




OSNOVE TERMODINAMIKE I TEORIJE SUSTAVA

UVOD



Stijene, minerali, prirodne vode i plinovi nastaju u strogo određenim i specifičnim fizičkim i kemijskim uvjetima. Temeljna uloga geokemije je da utvrdi te uvjete. Tako promatrano, geokemija je studij podrijetla i transformacije kemijskih elemenata koji tvore naš planet (i naravno naš Sunčev sustav, ako raspolažemo i s tim uzorcima). Geokemija je studij raspodjele elemenata u oceanima, metala u rudnim ležištima, plinova u vulkanima, superkritičkih fluida u magmama, elemenata glina u procesima površinskog trošenja i organskih spojeva u sedimentnim stijenama i biosferi. Ovi se problemi mogu kvantitativno riješiti tek kad se temeljno znanje fizičke kemije primjeni na geološke procese. **Termodinamika i kinetika**, dvije subdiscipline fizičke kemije su oruđa sa kojima možemo rekonstruirati fizičko i kemijsko podrijetlo geoloških sustava.




- **Termodynamika je studij o energiji i njenoj transformaciji.**
- **Kinetika je studij brzina kemijskih reakcija.**

Termodinamika i kinetika


♀ Dvije su različite grupe uvjeta pod kojima možemo proučavati geokemijski sustav.

♀ Prvo, možemo promatrati sustav u stanju ravnoteže, posljedica čega je da se opažena svojstva sustava ne mijenjaju s vremenom. Ovakvu grupu uvjeta nazivamo termodinamički uvjeti, a prikaz geokemijskog sustava na taj način, **termodinamičkim prikazom (konceptom)**. U slučaju sustava u stanju ravnoteže nas ne interesira povijest sustava i termodinamički pristup nam ne omogućuje razmišljanja o evolucijskim putevima i načinu na koji je sustav došao u stanje ravnoteže. Ipak termodinamički pristup geokemijskom sustavu omogućava nam mjerenje njegove stabilnosti i da predviđanje smjera u kojem će se on mijenjati ako se promjene uvjeti njegovog okruženja. Kao geokemičare nas ne interesira što će se dogoditi u stvarnom sustavu (**termodinamički odgovor**), nego i kako će se najvjerojatnije to dogoditi (**kinetički odgovor**). Kombinirajući ta dva pristupa mogu se objasniti promjene u većini geokemijskih sustava.


Alternativno pristupiti studiju geokemijskog sustava znači proučavati kinetiku sustava tj. izučavati svaki od puteva u kojima se sustav može mijenjati u vremenu kad se kreće prema stanju termodinamičke ravnoteže. Mnogi geokemijski sustavi mogu se mijenjati između stanja ravnoteže, a duž različitih putova i na različite načine s nejednakom uspješnošću. U kinetičkim studijama uvijek je značajno odrediti koji je od suprostavljenih putova najdominantniji. Drugim riječima, dok termodinamika proučava završno stanje sustava, prije i nakon što je promjena izvršena, kinetički pristup geokemijskom sustavu osvjetljava ono što se je dogodilo između.



Ljepota termodinamike i termodinamičkog pristupa jest u mogućnosti da takav pristup sintetizira brojna izmjerena svojstva u unificirani okvir kvantitativnih odnosa. Primjerice, termodinamička mjerenja pokrivaju veliki broj mogućnosti uključujući toplinski kapacitet, topljivost, toplinu reakcije, gustoća, tlak, volumen, i temperaturu - da imenujemo samo neke od njih. Sva se ta mjerenja mogu dovesti u međusobni odnos kvantitativnim matematičkim jednadžbama koje se temelje na samo tri jednostavna zakona : *jednadžbi idealnog plina i prva dva zakona termodinamike*. Termodinamički odnosi omogućuju nam da izračunamo neka nepoznata svojstva mineralnih parageniza iz ograničenog niza poznatih svojstava. Termodinamika nam i otvara vrata moćnih grafičkih prikaza ravnoteža minerala i fluida za kompleksne geološke sustave.



Klasična termodinamika, temeljena na ravnotežnom stanju i reverzibilnim procesima upotrebljava samo makroskopski pristup; potrebna su samo makroskopska mjerenja kao što su to tlak, temperatura, viskozitet, i električki potencijal. Nisu potrebna znanja o molekularnoj strukturi materije. Nadalje, termodinamika predviđa promjene energije za bilo koju transformaciju i bez obzira je li ona energetski moguća. U geokemiji nam to pruža mogućnost predviđanja koja će mineralna parageneza nastati u određenom okolišu. Tako mi, primjerice, možemo studirati metamorfne stijene na Zemljinoj površini iako one danas nisu u ravnoteži s okolišom u kojem se nalaze.




Kinetika se bavi važnim brzinama reakcije. Kinetika ima također makroskopski pristup, ali elementi pristupa su mikroskopski, jer brzine reakcija ovise o interakcijama pojedinačnih čestica.

I na kraju, svaka fizička transformacija može se promatrati i u odnosu na svojstva elektrona, protona, neutrona, i drugih subatomske čestice koje postoje u organiziranim tvorbama poznatim kao ioni, atomi ili molekule. Taj visoko sofisticirani matematički pristup strukturi i svojstvima materije predmetom je *kvantne mehanike* i može se nazvati i ultramikroskopskim pristupom.




GEOKEMIJSKI SUSTAVI I GEOKEMIJSKE VARIJABLE (PROMJENJIVICE)

Jedan od osnovnih pojmova u geokemiji je pojam geokemijskog sustava. Pod geokemijskim sustavom podrazumjevamo dio cje line (univerzuma) koji je od interesa za određeni problem, bez obzira radi li se o pojedinačnoj, primjerice, glinovitoj čestici ili našoj galaksiji. Znači za geokemijski sustav nije važna njegova veličina, već problem koji je tim sustavom zahvaćen.



Geokemijski sustav se može definirati i kao bilo koji skup komponenata koje djeluju zajedno da bi proizvele neku funkciju. Ovakva definicija osvjetljava tri važne kvalitete sustava :

- a) sustav se sastoji od sastavnih dijelova (komponentata, elemenata sustava);***
- b) dijelovi sustava djeluju zajedno; i***
- c) cijeli sustav služi nekoj svrsi.***



Rezultati geokemijskih studija obično snažno ovise o načinu na koji je sustav definiran, pa je stoga u početku definiranja sustava važno odrediti njegove granice. Tri su generičke vrste geokemijskih sustava, svaka definirana uvjetima njihovih granica.

Sustav je **izoliran** ako ne može izmijeniti ni materiju ni energiju s cjelinom (univerzumom) izvan njegovih granica.

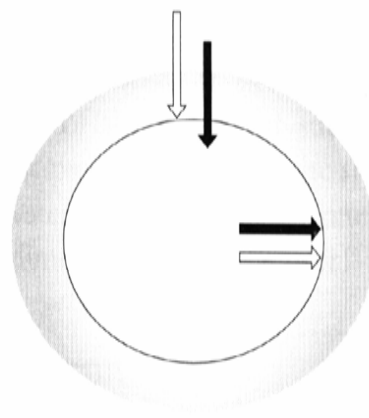
Savršeno izolirana termos boca bila bi primjer takvog sustava. U teoriji se često pribjegava konceptu izoliranog geokemijskog sustava jer, ako imamo strogo definirane i zatvorene granice sustava, mnogo je lakše promatrati fizički i matematički uvjete koji vladaju u sustavu. Međutim, u prirodnim uvjetima, potpuno izolirani sustavi ne mogu postojati iz jednostavnog razloga jer ne postoje savršeni izolatori koji bi priječili izmjenu energije preko granica sustava.

U prirodi sustav može biti ili **zatvoren** ili **otvoren**.

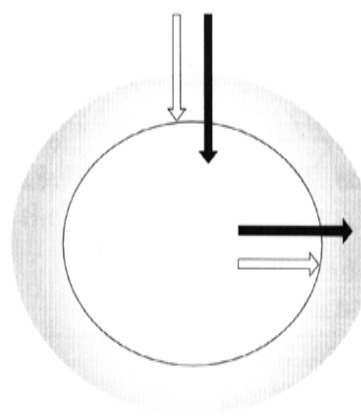
Zatvoreni sustav je onaj koji može izmijeniti energiju ali ne i materiju preko svojih granica.

Otvoreni sustav može izmijeniti i energiju i materiju sa cjelinom (univerzumom) izvan granica sustava.

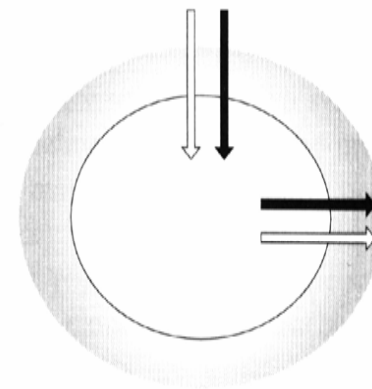
Tipovi sustava prema kretanju energije i materije



IZOLIRANI



ZATVORENI




OTVORENI

→ Energetski tok

→ Tok materijala


○ Granica sustava

○ Uvjeti u sustavu



Prema tome, geokemijski sustav može se definirati i kao skup komponenata (elemenata) međusobno povezanih izmjenom energije i materije.

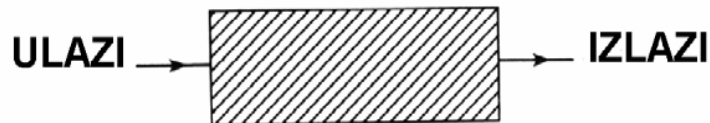
Često će definicija sustava i njegova pripadnost jednom od tipova ovisiti o zadanom cilju i realističnoj procjeni stupnja transfera energije i/ili materije preko njegovih granica. Tako, za potrebe jedne studije sustav može biti definiran kao otvoren i kao i zatvoren ako su stroži kriteriji nužni za definiranje vrste sustava. Također, vrijeme u kojem promatramo neki sustav je vrlo važno, i ponekad kritično za definiranje tipa sustava.



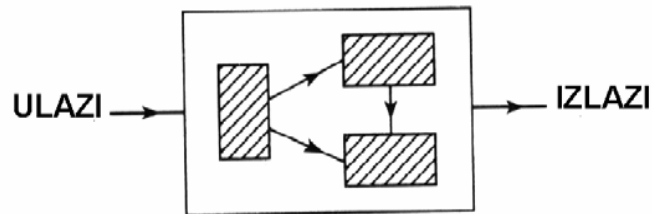
Ponekad sve što znamo o sustavu su njegove *granice*, odnosno *ulaz ("input") i izlaz ("output")* iz sustava. Mi možemo uočiti odnose između ulaza i izlaza ali bez razumijevanja što se događa unutar sustava; kažemo da sustav promatramo kao crnu kutiju (sl.2-2). Kako naše znanje o sustavu raste počinjemo otkrivati što se nalazi unutar sustava. Pronaći ćemo niz manjih sustava ili podsustava međusobno povezanih nizom izmjena energije i materije; znači da mi sustav promatramo kao sivu kutiju.

Tipovi sustava prema stupnju njegovog poznavanja

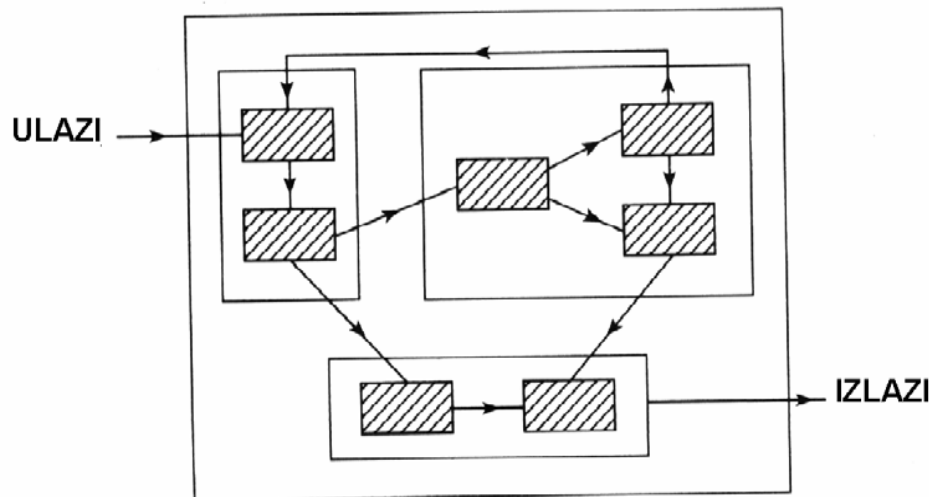
SUSTAV CRNE KUTIJE




SUSTAV SIVE KUTIJE



SUSTAV BIJELE KUTIJE



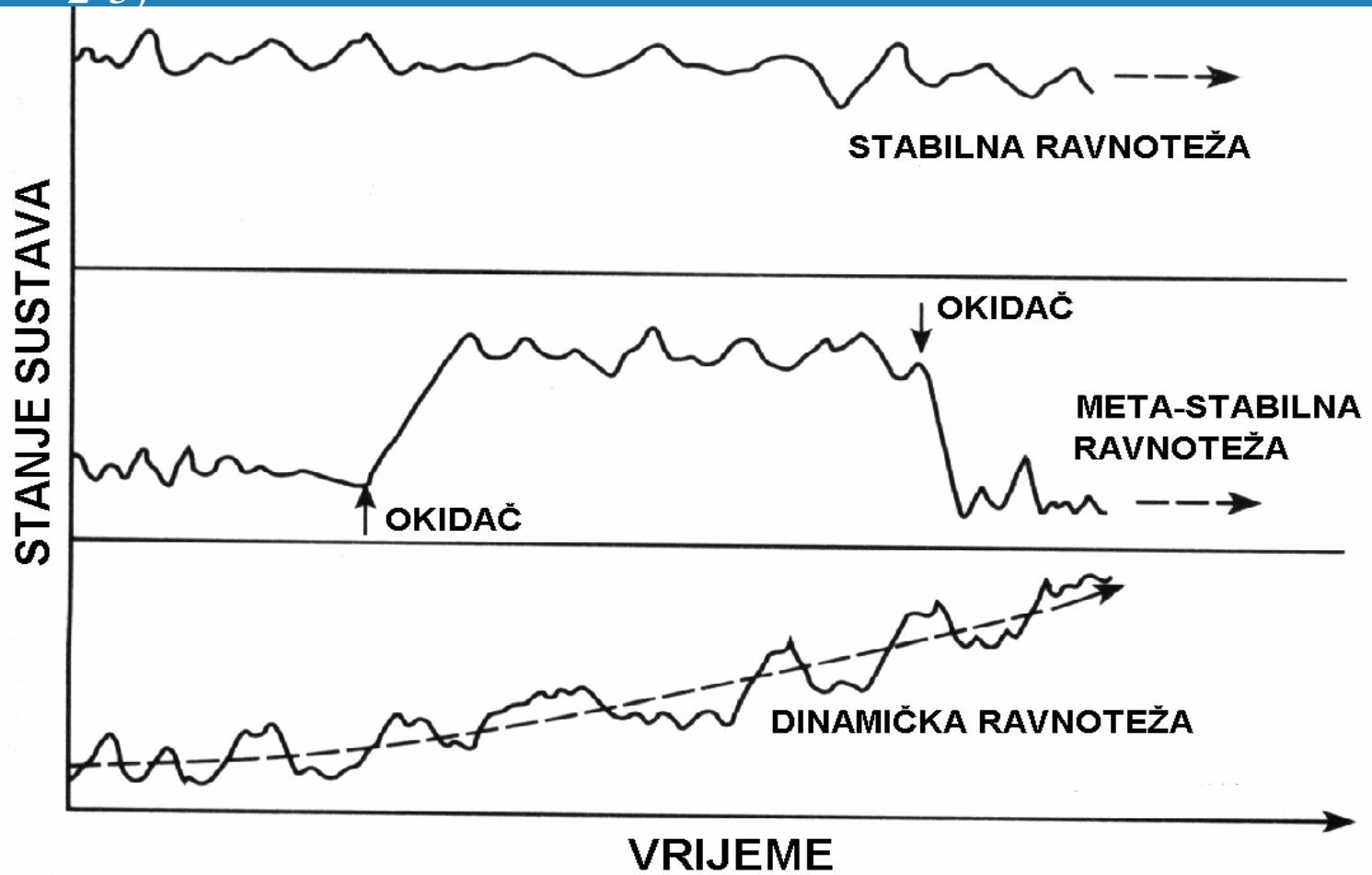
☞ Ulazeći dublje u strukturu sustava vidjet ćemo cijelu njegovu unutrašnju građu : njegove **pojedinačne komponente**, **putove** kojima se energija i materija kreće između granica i **spremišta (rezervoara)** u kojem je energija i materija pohranjena određeno vrijeme; ka□emo da sustav promatramo kao **bijelu kutiju**.




Većina je geokemijskih sustava dinamička, a rijetki su statički sustavi. To znači da se sustavi konstantno mijenjaju s vremenom. Mnoge od tih promjena su statističke, ali ipak iako je sustav aktivan on je i u stanju **ravnoteže**; tijekom vremena sustav teži zadržati generalnu strukturu i karakter u suglasju s procesima koji u njemu i na njega djeluju. Ravnoteža označava i stanje ravnovjesja između sustava i neposrednog okoliša. Više je različitih vrsta ravnoteže, ali u geokemijskih sustavima i to onim koji definiraju različite prirodne okoliše, tri su tipa značajna :


Tipovi ravnoteže

- ∂ 1) stabilna ravnoteža ("steady state equilibrium"),
- ∂ 2) meta-stabilna ravnoteža ("meta-stable equilibrium"), i
- ∂ 3) dinamička ravnoteža ("dynamic equilibrium") (sl. 2-3)






Kod sustava u **stabilnoj ravnoteži** ravnovjesje između ulaza i izlaza energije i materije stalan je s vremenom i nema promjene prihvatnog kapaciteta unutar sustava s vremenom. Energija i materija ulaze u sustav, kreću se (teku) kroz njega i izlaze iz sustava, čineći sustav aktivnim sve vrijeme dok su energija i materija u sustavu. Stabilna ravnoteža u nekom otvorenom sustavu podrazumijeva da sustav vrlo brzo reagira na eventualne promjene pod utjecajem eksternih čimbenika (vidi i odjeljak o **"feedback" mehanizmima**), tako da je u dužem vremenu održana stabilnost sustava.



Sustav može biti podvrgnut i snažnim i često ireverzibilnim promjenama. Te promjene mogu trajati određeno vrijeme dok sustav ponovo ne dosegne stanje neke nove ravnoteže. Za sustave tog tipa kaže se da su u stanju **metastabilne ravnoteže**. Idealan primjer takve ravnoteže je sustav kojeg čini padina nekog brda. Ona je stabilna sve dotle dok, primjerice zbog klizanja ili nekog drugog razloga, ne dođe do iznenadnog rušenja padine, nakon čega se stvara nova padina znači nova ravnotežna pozicija sustava.

U drugim slučajevima sustav se može mijenjati postupno i progresivno (ili regresivno) s vremenom, tako da se s vremenom uočava neki trend. Primjerice, atmosfera obzirom na koncentraciju CO_2 i globalno zagrijavanje pokazuje **dinamičku ravnotežu**.




Svi ovi tipovi ravnoteže pokazuju jedan osnovni temeljni princip : da se oblik bilo kojeg sustava nastoji prilagoditi stanju ravnoteže u odnosu na procese i uvjete kojima je podvrgnut. To nas dovodi do još jednog važnog svojstva sustava, a to su **feedback mehanizmi**

Feedback mehanizmi


Feedback se odnosi na sposobnost sustava da izmijeni prethodne veze u lancu međupovezanosti tako da se inicijalna promjena u sustavu pojačava (pozitivni feedback) ili suspreže odnosno smanjuje (negativni feedback). Do feedbacka dolazi kada promjena u jednom elementu sustava proizvodi niz (sekvenciju) promjena u drugim elementima sustava.

Pozitivni feedback se javlja kada feedback služi da dalje promijeni neki element sustava koji je prethodno već bio promijenjen i to u istom smjeru. On pojačava početnu promjenu unutar sustava, a koja je bila potaknuta eksternim čimbenicima, tako da promjene postaju sve veće. On teži razoraranju bilo koje stabilnosti koja je postojala unutar sustava. Srećom pozitivni feedbackovi, koji pojačavaju promjene, u prirodnim geokemijskim sustavima, relativno su rijetki.



Negativni feedback potiče suprotne promjene, suspreže i smanjuje promjene u sustavu potaknute vanjskim čimbenicima. Takav mehanizam služi da održi i regulira stabilnost sustava samoregulacijom (znano i kao homeostaza). Većina otvorenih prirodnih sustava regulirani su tim mehanizmom.

Iako je feedback mehanizam prije svega pojam vezan uz geokemiju okoliša on, kao temeljni princip regulacije i promjene sustava, je i dio općih geokemijskih principa, pa će u poglavljima koja slijede često biti spominjani primjeri djelovanja feedbacka..



Iako se geokemijski procesi, u širem smislu, mogu prikazati kvalitativnim pokazateljima, ipak je taj prikaz daleko točniji i potpuniji ako uz kvalitativni uključimo i mnogo rigorozniji kvantitativni pristup. U tu svrhu potrebno je definirati niz svojstava, odnosno **varijabli (promjenjivica)** dovoljnih za definiranje svih relevantnih promjena u bilo kojem proučavanom geokemijskom sustavu.




Početak ćemo s definiranjem dva tipa varijabli koje možemo definirati kao **ekstenzivne i intenzivne varijable**.

Ekstenzivne varijable su mjere veličine ili rasprostiranja sustava. Primjerice, *masa* je ekstenzivna varijabla jer je (uz uvjet da su sva ostala svojstva konstantna) masa sustava funkcija veličine. Neki kristal, primjerice kuhinjske soli, u formi kocke koji ima stranicu 20 cm ima veću masu negoli isti kristal u formi kocke ali sa stranicom od 5 cm. *Volumen* je druga izrazita ekstenzivna varijabla, koja je očito također mjera veličine sustava. Značajna karakteristika ekstenzivnih varijabli je njihovo svojstvo *aditivnosti*. Tako je primjerice masa oba prethodno opisana kristala kuhinjske soli jednaka sumi njihovih pojedinačnih masa. Volumeni su također aditivni.



Intenzivne varijable, nasuprot tome, **imaju vrijednosti koje su neovisne o veličini sustava koji se promatra**. Dvije

najčešće opisivane intenzivne varijable su *temperatura i tlak*. Da bi pokazali da su intenzivne varijable neovisne o veličini sustava, zamislimo našu kocku kuhinjske soli na sobnoj temperaturi od oko 25 °C. Iskustvo nam govori da će, ako podije limo tu kocku na dvije polovice svaka polovica biti opet iste temperature. Ili, primjerice, voda u čaši može imati temperaturu, recimo od 18 °C, kao i voda nekog jezera nesumnjivo znatno većeg volumena. Slično tome, i tlak je neovisan o dimenzijama sustava pretpostavljajući da je sustav jednoličan u odnosu na njega.



Za mnoge geokemijske probleme daleko je pogodnije oblikovati sustav intenzivnim negoli prema ekstenzivnim promjenjivicama. Na taj način, mi ne razmišljamo o veličini sustava, što obično i nije predmetom interesa, već o procesima u njemu. Ako želimo, primjerice, odrediti je li u datim uvjetima stabilnija mineralna asocijacija olivin ili piroksen, korisnije je ako energije stabilnosti promatramo kao energiju po jedinici materije ili jedinici volumena.

Konverzija iz ekstenzivne u intenzivnu varijablu zahtijeva normaliziranje u odnosu na neku uobičajenu mjeru veličine sustava. Primjerice, možemo izabrati opis naše kocke kuhinjske soli na osnovi njene **mase** (**ekstenzivna varijabla**) normalizirajući s njezinim **volumenom** (također **ekstenzivna varijabla**). Rezultirajuća kvantitativna vrijednost, *gustoća*, bit će ista bez obzira koju od naše dvije kocke uzmemo u razmatranje. I prema tome gustoća je intenzivna varijabla sustava. Nadalje, možemo normalizirati našu kocku množeći njenu masu s 6.02×10^{23} (Avogadrov broj; broj jediničnih formula po molu neke tvari) i tada dijeleći to s brojem NaCl jediničnih formula u njoj. To će dati molekularnu težinu, novo intenzivno svojstvo. Općenito, **omjer dviju ekstenzivnih varijabli je intenzivna varijabla, kao što je to i količnik ekstenzivne varijable bilo s ekstenzivnom bilo s intenzivnom varijablom.**