:

$$dG = VdP = RTd(\ln p) \rightarrow G - G^0 = RT \ln \frac{p}{P_0} \quad (16-2)$$

در این رابطه G^0 عبارتست از تابع گیبس مولی استاندارد در فشار یک بار و پتانسیل شیمیایی:

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (17-2)$$

کاربرد چنین معادله ای برای اندازه گیری ثابت تعادل بسیار ساده است و نتیجه رضایت بخشی می دهد به شرط آنکه گاز را ایده آل فرض کنیم لذا باید فرمول کلی به صورت رابطه فوق برای کلیه مواد گازی شکل در نظر گرفت. با توجه به چنین ایده ای لوئیس (G.N.Lewis) تابعی جدید و به فرم تابع فوق پیشنهاد کرد که در آن مفهوم جدیدی به نام فوکاسیته به کاربرد. این فرمول به صورت رابطه زیر است:

$$G - G^0 = RT \ln \left(\frac{f}{P_0} \right) \quad (18-2)$$

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1$$

اگر P^0 را برابر واحد فرض کنیم رابطه ۱۸-۲ به صورت زیر حاصل می شود:

$$\mu - \mu^0 = RT \ln f \rightarrow d\mu = dG = RT d(\ln f) \quad (19-2)$$

برای سیستم های چند سازندی مقدار پتانسیل شیمیایی مربوط به سازند i :

$$d\mu_i = dG_i = RT d(\ln f_i) \quad (20-2)$$

در این فرمول ها f را به نام فوکاسیته گاز نام نهاده اند. فوکاسیته دارای واحد فشار می باشد و باید آنرا فشار تصحیح شده نامید. اگر بین حالت داده شده و حالت استاندارد انتگرال گرفته شود رابطه زیر حاصل می گردد.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (21-2)$$

این رابطه مشابه رابطه ۱۷-۲ است. بنابر این فوکاسیته یک ضریب ایده آلی فشار است. در گاز ایدال فوکاسیته گاز برابر فشار آن است. نسبت $\frac{f}{P}$ را به نام ضریب فوکاسیته نام نهاده اند و آنرا

با علامت γ نشان می دهند بنابر این f - فوکاسیته^۱ که در گازهای حقیقی رابطه فشار و فوکاسیته به صورت زیر است:

$$f_i = \gamma_i \cdot \rho_i \quad (۳۱-۲)$$

وقتی فشار واقعی در ضریب فوکاسیته ضرب شود نتیجه آن فوکاسیته و یا فشار مؤثر می باشد. در جدولهای ترمودینامیکی ضریب فوکاسیته برای تعداد زیادی از کانیها مشخص شده است. برای بدست آوردن شرط تعادل در واکنش ها، طبق رابطه ۲-۲۱ نسبت فوکاسیته جسم را به حالت استاندارد فوکاسیته به نام فعالیت شیمیایی می نامند یعنی $\frac{f_i}{f_i^0} = a_i$ بنابر این فعالیت عبارت از غلظت مؤثر یا تصحیح شده است. در محلولهای بسیار رقیق غلظت و غلظت مؤثر به هم نزدیک می شوند. ولی غالباً در محلولهای طبیعی ناگزیر می بایست از فعالیت استفاده کرد.

$$a = \gamma \cdot c \quad (۲۲-۲)$$

a - غلظت مؤثر ، c - غلظت ، γ - ضریب فعالیت

لذا رابطه ۲-۲۱ بصورت $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ خواهد شد که در این رابطه μ^0 عبارتست از پتانسیل شیمیایی جسم در فعالیت واحد و تابع دما و فشار می باشد.

^۱- focacity

سوالات و مسائل:

- ۱- تفاوت ترمودینامیک فرایندهای ژئوشیمیایی (تئوری زون بندی ژئوشیمیایی عناصر) با ترمودینامیک فرایندهای متاسوماتیک (تئوری زون های آلتراسیون یا دگرسانی ها) شرح دهید.
- ۲- تفاوت اساسی فرایندها را در سیستم نئوسفر با سایر سیستم های طبیعی (لیتوسفر، اتمسفر و...) مقایسه کنید.
- ۳- مفاهیم اولیه ترمودینامیک (سیستم، فاز و سازنده ها) و خواص تقارنی پارامترهای ترمودینامیکی را نسبت به فرایندها را بررسی کرده و شرح دهید.
- ۴- مفهوم پتانسیل شیمیایی بر اساس خواص تقارنی پارامترهای ترمودینامیکی شرح دهید.
- ۵- قانون اول، دوم و سوم ترمودینامیک را در سیستم باز بررسی کرده و کاربرد آنها را در مسایل زمین شناسی توضیح دهید.
- ۶- مفاهیم پلی مورفیسم و ایزومورفیسم را در ژئوشیمی بررسی کنید.
- ۷- مفهوم تابع پتانسیل شیمیایی و کاربرد آنها در سیستم های باز را بررسی کنید.
- ۸- سیستم های همگن (یکنواخت = **homogeneous**) و غیرهمگن (هتروژن = **heterogeneous**) را مقایسه کنید.

