

# **7-Hydrogeologie II**

## **Thermodynamik und Kinetik**

### **SS 2009**

Prof. Dr. Georg Wieber



# Umwandlung von Energie

Bei chemischen und physikalisch-chemischen Reaktionen wird Energie in mechanischer Form (Licht, Wärme, Elektrizität) aufgenommen und in chemische Form umgesetzt und gespeichert oder in einer der genannten Formen wieder abgegeben.



# Hauptsätze der Thermodynamik

1. es gibt mehrere Energieformen – die Energie bleibt aber bei allen Prozessen erhalten,
2. mit Wärmeumsatz verbundene Reaktionen verlaufen immer von einem höheren zu einem niedrigeren Energie-Niveau und sind nicht vollkommen reversibel (Entropie: irreversibel),
3. beim absoluten Nullpunkt ist die Entropie gleich Null.



# Gibb'sche Freie Energie

lässt sich aus der Enthalpie  $H$  (Wärmefluss unter isobaren Bedingungen) und der Entropie ableiten:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T * \Delta S$$

Die Werte für  $\Delta G_f^{\circ}$ ,  $\Delta H_f^{\circ}$  und  $S^{\circ}$  sind in entsprechenden Werken tabelliert. Damit lässt sich die Freie Gibb'sche Energie für Reaktionen berechnen!

$\Delta G^{\circ}$ : Änderung der Gibb'schen Freien Energie unter Standardbedingungen, wenn die Aktivitäten der Reaktionspartner jeweils 1 Mol/kg bzw. bei Gasen die Fugazitäten 1 atm betragen.



- **G:** molare Freie Enthalpie (Gibb'sche Enthalpie): für eine Reaktion frei verfügbares Energiepotenzial (reaktionstreibende Kraft J/mol),
- **H:** molare Enthalpie: der gesamte innere Energie-Inhalt eines Stoffes zuzüglich des Energieproduktes aus Druck und Volumen (J/mol),
- **S:** molare Entropie: nicht in Reaktionsenergie umsetzbarer Energieanteil desselben Stoffes  $\{J/(J \cdot K)\}$ ,
- **T:** absolute Temperatur



# Gleichgewichtskonstanten



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta G^\circ$  : Standard freie Gibbs Energie (Reaktionsenthalpie)

$$\Delta G^\circ = \Delta G \quad \text{wenn } Q = 1$$

R: molare Gaskonstante [0,0083144 kJ/(mol\*K)]

Q: Reaktionsquotienten



# Gleichgewicht: $\Delta G=0$

$$K \equiv Q_{eq} = \left( \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \right)_{eq}$$

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

*und*

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$




# Sättigungsverhältnisse

$$K \equiv Q_{eq} = \left( \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \right)_{eq}$$

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

und

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$



Durch Vergleich der effektiven Zusammensetzung (Q) mit der Gleichgewichtszusammensetzung sind Aussagen möglich, ob das System im Gleichgewicht ist ( $\Delta G=0$ ), Reaktionen spontan ( $\Delta G<0$ ) ist oder nicht abläuft ( $\Delta G>0$ ).



$$\Delta G^\circ$$

- Ergibt sich aus der Summe der freien Bildungsenthalpien der Produkte minus der Summe der freien Bildungsenthalpien der Edukte:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \sum_i V_i G_{f \text{ Produkte}}^0 - \sum_i V_i G_{f \text{ Edukte}}^0 \\ &= \sum_i V_i \mu_i^0 \text{ Produkte} - \sum_i V_i \mu_i^0 \text{ Edukte}\end{aligned}$$

$v_i$ : stöchiometrischen Koeffizienten



Spezies	Bildung aus den Elementen		Entropie	
	$G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\bar{S}^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Referenz <sup>c</sup>
<i>H (Wasserstoff)</i>				
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130.6	NBS
H <sub>2</sub> (aq)	17.57	-4.18	57.7	NBS
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0	NBS
H <sub>2</sub> O(ℓ)	-237.18	-285.83	69.91	NBS
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	-134.1	-191.17	143.9	NBS
HO <sub>2</sub> •(aq)	-67.4	-160.33	23.8	NBS
<i>Hg (Quecksilber)</i>				
Hg(ℓ)	0	0	76.0	NBS
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq)	153.6	172.4	84.5	NBS
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq)	164.4	171.0	-32.2	NBS
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Calomel)	-210.8	265.2	192.4	NBS
HgO(rot)	-58.5	-90.8	70.3	NBS
HgS (Metacinnabar)	-43.3	-46.7	96.2	NBS
HgI <sub>2</sub> (rot)	-101.7	-105.4	180	NBS
HgCl <sup>+</sup> (aq)	-5.44	-18.8	75.3	NBS
HgCl <sub>2</sub> (aq)	-173.2	-216.3	155	NBS
HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-309.2	-388.7	209	NBS
HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-446.8	-554.0	293	NBS
HgOH <sup>+</sup> (aq)	-52.3	-84.5	71	NBS
Hg(OH) <sub>2</sub> (aq)	-274.9	-355.2	142	NBS
HgO <sub>2</sub> •(aq)	-190.3			NBS
<i>I (Iod)</i>				
I <sub>2</sub> (Kristall)	0	0	116	NBS
I <sub>2</sub> (aq)	16.4	22.6	137	NBS
I <sup>-</sup> (aq)	-51.59	-55.19	111	NBS
I <sub>3</sub> (aq)	-51.5	-51.5	239	NBS
HIO(aq)	-99.2	-138	95.4	NBS
IO <sup>-</sup> (aq)	-38.5	-107.5	-5.4	NBS
HIO <sub>3</sub> (aq)	-132.6	-211.3	167	NBS
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-128.0	-221.3	118	NBS
<i>Mg (Magnesium)</i>				
Mg (Metall)	0	0	32.7	R
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-454.8	-466.8	-138	R
MgOH <sup>+</sup> (aq)	-626.8			S
Mg(OH) <sub>2</sub> (aq)	-769.4	-926.8	-149	NBS

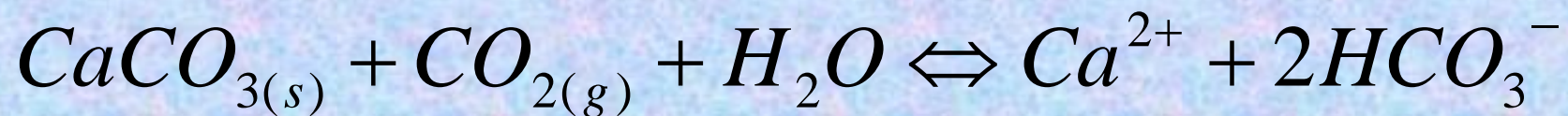
# Thermodynamische Daten aus Sigg & Stumm, 1994



# Definitionen:

Gleichgewichtskonstanten (K) und Reaktionsquotienten (Q):

- gelöste Bestandteile mit ihren Aktivitäten oder Konzentrationen (meist: mol/l oder mol/kg),
- reine feste Phasen und Lösemittel mit den Aktivitäten = 1,
- Gaskomponenten mit ihrem Partialdruck.

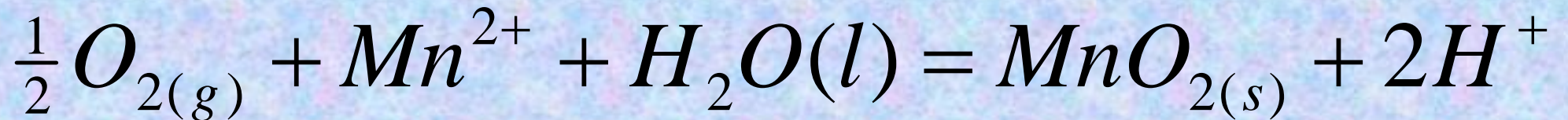


$$Q = \frac{\{Ca^{2+}\} \{HCO_3^-\}}{p_{CO_2} \{CaCO_3\} \{H_2O\}}$$



# Berechnen Sie:

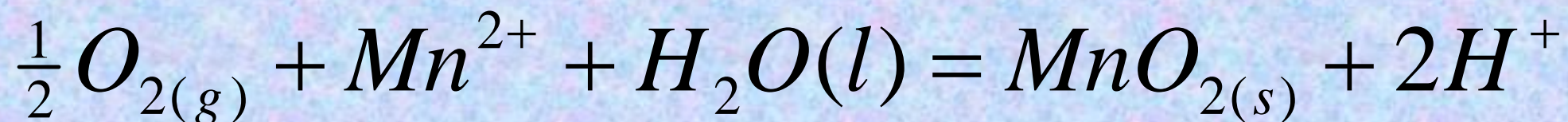
- die Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die folgende Reaktion:



Welche Daten benötigen Sie?



# Rechenbeispiel



Aus der Tabelle:  $G_f^\circ$ :

$H^+$ : 0

$MnO_2(s)$ : -465,1

$H_2O(l)$ : -237,18

$Mn^{2+}$ : -228,0

$O_2(g)$ : 0



# Rechenbeispiel

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \sum_i V_i G_{f \text{ Produkte}}^0 - \sum_i V_i G_{f \text{ Edukte}}^0 \\ &= \sum_i V_i \mu_i^0 \text{ Produkte} - \sum_i V_i \mu_i^0 \text{ Edukte}\end{aligned}$$

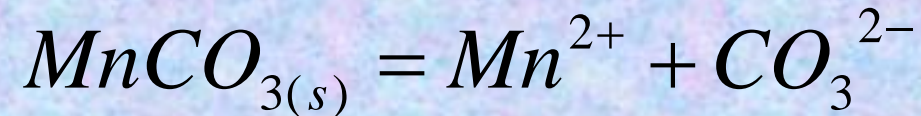
$$\Delta G^\circ = -465,1 - [(-237,18) + (-228,0)] = +0,08 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$-\log K = \Delta G^\circ / 2,3RT = -0,08 / 5,7066 = 0,01 \quad K=1,024$$



# Aufgabe:

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante (LP) von Rhodochroisit bei Normalbedingungen!



$G_f^\circ$ -Werte aus Tabelle:

$MnCO_3$  : -816,0 kJ/mol

$Mn^{2+}$  : -228,9 kJ/mol

$CO_3^{2-}$  : -527,9 kJ/mol

$$\Delta G^\circ = -228,0 + (-527,9) - (-816,0) = 60,1 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$-\log K_{s0} = \Delta G^\circ / 2,3RT$$

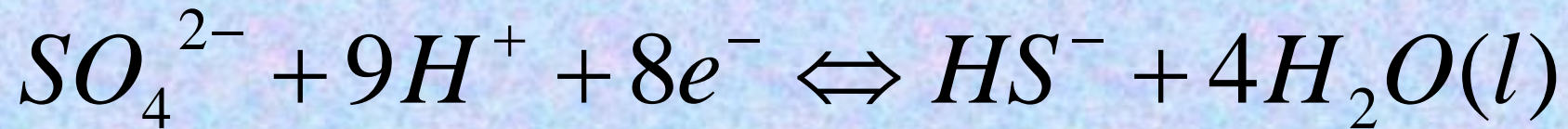
$$\log K_{s0} = -10,53$$

$$K_{s0} = 3 * 10^{-11}$$



# Rechenbeispiel

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (25°C):

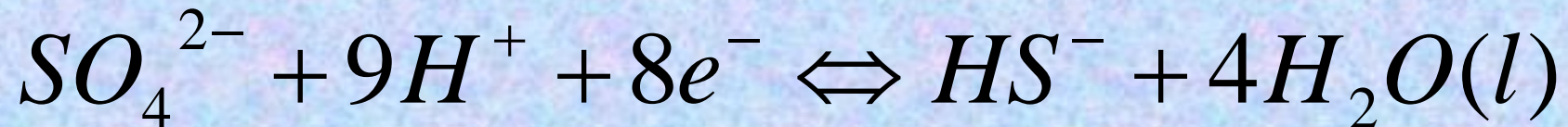


Welche Daten benötigen Sie?



# Rechenbeispiel

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (25°C):



Folgende  $G_f^\circ$ -Werte in kJ mol<sup>-1</sup>

$SO_4^{2-}$ : -742,0

$HS^-$ : 12,6

$H_2O$  (l): -237,2

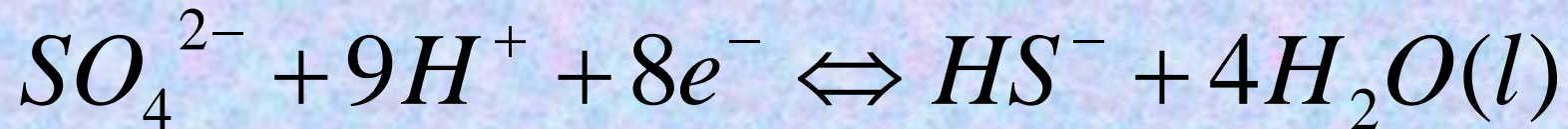
$H^+$ : 0

$e^-$ : 0



# Rechenbeispiel

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (25°C):



folgende  $G_f^\circ$ -Werte in kJ mol<sup>-1</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: -742,0

HS<sup>-</sup>: 12,6

H<sub>2</sub>O (l): -237,2

H<sup>+</sup>: 0

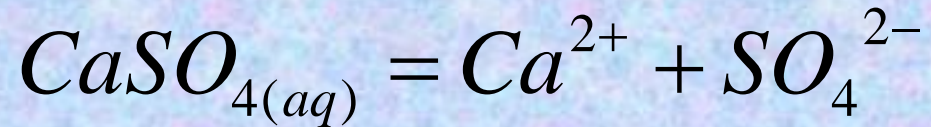
e<sup>-</sup>: 0

$$\Delta G^\circ = 4(-237,2) + 12,6 - (-742,0) = -194,2 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$K = \frac{\{HS^-\}}{\{SO_4^{2-}\}\{H^+\}^9\{e^-\}^8} = 10^{34}$$




# Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für $\text{CaSO}_4^\circ(\text{aq})$ Anhydrit



$$\log k_{eq, \text{CaSO}_4} = \frac{[(-132,3) + (-177,97) - (312,84)]}{1,364}$$

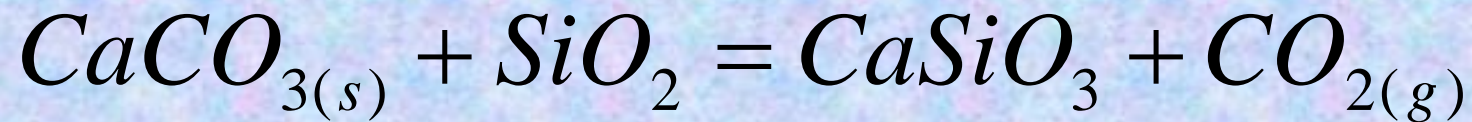
$$= 1,884$$

$$k_{eq, \text{CaSO}_4} = 76,6$$

$$\log k_{eq} = \frac{\Delta G^\circ}{-1,364}$$




# Beispiel: Berechnung Freie Gibb'sche Energie



$$\Delta G^\circ = \Delta H_f^\circ \text{Wollastonit} + \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 - \Delta H_f^\circ \text{Calcit} - \Delta H_f^\circ \text{Quarz} \\ - T * (S^\circ \text{Wollastonit} + S^\circ \text{CO}_2 - S^\circ \text{Calcit} - S^\circ \text{Quarz})$$



# Ergebnis

$$\Delta G^{\circ} = -390760 - 94051 + 288460 + 217720 \\ - 298,15 * (19,58 + 51,06 - 22,2 - 10) = +9908 \text{ _cal}$$

Der positive Wert (Ergebnis) zeigt an, dass Freie Gibb`sche Energie benötigt wird, damit der Prozess ablaufen kann!

Negative Werte: Energiegewinn und damit freiwilliges Ablaufen der Reaktion.

Bei Korrektur der Temperatur auf 650° C wird  $\Delta G$  negativ und die Reaktion würde entsprechend ablaufen (Wollastonit-Bildung möglich).



# Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten auf andere Temperaturen

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$\Delta H^\circ$ : Veränderung der Standard Enthalpie

T: absolute Temperatur

R: 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

Bei Temperatur<sup>un</sup>abhängigkeit von  $\Delta H^\circ$ , was im Temperaturbereich von 5-35°C häufig der Fall ist:

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



# Druckabhängigkeit

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_P = - \frac{\Delta V^\circ}{RT} \quad \text{mit: } V^\circ: \text{ partielle molale Volumen [cm}^3\text{/mol] unter Standardbedingungen}$$

Falls  $\Delta V^\circ$  unabhängig vom Druck:

$$\ln \frac{K_p}{K_1} = - \frac{\Delta V^\circ (P - 1)}{RT}$$

wobei:

$K_1$  die Gleichgewichtskonstante bei  $P=1$  atm ist.

$\Delta V^\circ$  für Cc:  $-58,3 \text{ cm}^3\text{/mol}$

bei 1000 atm:  $K_p / K_1 = 8,1$



# Kinetik

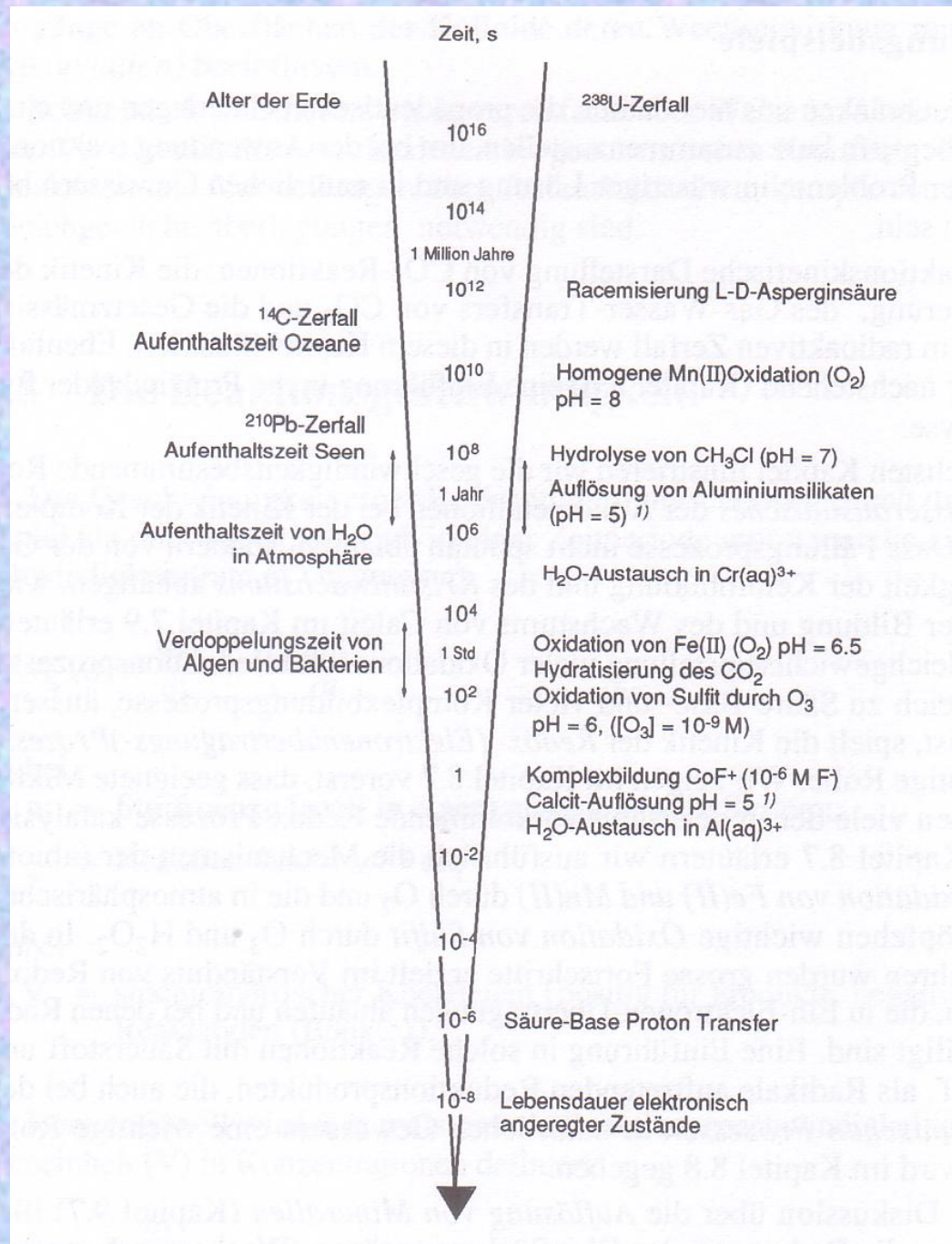
Die Thermodynamik beschäftigt sich nicht mit zeitlichen Komponente zur Einstellung eines Gleichgewichts:

 Kinetik

- wie groß ist die Geschwindigkeit einer Reaktion?
- wie kann die Geschwindigkeit beeinflusst werden?
- was ist der Reaktionsweg und Mechanismus?



# Zeitskalen geologischer Prozesse





# Reaktionsgeschwindigkeit

Umsatzgeschwindigkeit (rate of conversion): Anzahl der Moleküle oder Ionen, die in einer Zeiteinheit umgesetzt werden.

$$v_{\xi}(t) = \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt}$$

$n_i$  : Stoffmenge (mol) in einem geschlossenen System

$\xi$  : Reaktionsverlauf =  $\nu^{-1} * dn_i$

$\nu$  : Stöchiometrischer Koeffizient (+ : Produkte; - : Edukte)



# Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumen (V) in Konzentration

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

mit:

$c_i$ : Konzentration

$n_i$ : Stoffmenge (mol)

$V$ : Volumen

$$v_c(t) = \frac{v_i^\xi}{V}(t) = v_i^{-1} \frac{dc_i}{dt}$$



# Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In einer allgemeinen Reaktionsgleichung



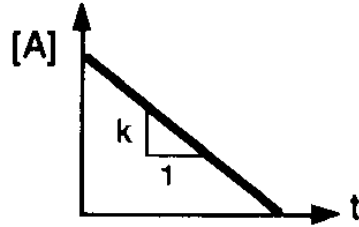
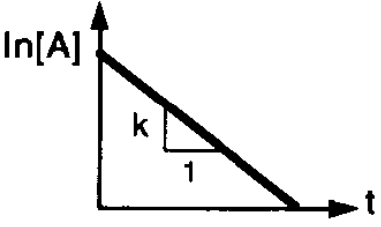
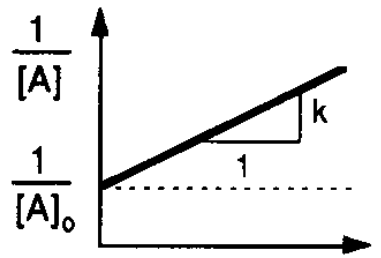
kann die Reaktionsgeschwindigkeit umgeschrieben werden

$$v_c(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k([A]^\alpha * [B]^\beta * \dots)$$

mit:  $k$  (Geschwindigkeitskonstante)  $[\text{conc}^{1-n} \text{Zeit}^{-1}]$   
 $n = \alpha + \beta + \gamma = \text{Reaktionsordnung}$

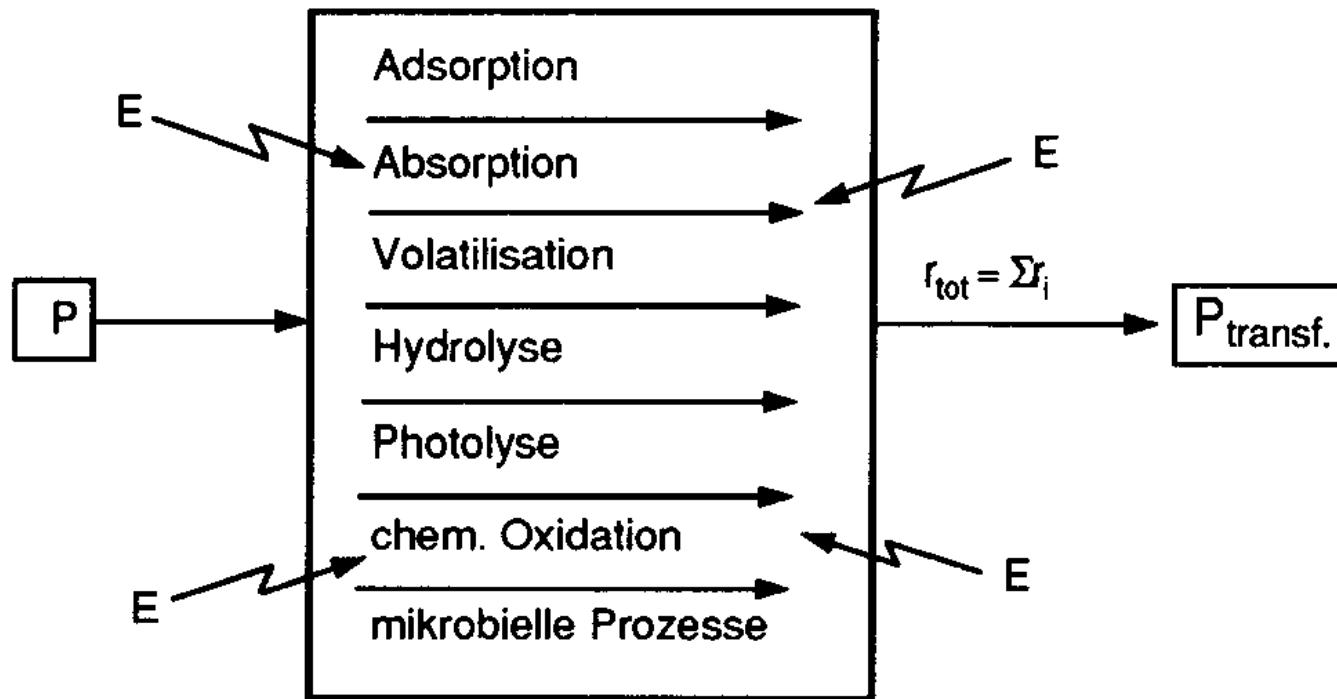


# Einfachste Zeitgesetze

Ordnung	Differentialgleichung integriertes Zeitgesetz	Halbwertszeit $t_{1/2}$	Graphik
Nullte	$-d[A]/dt = k$ $[A] = [A]_0 - kt$ $k[Mt^{-1}]$	$[A]_0/2k$	
Erste	$-d[A]/dt = k[A]$ $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$ $k[t^{-1}]$	$\ln 2/k$ $= 0.693/k$	
Zweite	$-d[A]/dt = k[A]^2$ $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ $k[M^{-1}t^{-1}]$	$\frac{1}{k[A]_0}$	



# Umwandlung von Substanzen (P)





# Umwandlung von Substanzen (P)

$$\sum r_i = -\frac{d[P]}{dt} = \sum (k_{i,p} * [P] * E)$$

mit:

r: Geschwindigkeit der Reaktion

P: eingetragene Stoffe

[P]: Stoffkonzentration

E: stoffrelevanter Umweltfaktor

$k_{i,p}$ : prozessrelevante Geschwindigkeitskonstante

i: prozessrelevante Geschwindigkeitskonstante



# Reaktionstypen

- Elementarreaktionen
- Konsekutive reversible Reaktionen
- Konsekutive irreversible Reaktionen
- Steady-State Annahme