

# Kvantitativna i izotopna geokemija (13)

Termodinamika (1)

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec  
ak. god. 2020./2021.

# 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?***

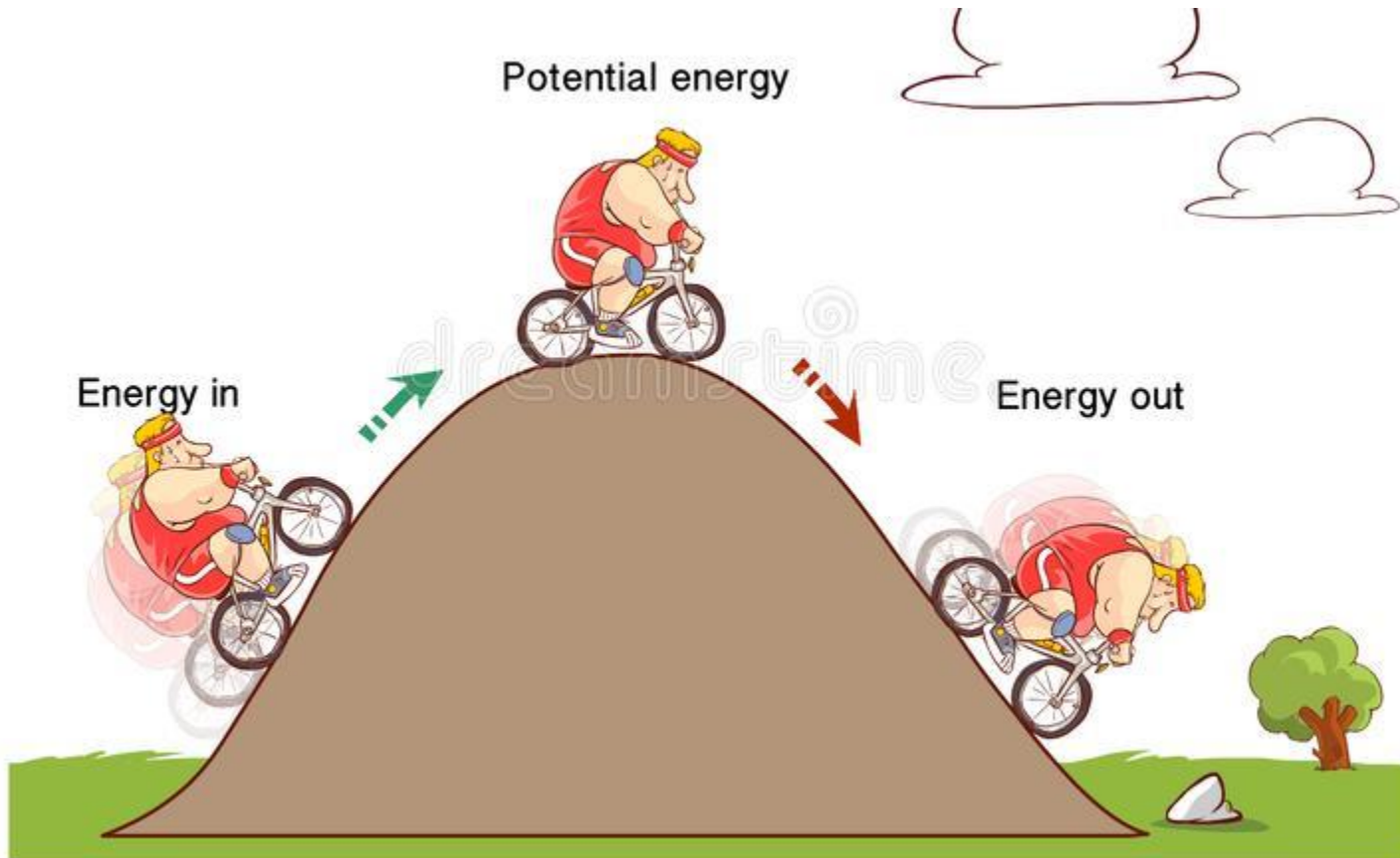
- energija = nešto mjerljivo što relativno lako kvantificiramo
  - promjene energije – mogu se pratiti i bilježiti
- termodinamika → cilj: razumjeti **zašto** i **kada** dolazi do pojedinih reakcija kojima dolazi do promjene energije
- slikovita usporedba:
  - ekonomija – analiza razmjene financijskih sredstava u međunarodnoj trgovini
  - termodinamika = "ekonomija" geoloških procesa i reakcija koje oni podrazumijevaju
- termodinamički koncepti – često prilično **apstraktni**, ali 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

## 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
- rad = kretanje koje je suprotno usmjereno od djelovanja neke sile; opiranje djelovanju sile
- rad – najčešće podrazumijeva pomak tijela s jednog položaja na drugi, protivno djelovanju nekog oblika fizičkog otpora (trenje, gravitacija, elektrostatske sile itd.) → može se definirati kao:

$$W [J] = F [N = \text{kgms}^{-2}] \times s [m]$$

- dvije osnovne vrste energije u mehanici: kinetička i potencijalna



- **kinetička energija**

- energija koju neko tijelo posjeduje zbog vlastitog **kretanja**
- sustavi koji posjeduju kinetičku energiju vrše neki rad svojim kretanjem
- aritmetički izraz koji opisuje kinetičku energiju  $E_k$  koju posjeduje tijelo mase  $m$  koje se kreće brzinom  $v$  glasi:

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

- proizlazi: tijelo veće mase - posjeduje veću kinetičku energiju = može proizvesti veći rad
- geološki primjer vezan uz kinetičku energiju odnosno brzinu:
  - rijeka koja se brzo kreće moći će transportirati veću količinu materijala nego spora rijeka



- **potencijalna energija**
- energija koju posjeduje tijelo koje se nalazi u nekom **gravitacijskom polju** → samim svojim položajem unutar takvog polja ono može vršiti određeni rad
- geološki (više inženjerski) primjer:
  - voda koja se zadržava iza brane neke hidroakumulacije ima vrlo veliku potencijalnu energiju – pod utjecajem Zemljinog gravitacijskog polja, ona bi se normalno kretala "nizbrdo" do razine mora, no brana sprečava takvo ponašanje
  - činjenica: kontrolirano nizvodno kretanje te vodene mase pod utjecajem gravitacije može se iskoristiti za pokretanje turbina u hidrocentrali i stvaranje električne energije → to pokazuje da je voda iza brane imala potencijal da izvrši rad = dakle, takva "mirna" voda također posjeduje energiju



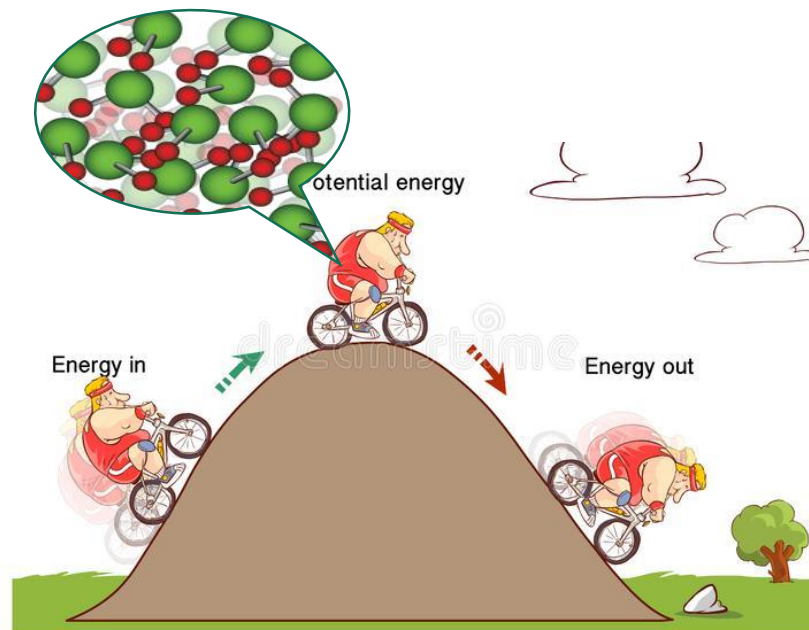
- aritmetički izraz za potencijalnu energiju  $E_p$  nekog tijela mase  $m$  koje se nalazi na visini  $h$  iznad površine Zemlje glasi:

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

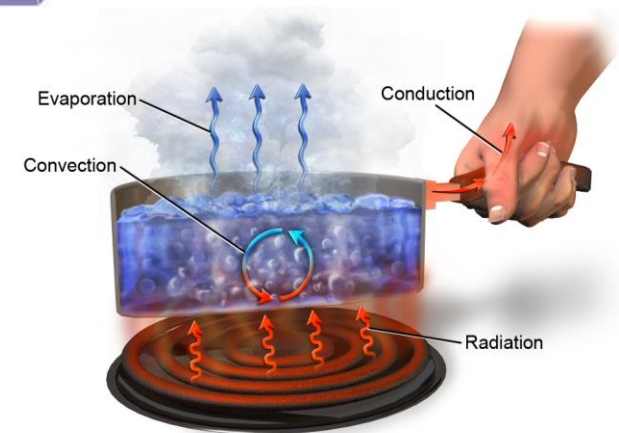
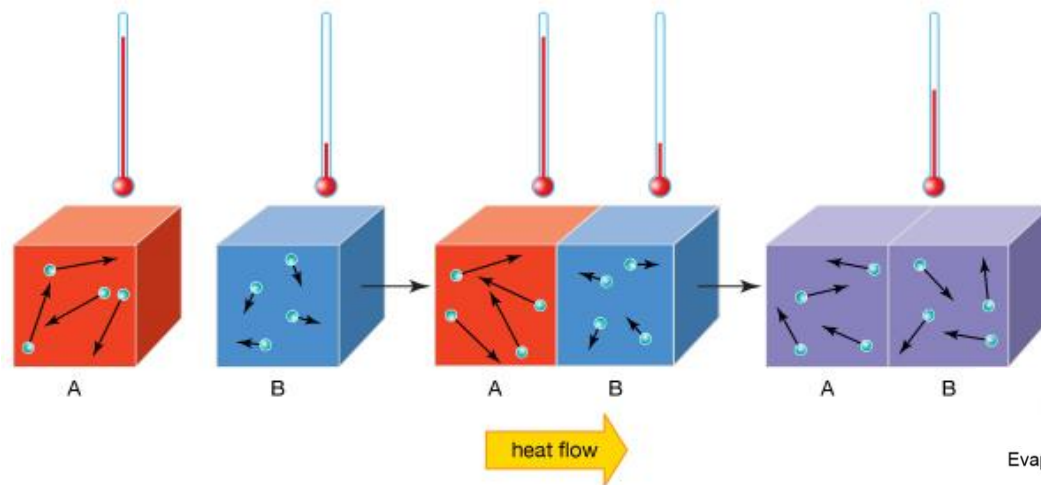
- važan aspekt potencijalne energije – vezan uz **položaj "površine"** odnosno nivoa **od kojeg se mjeri visina  $h$** 
  - može biti morska razina, neka hipotetska visina na kojoj se nalazimo itd.
- zašto je to važno napomenuti:
  - proizlazi da potencijalna energija nije nešto što možemo izraziti kao **apsolutni** podatak jer ne posjedujemo univerzalnu referentnu vrijednost → vrijednost koju ćemo dobiti prethodno navedenom formulom uvelike će ovisiti o korištenom **referentnom okviru** za naš promatrani sustav = **analogija** koja će se pojaviti i u **kemijskim sustavima** koji su ustvari nama ovdje interesantni
- upravo ta činjenica potrebe postojanja referentnog okvira unutar kojeg promatramo promjene energije nam je glavni problem u termodinamici jer želimo pratiti **promjene** energije



- općenito vrijedi: tijelo posjeduje kinetičku i potencijalnu energiju uslijed svojeg ukupnog kretanja i položaja
- još jedan dodatni doprinos ukupnoj energiji koju posjeduje tijelo – **interni** (unutarnji) doprinos
- 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



- entalpija – blisko vezana uz koncept topline
- toplina – jedan od mehanizama putem kojeg se entalpija može prenijeti s jednog tijela na drugo
- zagrijavanje tijela – samo povišenje kinetičke energije atoma i molekula od koji se ono sastoji, čime se podiže entalpija tijela kao cjeline



## Termodinamički aspekt energije i ponašanja sustava

- mehanički sustavi koji nas okružuju – prilično evidentno teže evoluciji u smjeru **smanjenja** ukupne **potencijalne** energije
  - potencijalna energija koja se oslobađa na takav način javlja se kao energija u nekom drugom obliku
  - primjer: voda uvijek teče "niz" reljef → potencijalna energija prelazi u kinetičku energiju njezinog kretanja
- termodinamika - podrazumijeva pristup utemeljen na promjeni sadržaja topline → bavi se **prijenosom energije**
- prirodni procesi – kontinuirano pretvaraju energiju iz jednog oblika u drugi
- vrijedi **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

- matematički oblik prvog zakona termodinamike:

$$\Delta E = Q - W$$

*E = unutarnja energija sustava*

*Q, dq = toplinski tok*

*W = rad koji vrši promatrani sustav*

- odnosno

$$dE = dq - dW$$

- ono što je ključno za geološke sustave: može dolaziti do nastanka novih minerala, promjene agregatnih stanja, ali energija (zatvorenog) sustava se nikada ne mijenja

*P = vanjski tlak koji djeluje na promatrani sustav*

*dV = promjena volumena sustava*

- rad se može izraziti i kao:  $dW = P \times dV$

- petrološki primjer važnosti rada:

- parcijalno taljenje plašta i kretanje materijala prema površini Z. → promjena volumena (gustoće) → uzgon → put prema površini - cijelo vrijeme deformacija stijena kroz koje magma prolazi ili u koje intrudira (=izvršeni rad)

- slijedi da prvi zakon termodinamike možemo zapisati na drugi način, koristeći promjenu volumena ovisnu o tlaku, pa on glasi:

$$dE = dq - PdV$$

- dobiven alternativni izraz koji nam vezuje unutarnju energiju s toplinom i količinom rada koji vrši sustav uslijed promjene volumena

- termodinamika omogućava da na vrlo sličan način kako promatramo mehaničke procese vizualiziramo i one kemijske
- 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** sa **potencijalnom** energijom u mehaničkim sustavima → **kemijska reakcija** napreduje u smjeru koji dovodi do **ukupnog smanjenja slobodne energije**
    - tako oslobođena energija pojavljuje se u nekom drugom obliku (baterija: struja, goruće drvo: svjetlost i toplina...)
- 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)*

- parametar Gibbsove energije idealan je za petrologe i geokemičare – zato što varira kao funkcija tlaka, temperature i kemijskog sastava = najbitnije varijable u prirodi

- postizanje ravnoteže u nekom sustavu ovisit će o samom **unutarnjem uređenju** sustava (reakcija) koji promatramo
  - entalpija (H) - bitna karakteristika sustava → toplina
  - entropija (S) - druga bitna karakteristika koja opisuje unutarnje uređenje sustava (tvari)
- razlog važnosti navedenih svojstava sustava: **drugi zakon termodinamike** = 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
- dakle: povišenje entropije = spontani proces, mora se uvesti energija da bi se uveo red
- geološki primjer entropije: spontano trošenje granita
  - minerali s uređenom strukturom (=niskom entropijom) raspadaju se na topive vrste kao što su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  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)

- jedan od matematičkih prikaz entropije (S):

$$dS = dq / dT$$

*dT = promjena temperature*

*dq = toplinski tok*

- entropiju možemo kvantificirati u obliku promjene sadržaja topline u odnosu na promjenu temperature
- primjer:
- entropija i unutarnja uređenost različitih agregatnih stanja vode pri standardnim uvjetima (25°C i 1 atm)
  - entropija tekuće vode = 69.9 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>
  - entropija vodene pare = 188.7 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>
  - *Prema kojem stanju će težiti sustav?*

- iz izraza za Gibbsovu slobodnu energiju proizlazi da je entalpija (H) drugi važan koncept u termodinamici - odnosi se na sadržaj topline u sustavu
- entalpija se može izraziti i preko unutarnje energije i promjene volumena:

$$H = E + PV \text{ odnosno } dH = dE + PdV$$

- češće ćemo ipak (u kontekstu kemijskih reakcija) entalpiju promatrati kao promjenu sadržaja topline između reaktanata i produkata u nekom reverzibilnom procesu:

$$\Delta H = H_P - H_R$$

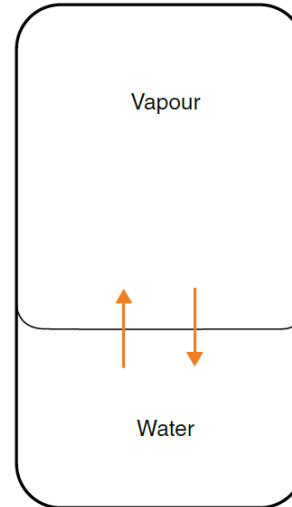
- $\Delta H$  - važan parametar u geokemiji jer odražava koliko je energije utrošeno ili oslobođeno prilikom reakcija (endotermna vs. egzotermna reakcija)



- veza entropije, entalpije i slobodne energije
- promotrimo vrlo **jednostavan** sustav - **tekuću vodu i vodenu paru** koje mogu istovremeno postojati u ravnotežnom odnosu

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

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



- ravnoteža znači:  $G_{\text{pl.}} = G_{\text{tek.}}$
- 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 → uvjet koji mora biti zadovoljen da bi obje faze bile u ravnoteži

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

$$H = G + TS$$

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

## *Digresija: Ukratko o mjernim jedinicama*

- 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*
- podaci o entalpiji i entropiji – daju se u sklopu **tablica termodinamičkih podataka** koje se dobivaju **eksperimentalno** → "gotovi" podaci koji se koriste u proračunima
- jedinice u kojima se izražavaju entropija i entalpija u takvim tablicama – uvijek se odnose na količinu **jednog mola** (SI kratica – mol) promatrane tvari
  - dakle, govori se o **molarnim entalpijama i entropijama, te molarnoj slobodnoj energiji** → jedinice: G i molarna entalpija =  $\text{J mol}^{-1}$ , 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 ( $-273.15^{\circ}\text{C}$ ), a ne na ledištu vode ( $0^{\circ}\text{C}$ )
- 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 <sup>+3</sup>   | aq    | aluminum ion            | -531.4     | -321.7      | -485.3     | Dean (1979)    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | s     | γ-corundum              | -1656.9    | 59.8        | -1562.7    | Dean (1979)    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | s     | α-corundum              | -1675.3    | 50.9        | -1582.0    | Dean (1979)    |
| Al(OH) <sub>3</sub>  | 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 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | s     | halloysite              | -4079.8    | 203.3       | -3759.3    | Dean (1979)    |
| Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | s     | kaolinite               | -4098.6    | 202.9       | -3778.2    | Dean (1979)    |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                  | s     | aluminum sulfate        | -3435.1    | 239.3       | -3506.6    | Dean (1979)    |
| H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>                    | aq    | dihydrogen arsenate ion | -909.6     | 117.2       | -753.3     | Dean (1979)    |
| HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>                                  | aq    | hydrogen arsenate ion   | -906.3     | -1.7        | -714.7     | Dean (1979)    |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | s     | arsenolite              | -657.0     | 107.4       | -576.0     | Dean (1979)    |
| AsS  | s     | realgar                 | -71.3      | 63.5        | -70.3      | Dean (1979)    |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                                   | s     | orpiment                | -169.0     | 163.6       | -168.4     | Dean (1979)    |
| FeAsS  | s     | arsenopyrite            | -41.8      | 121.3       | -50.2      | Dean (1979)    |
| Ba <sup>+2</sup>   | aq    | barium ion              | -537.6     | 9.6         | -560.7     | Dean (1979)    |
| BaCO <sub>3</sub>  | s     | witherite               | -1216.3    | 112.1       | -1137.6    | Dean (1979)    |
| BaSO <sub>4</sub>  | 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](http://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,  $\Delta G$** 
  - 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:

$$\Delta G = (H_p - TS_p) - (H_R - TS_R) = (H_p - H_R) - T(S_p - S_R) = \Delta H - T\Delta S$$

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

- $\Delta H$  - uložena toplina po molu tvari koja je potrebna za odvijanje reakcije u smjeru od reaktanata prema produktima = toplina odnosno entalpija reakcije
- značaj različitih vrijednosti  $\Delta H$  za napredujuću reakciju:
  - negativan  $\Delta H$  = reakcija je egzotermna (oslobađa toplinu)
  - pozitivan  $\Delta H$  = reakcija je endotermna (zahtjeva dodatak topline, apsorbira toplinu)
- $\Delta S$  - 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  $\Delta G$  koja omogućava **predviđanje smjera odvijanja reakcije** u proučavanim P-T-X uvjetima
  - negativan  $\Delta G$  = stabilniji su produkti
  - pozitivan  $\Delta G$  = stabilniji su reaktanti
- reakcija će napredovati prema  $\Delta G = 0$  stanju → **ravnoteža!**

- *Kako odrediti hoće li se neka reakcija odvijati spontano?*
- određuje se entalpija reakcije:  $\Delta H^0_R$
- odgovara sumi entalpija nastanka ( $\Delta H^0_f$ ) 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  $\Delta H$ !

- *Kako odrediti stabilnost nekog sustava?*
- određuje se Gibbsova slobodna energija reakcije:  $\Delta G^0_R$
- odgovara sumi slobodnih energija nastanka ( $\Delta G^0_f$ ) 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  $\Delta G$ !