

# Termodinamika

- Napovedovanje ali bo stanje nekega makroskopskega sistema ostalo nespremenjeno ali pa bo spontano prešlo v novo stanje.
- Kinetika pove, koliko časa traja, da sistem doseže novo stanje.
- S termodinamiko najlažje razlagamo procese s takšno prostorsko razsežnostjo, da lahko zanemarimo posamezne atome, in s tako časovno, da lahko zanemarimo kinetiko.
- Vsi kinetični procesi potekajo hitreje ob povišani temperaturi, zato je termodinamika najbolj uporabna pri napovedovanju visokotemperaturnih geoloških pojavov (tališča, metamorfizma).

# Definicije

- *Sistem* je proučevano območje z dobro določenimi lastnostmi, da ga lahko ločimo od okolice.
  - *Izoliran* – z okolico ne izmenjuje niti snovi niti energije
  - *Zaprt* – z okolico izmenjuje energijo, a ne snovi
  - *Odprt* - z okolico izmenjuje energijo in snov
- *Faza* je fizikalno homogen in mehanično ločljiv del sistema, npr. para, tekočina, trdna snov (mineral).
  - *Homogen* sistem – ena faza
  - *Heterogen* sistem – več faz
- *Komponenta* je kemijska formula. Z njo izražamo spremembo sestave sistema (  $H_2O$ ,  $SiO_2$ , Fe).
  - Ne zamenjaj faze (voda, kremen) s komponento ( $H_2O$ ,  $SiO_2$ ).

- *Ravnotežje* je stanje v katerem se v času opazovanja makroskopske fizikalne lastnosti ne spreminjajo.
- Mikroskopski procesi lahko potekajo, a je njihova hitrost enaka ustreznim reverzibilnim procesom.
  - *Stabilno ravnotežje* ima najnižjo možno potencialno energijo. Sistem na majhne spremembe odgovori z vrnitvijo v stabilno ravnotežno stanje.
  - *Metastabilno ravnotežje* je lokalni minimum potencialne energije. Pri večjih spremembah se premakne v smer nižje energije.
  - *Nestabilno ravnotežje* je točka, kjer spontano ne pride do premika, a ga povzročijo že majhne spremembe - lokalni maksimum potencialne energije.



**stabilno**

**nestabilno**

**metastabilno**

**neravnotežje**

# 0. zakon termodinamike

- Če sta dva sistema v termičnem ravnotežju s tretjim, (med njimi ni toplotnega toka) sta v ravnotežju tudi med seboj. Vsi trije imajo enako temperaturo.
- Absolutna ničla je temperatura, ko je prostornina idealnega plina enka nič.
- **$0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}$**
- Pogoji ravnotežja (T, p, koncentracije)
- Kinetika procesov - metastabilna stanja

- $U$  notranja energija
- $Q$  toplota
- $W$  delo
- $p$  tlak (pritisk)
- $V$  volumen  
(prostornina)
- $H$  entalpija
- $H_f^0$  formacijska entalpija
- $S$  entropija
- $T$  temperatura
- $c_p$  specifična toplota
- $G_f$  standardna prosta energija formacije ali standardna Gibbsova prosta energija
- $G$  Gibbsova prosta energija
- $[ ]$  koncentracija
- $a, b, \dots$  število ionov v reakciji
- $s$  topnost
- $K_{sp}$  topnostni produkt
- $E^0$  standardni potencial

# 1. Zakon termodinamike ali zakon o ohranitvi energije

- Celotna energija sistema je konstantna. Skupna sprememba *notranje energije* je enaka vložnemu *delu* in spremembi *toplote*. Sprememba energije sistema je neodvisna od njene poti.

$$\Delta U = Q - W = Q - p\Delta V \quad W = p\Delta V$$

$$\Delta H = Q + V\Delta p$$

- $p = \text{konst.} \Rightarrow \Delta H = \Delta Q$



- Termodinamika se ukvarja le z notranjo energijo sistema. Zanimajo nas le spremembe energije in ne absolutna energija sistema.
- Sistem z okolico izmenjuje energijo na različne načine. V zaprtem sistemu sta najpomembnejša toplota in delo.
- Spremembe *entalpije* (toplotne vsebnosti) posameznih procesov imajo svoja imena: izparilna toplota, reakcijska toplota, formacijska toplota...  
*Toplota formacije* neke komponente je sprememba toplote, ki nastane pri reakciji potrebnih elementov pod standardnimi pogoji ( $ss = 25^{\circ}C, 1 \text{ bar}$ ).
- $\Delta H_f^0 = 0$  za elemente



## 2. Zakon termodinamike

- Entropija podaja stopnjo (ne)urejenosti. Je mera za notranjo porazdelitev energije v ravnotežnem stanju.
- Entropija vesolja se vedno viša.
- Vrste reakcij:
  - toplota se oddaja, urejenost se niža (viša se entropija)
    - primer: gorenje premoga *možno*
  - toplota se oddaja, urejenost se viša  $Q > S$ 
    - primer: voda prehaja v led *možno*
  - toplota se sprejema, urejenost se niža
    - primer: voda prehaja v paro *možno*
  - toplota se sprejema, urejenost se viša
    - primer: ? *ni možno*

- 2. zakon termodinamike: obstaja naravna smer poteka reakcije.
- Določata jo *toplotni tok* in stopnja (ne)urejenosti - *entropija*. Oba faktorja povezuje *Gibbsova funkcija*.
- Reakcija poteka, če je upadanje Gibbsove funkcije zaradi spremembe urejenosti večja kot njeno naraščanje zaradi absorbcije toplote. Toplote ne moremo 100% učinkovito pretvoriti v delo.
- Pri obrnljivih (idealnih) procesih je absorbirana toplota enaka opravljenemu delu in produktu temperature in spremembe entropije.
- $\Delta S = Q/T$

# 3. zakon termodinamike

- Vsaka popolnoma urejena in kristalizirana snov ima pri absolutni ničli ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) enako entropijo. Entropijo snovi pri drugi temperaturi lahko izračunamo s pomočjo *specifične toplote*.

$$c_p = dQ/dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298\text{K}} + \int_{298}^T c_p / T \, dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298\text{K}} + \int_{298}^T c_p \, dT$$

# Gibbsova funkcija

- *Standardna prosta energija formacije* je sprememba proste energije zaradi nastanka komponente iz njenih gradbenih elementov pod standardnimi pogoji.

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p$$

$$\Delta G = V\Delta p - S\Delta T$$

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

$$\Delta G_f = G_{\text{produktov}} - G_{\text{reaktantov}}$$

- Smer poteka reakcije ugotovimo z Gibbsovo prosto energijo:

**$\Delta G < 0$  reakcija poteka v desno**

**$\Delta G = 0$  reakcija je v ravnotežju**

**$\Delta G > 0$  reakcija poteka v levo**

# Ravnotežje in ravnotežna konstanta

- Za idelano raztopino je pri dani temperaturi reakcije



- *ravnotežna konstanta (K):*

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Pri realnih raztopinah koncentracijo nadomestimo z *aktivnostjo (a)*. Aktivnosti trdnih snovi in navadno tudi vode so po dogovoru 1.

$$\Delta G = -RT \ln K$$

# Topnost

- Koncentracije so podane v enotah teža/teža (mg/kg = ppm = mg/l), teža/volumen (mg/l = ppm), molarost (mM/l = (mg/l)/molska teža), mEq/l (upošteva količino naboja - npr.:  $\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow 2\text{mM/l} = \text{mEq/l}$ ).
- *Topnost* določamo s pomočjo ravnotežne konstante, imenovane *topnostni produkt*. Topnost je enaka aktivnosti kationa ali aniona.



$$K_{sp} = \text{produkti/reaktanti} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}}$$



# Kislost - pH

- pH izraža aktivnost vodikovega iona.



$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

- Ravnotežna konstanta reakcije pri standardnem stanju:

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

- pH je nevtralen (7), kadar je koncentracija (ali aktivnost) kationov enaka koncentraciji anionov.

# Redoks potencial - Eh



- Če neka snov reducira  $\text{H}^+$ , je po dogovoru  $E^0$  negativen, če pa  $\text{H}_2$  reducira neko snov in pri tem prehaja v  $\text{H}^+$ , je po dogovoru  $E^0$  pozitiven. Reakcije z negativnim potencialom potekajo v levo, s pozitivnim pa v desno.
- Pri standardnih pogojih za redoks reakcije velja:

$$\Delta G = -RT \ln K = nE^0F$$

- *Redoks potencial* je mera za tendenco raztopine, da dovoli nastop neke reakcije.

$$E_h = E^0 + (RT/NF)\ln K$$

- Pri standardnih pogojih velja:

$$E_h = E^0 + (0.059/N)\log K$$