

Aqua vita est !

Studiengang: Umweltingenieurwesen M.Sc.

Modul

Wasseraufbereitungstechnologien

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Grundlagen:

Hydrochemie der Wasserversorgung aus dem Bachelorstudium

wünschenswert: eigener Laptop in der Vorlesung

- aktuell auf Virenfreiheit geprüft
- Datenaustausch durch Stick
- Microzoff Excel und Word (XP)
- PhreeqC

http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/



Aqua vita est !

Studiengang: Umweltingenieurwesen M.Sc.

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Schwerpunkte:

Bedeutung und Bewertung von Wasserinhaltsstoffen

Konzentrationsbereiche, gelöst-partikulär, anorganisch, organisch, Grenzwerte (spez. für Trinkwasser), Aufbereitungsziele

Thermodynamische und Reaktionstechnische Grundlagen hydrochemischer Berechnungen

chemische Gleichgewichte, Massenwirkungsgesetz, Reaktionsstöchiometrie, Reaktionstechnische Beschreibung von Filtern, Verweilzeit, Massstabsübertragung über Reaktormodelle, software PhreeqC

Anwendung hydrochemischer Berechnungen auf Phasengleichgewichte

Gasaustausch, Sorptionsgleichgewichte, Lösungs/Fällungsgleichgewichte, Stoffübergang, Membranprozesse

Prozesssimulation

Chemikaliendosierung (darunter Neutralisation), Enteisungs- und Adsorptionsfilter, Untergrundbehandlungen



Inhalt der Veranstaltungsreihe

1. Einführung Grundlagen der Hydrochemie
2. Einführung in die Geochemische Modellierung mit PhreeqC
3. Phasengleichgewichte (Mineralphasen, Säure-Base, Gasphasen)
4. Redox- und Sorptionsprozesse in der Wasseraufbereitung
5. Organische Stoffe
6. Reaktoren und Filter
7. Reaktionen in Filtern und durchströmten Porensystemen

Inhalt für heute

Einführung

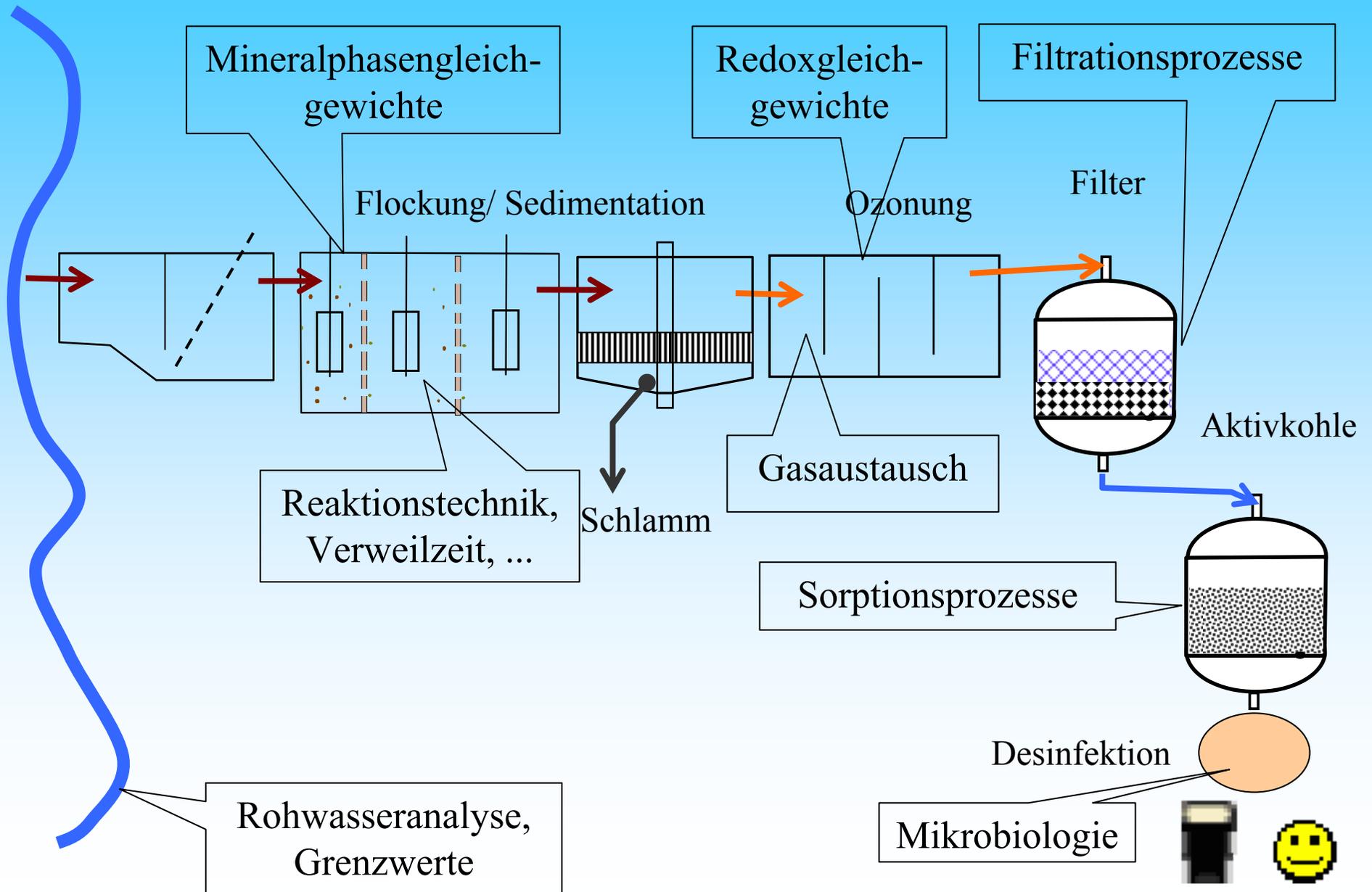
Grundlagen der Hydrochemie

- Von der molekularen Ebene zu makroskopischen Dimensionen
- Skalensprünge
- Molbegriff, Konzentrationen
- Zustandsgrößen
- 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik
- Chemische Reaktion, Gleichgewicht

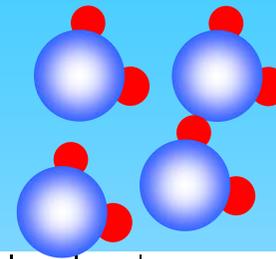
Einführung

Technologie, Wasserinhaltsstoffe, Verfahrensfestlegung

Verweis/Rückholen auf das im Bachelorstudium erworbene Wissen



Wasser und Inhaltsstoffe

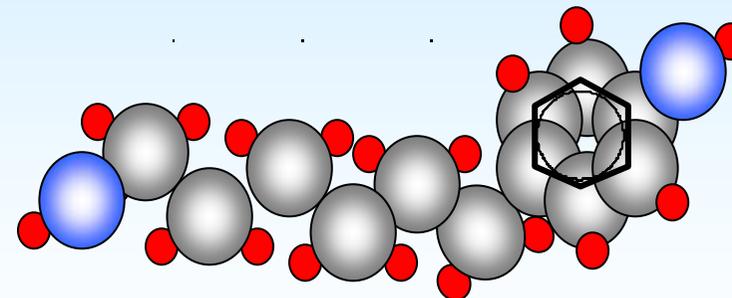
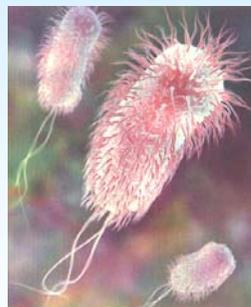


anorganisch

organisch

mikrobiologisch

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
6	Cs	Ba	La ¹	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac ²	Ku	Ha	Rf	Ns	Hs	Mt									



Anforderungen an die Reinwasserbeschaffenheit, Grenzwerte

Grundlagen der Hydrochemie

(Thermodynamik, Physikalische Chemie)

Thermodynamische Systeme

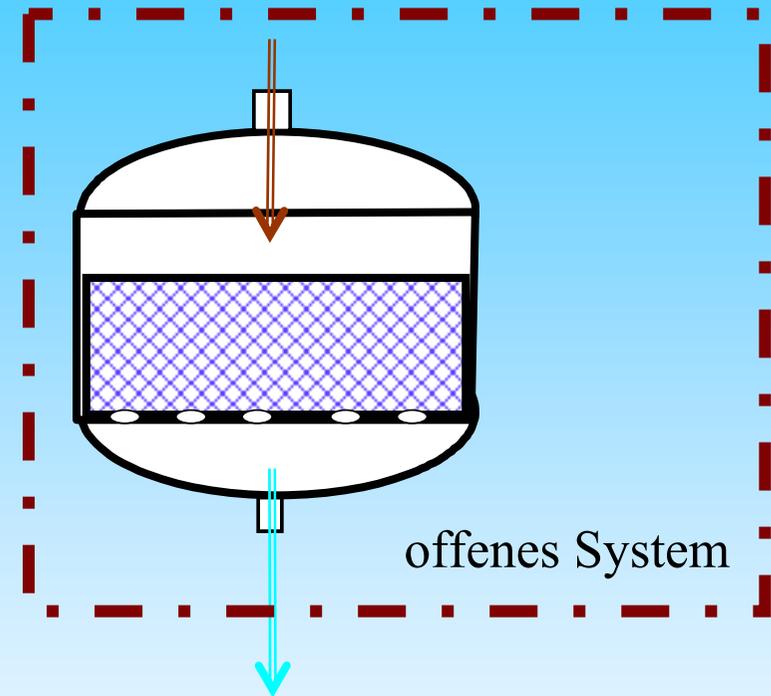
In der Thermodynamik werden folgende Systeme nach ihrer Wechselwirkung mit ihrer Umgebung unterschieden:

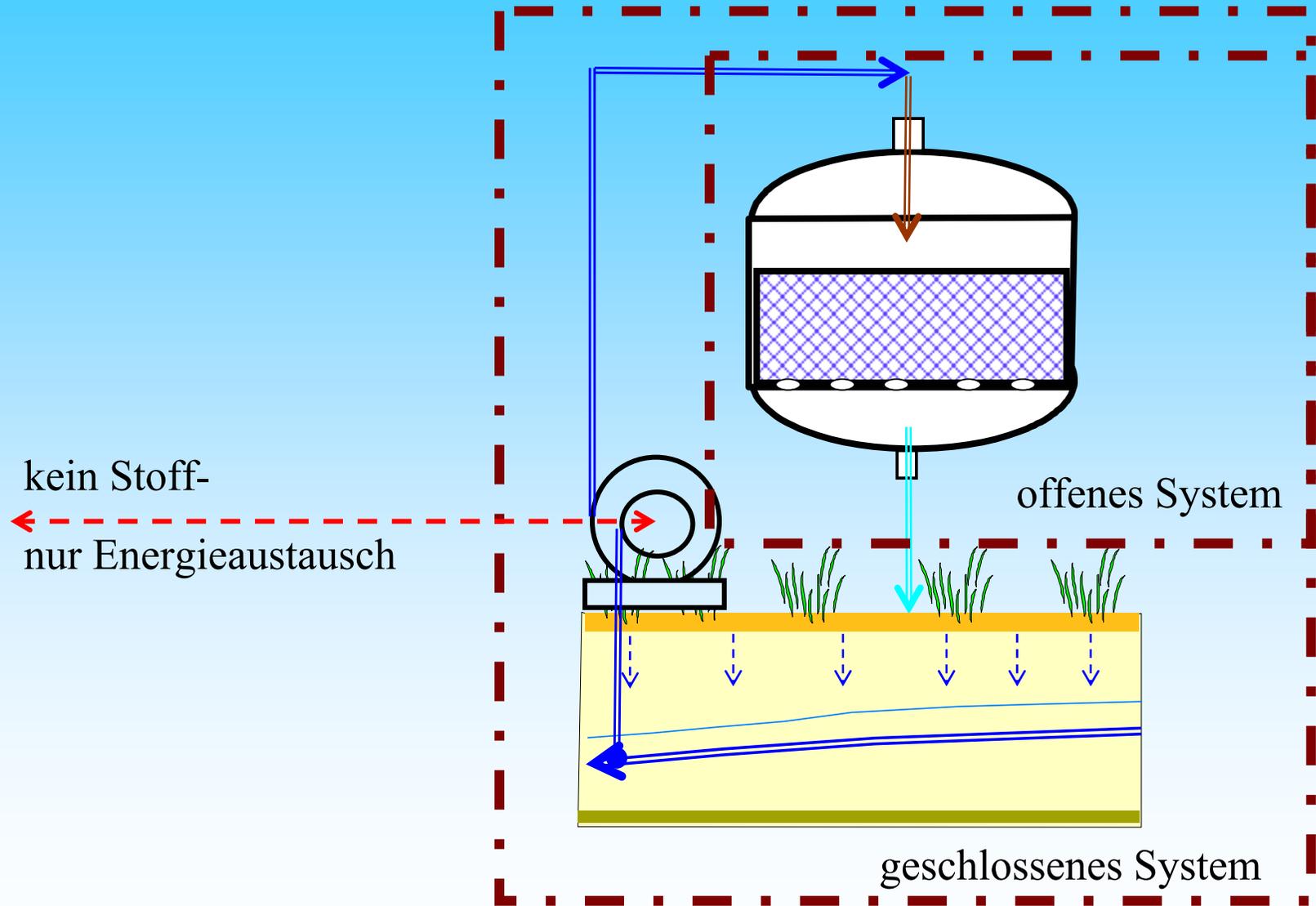
• abgeschlossenes System: kein Stoff- und Energieaustausch

• geschlossenes System: nur Energieaustausch

• offenes System: Stoff- und Energieaustausch

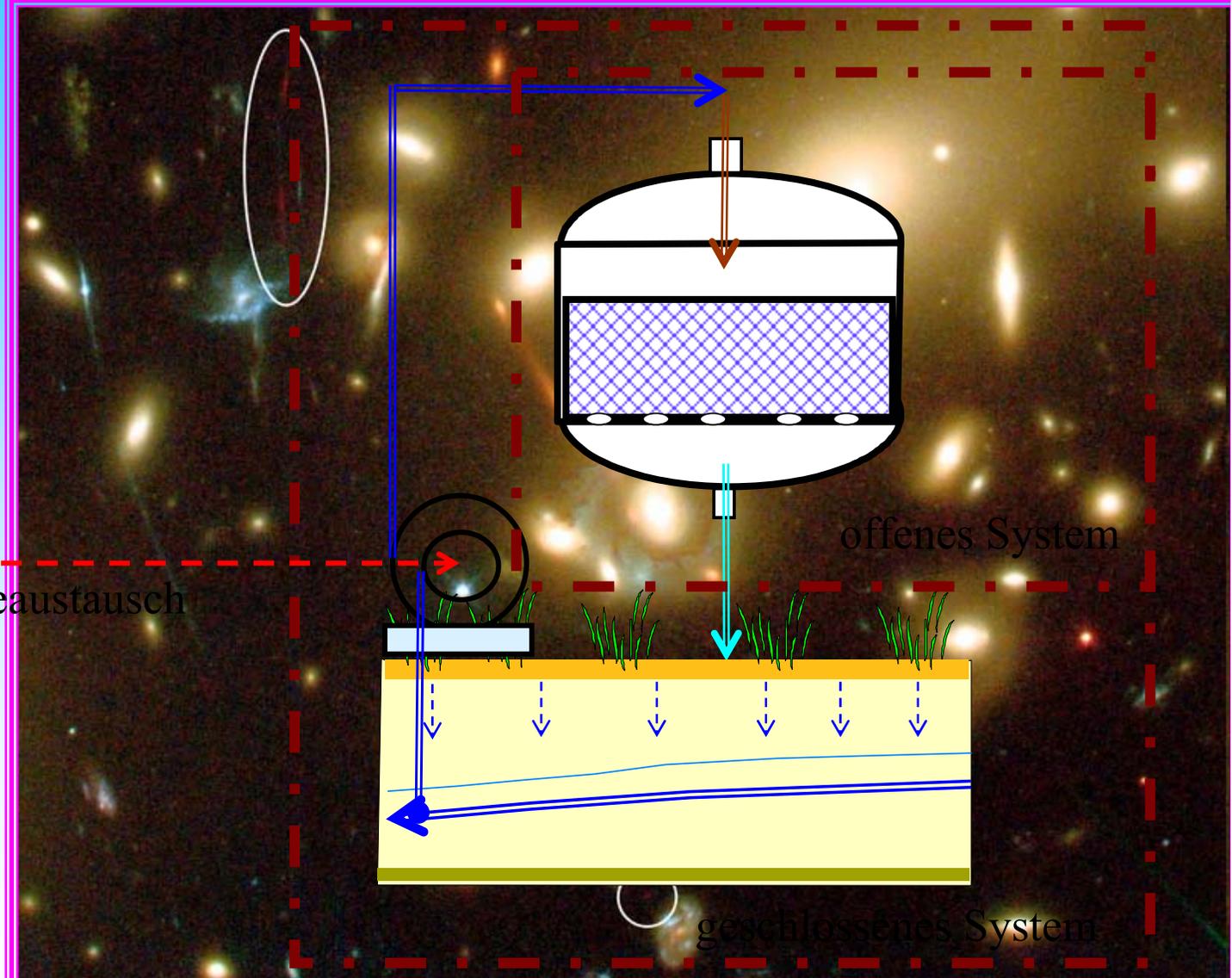
Wasserbehandlungsprozesse laufen in offenen Systemen ab.





kein Stoff-
nur Energieaustausch
abgeschlossenes
System:

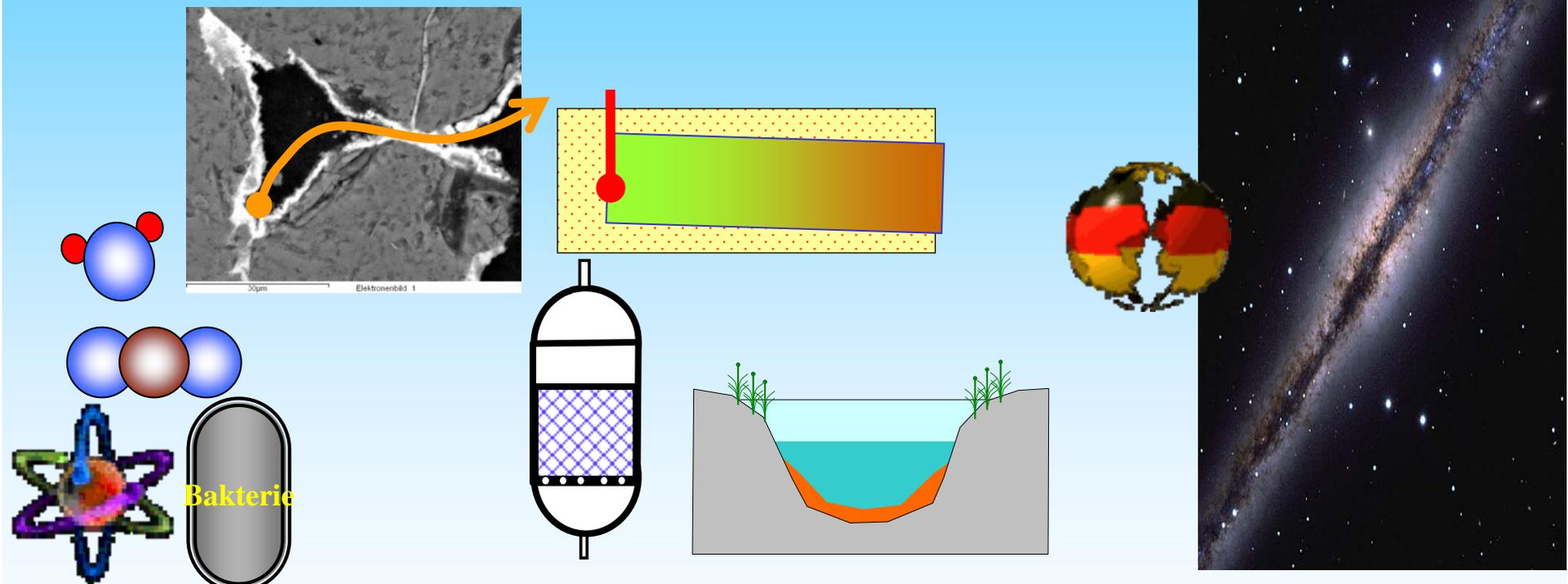
kein Stoff-
kein
Energie-
austausch



Wenn man den zu betrachtenden Prozess und dessen Umgebung in ein System packt, lassen sie sich wie in einem abgeschlossenen System betrachten.

ganz platt gesagt:

Kernkräfte-elektromagnetisch-Diffusion-Konvektion-Gravitation



1 nm

1 μm

1 mm

1 m

1 km

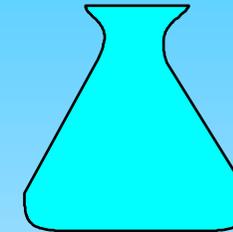
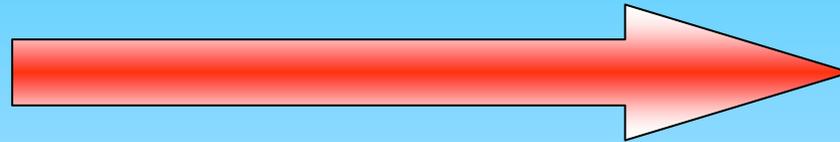
10^{11}km

1 Lichtjahr

Von der molekularen Ebene zu makroskopischen Dimensionen



molekulare Ebene



makroskopische Ebene

Name	Symbol	Wert	Einheit	Name	Symbol	Wert	Einheit
Stoffmenge			l	Avogadro	N_A	$6,02 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Teilchenmasse			g	Molmasse	M		g/mol
Teilchenvolumen			nm^3	Molvolumen	V	22,414	L/mol
Elektronenladung	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$	As	Faraday	F	96485	As/mol
Boltzmann const	k_B	$1,38 \cdot 10^{-23}$	J/K	Gasconst	R	8,314	J/(K·mol)



6,9 Mrd. Menschen = $6,9 \cdot 10^9$ Menschen

$$n_{\text{Menschen}} = \frac{6,9 \cdot 10^9}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} \approx 1,15 \cdot 10^{-14} \text{ mol}$$

ideales Gas
0 °C, 1 atm

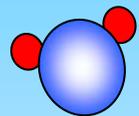
Molbegriff - Stoffmenge

$6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen = 1 Mol

Avogadrokonstante: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

auch

Loschmidt-Zahl genannt



Wasser, wieviel wiegt ein Molekül?

1 mol Wasser = 18g

$$m(\text{Wassermolekül}) = \frac{M}{N_A} = \frac{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$

$$m(\text{Wassermolekül}) \approx 30 \text{ yg}$$

Welchen Platz braucht ein Wassermolekül?

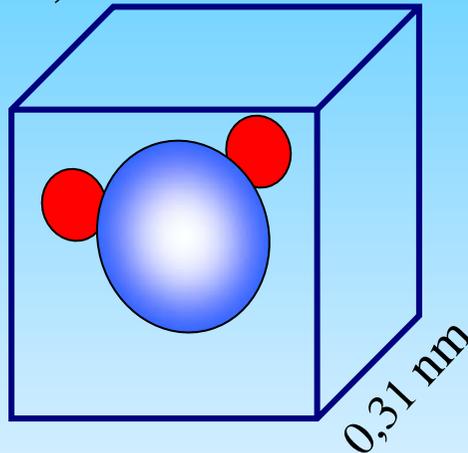
$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 18 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$$

$$V(\text{Wassermolekül}) = \frac{18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} \approx 0,03 \text{ yL}$$

Vorsilbe	Vorsatz	-log n
Milli	m	3
Mikro	μ	6
Nano	n	9
Pico	p	12
Femto	f	15
Atto	a	18
Zepto	z	21
Yokto	y	24

Molbegriff - Stoffmenge

$6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen = 1 Mol



Welchen Platz braucht ein Wassermolekül?

$$V(\text{Wassermolekül}) = 3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 0,03 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 = 0,03 \text{ nm}^3$$

Avogadrokonstante: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

auch

Loschmidt-Zahl genannt

1 mol Wasser = 18g

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$

Vorsilbe	Vorsatz	-log n
Milli	m	3
Mikro	μ	6
Nano	n	9
Pico	p	12
Femto	f	15
Atto	a	18
Zepto	z	21
Yokto	y	24

Molbegriff - Konzentrationen

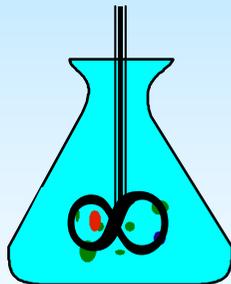
Mit der Konzentration wird der Gehalt eines Stoffes in einem anderen Stoff oder Medium angegeben.

Der enthaltene Stoff wird dabei fallweise auf die Masse, das Volumen, die Stoffmenge oder ... bezogen. Der jeweilige Bezug ist meist aus den Maßeinheiten zu erkennen.



Masse in Masse Lösung/Medium

$$1 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 0,1\%$$



Masse in Volumen Lösung

$$1 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Volumen in Volumen Lösung

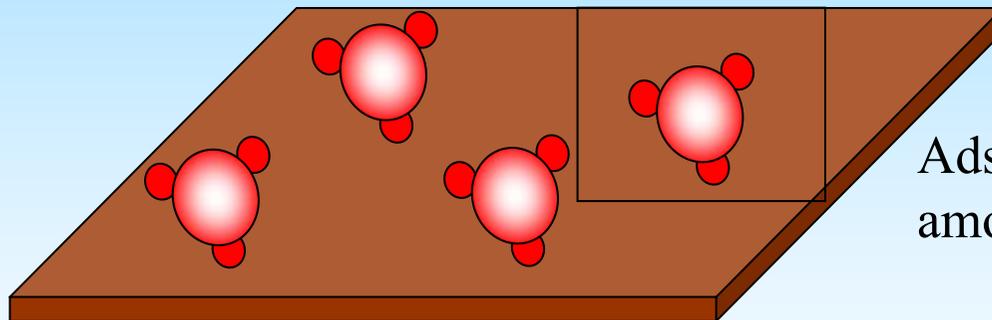
$$1 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = 1\text{‰}$$

Molbegriff - Oberflächenkonzentrationen

Spezifische Oberfläche = $300 \text{ m}^2/\text{g}$

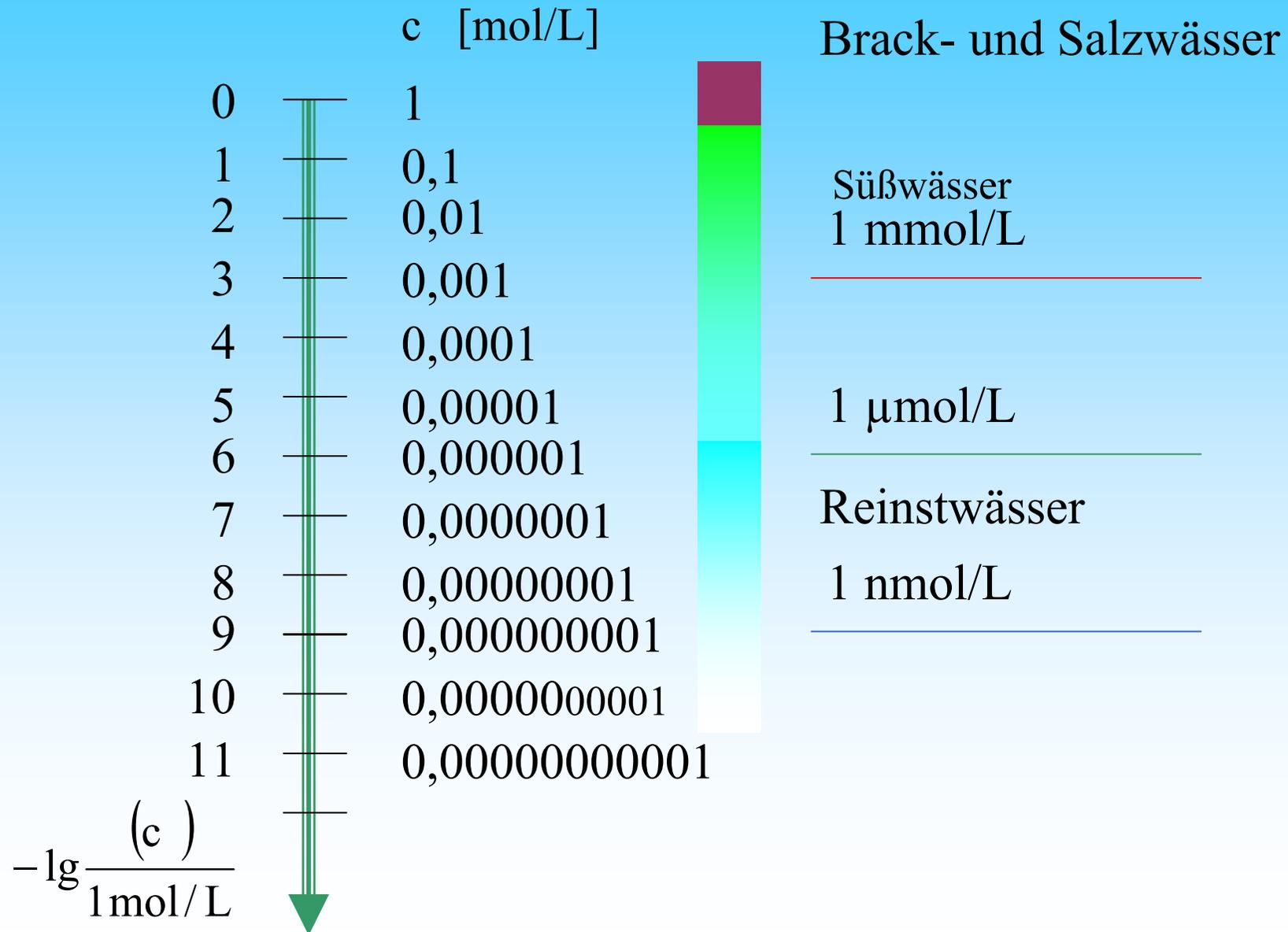
Spezifische Maximalbeladung = $1,1 \text{ mmol/g}$

$2,2 \text{ nm}^{-2}$



Adsorptionsfläche in
amorphem Eisenhydroxid

$$\text{Platzbedarf} = \frac{300 \text{ m}^2 / \text{g}}{1,1 \text{ mmol} / \text{g}} = \frac{300 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2}{1,1 \cdot 0,001 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



Ergebnisse der Analysen des ungarischen Rotschlammes aus Kolontar im Auftrag von Greenpeace

Parameter	Einheit (mg/kg Trockenmasse)
Arsen (As)	110
Chrom (Cr) gesamt	660
Quecksilber (Hg)	1,3

GREENPEACE



Tabelle 2: Analysen Rotschlamm aus Produktionsberichten von 1976 bis 1989

Messkomponenten	Einheit	Schwankungsbereich
Al ₂ O ₃	%	23,0 - 30,0
SiO ₂	%	12,5 - 15,0
Fe ₂ O ₃	%	26,6 - 35,0
TiO ₂	%	3,5 - 5,0
CaO	%	1,0 - 1,8
MgO	%	0,6 - 1,0
Na ₂ O(lösl.)	%	0,2 - 0,8
As ₂ O ₃	%	0,02
V ₂ O ₅	%	0,08 - 0,14
P ₂ O ₅	%	0,2 - 0,5
Na ₂ O (ges.)	%	6,9 - 10,5

Bewertung der Analysen:

Angabe in [g/kg]

Angabe in [Mol-%]

Angabe bezüglich Wasserphase [mol/L]

Vergleiche

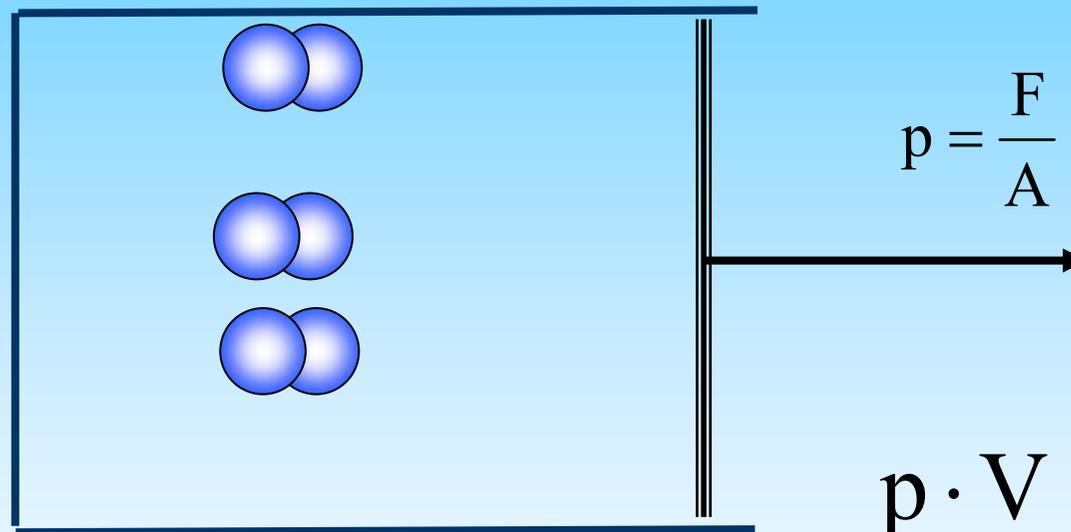
Phasenverhältnis z

$$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_P}{\rho_S}$$

zB01.xls

Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

Zustandsgleichung von Gasen, ideale Gastheorie

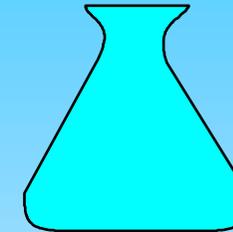
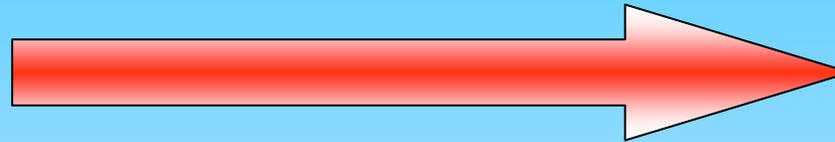


$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Allgemeine Gaskonstante



molekulare Ebene



makroskopische Ebene

Name	Symbol	Wert	Einheit	Name	Symbol	Wert	Einheit
Stoffmenge			1	Avogadro	N_A	$6,02 \cdot 10^{+23}$	mol^{-1}
Teilchenmasse			g	Molmasse	M		g/mol
Teilchenvolumen			nm^3	Molvolumen	V	22,414	L/mol
Elektronenladung	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$	As	Faraday	F	96485	As/mol
Boltzmann const	k_B	$1,38 \cdot 10^{-23}$	J/K	Gasconst	R	8,314	J/(K·mol)

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,314 \frac{\boxed{\text{N}} \text{Pa} \text{m}^3}{\text{m}^2 \text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$R = 8,314 \cdot 1,0133 \cdot 10^{-5} \text{atm} \frac{10^3 \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 0,084 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

Die makroskopischen Eigenschaften thermodynamischer Systeme werden durch Zustandsgrößen, die über Zustandsfunktionen mit Zustandsvariablen untereinander verknüpft sind, beschrieben. Dabei unterscheidet man zwischen intensiven und extensiven Zustandsgrößen (Systemparametern).

- Extensive Zustandsgrößen oder –variablen verändern sich bei einer Systemteilung

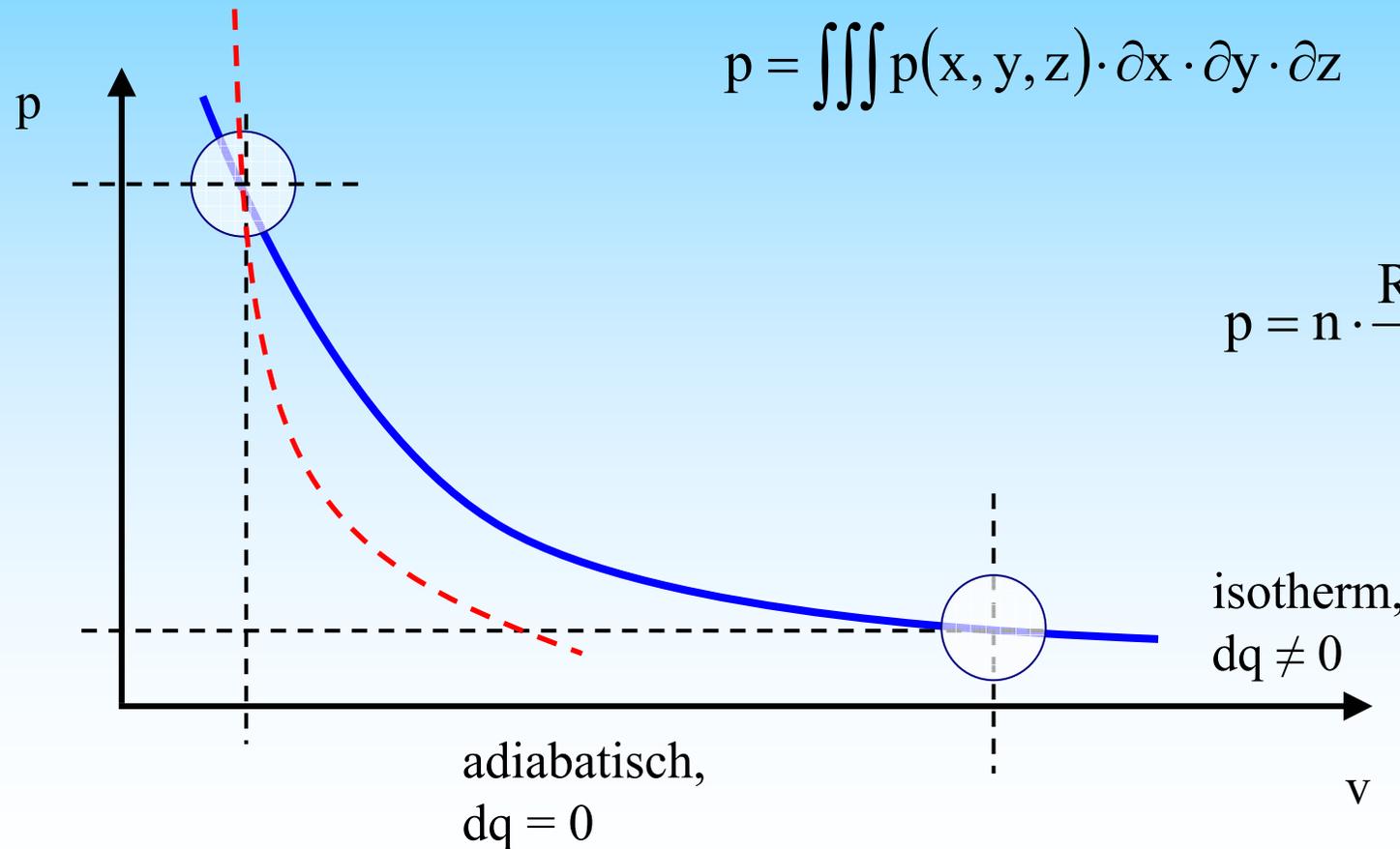
$$y = f(T, p, n_A, n_B, \dots)$$

- Intensive Zustandsgrößen oder –variablen verändern sich bei einer Systemteilung **nicht**.

$$Y = f(T, p, c_A, c_B, \dots)$$

Eigenschaften von Zustandsfunktionen

Wert ist wegunabhängig,



$$p = \iiint p(x, y, z) \cdot \partial x \cdot \partial y \cdot \partial z$$

$$p = n \cdot \frac{RT}{v}$$

Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

In der Thermodynamik werden die Änderungen der Zustände beschrieben.

Daraus leiten sich totale Differenziale ab.

- Extensive Zustandsgrößen:

$$dy = \frac{\partial f(T, p, n_A, n_B, \dots)}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial f(\quad)}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial f(\quad)}{\partial n_A} \cdot dn_A + \frac{\partial f(\quad)}{\partial n_B} \cdot dn_B + \dots$$

- Intensive Zustandsgrößen:

$$dY = \frac{\partial f(T, p, c_A, c_B, \dots)}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial f(\quad)}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial f(\quad)}{\partial c_A} \cdot dc_A + \frac{\partial f(\quad)}{\partial c_B} \cdot dc_B + \dots$$

Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

Zustandsgröße Y = Volumen v oder Molvolumen V

Spezifischer

Temperaturkoeffizient

Maß der

Kompressibilität

Partielle molare Größen

(partielle) Molvolumina

- Extensive Zustandsgrößen:

$$dy = \frac{\partial f(T, p, n_A, n_B, \dots)}{\partial T} dT + \frac{\partial f(\)}{\partial p} dp + \frac{\partial f(\)}{\partial n_A} dn_A + \frac{\partial f(\)}{\partial n_B} dn_B + \dots$$

- Intensive Zustandsgrößen:

$$dY = \frac{\partial f(T, p, c_A, c_B, \dots)}{\partial T} dT + \frac{\partial f(\)}{\partial p} dp + \frac{\partial f(\)}{\partial n_A} dc_A + \frac{\partial f(\)}{\partial n_B} dc_B + \dots$$

Eigenschaften von Zustandsfunktionen

$$p \cdot v = n \cdot RT$$

Wert ist wegunabhängig,

d.h.

Die zweiten gemischten Ableitungen sind gleich, unabhängig von der Reihenfolge der Differenziation

Gasvolumen v als Zustandsfunktion

$$v = f(n_i, n_j, p, T) = (n_i + n_j) \cdot \frac{RT}{p}$$

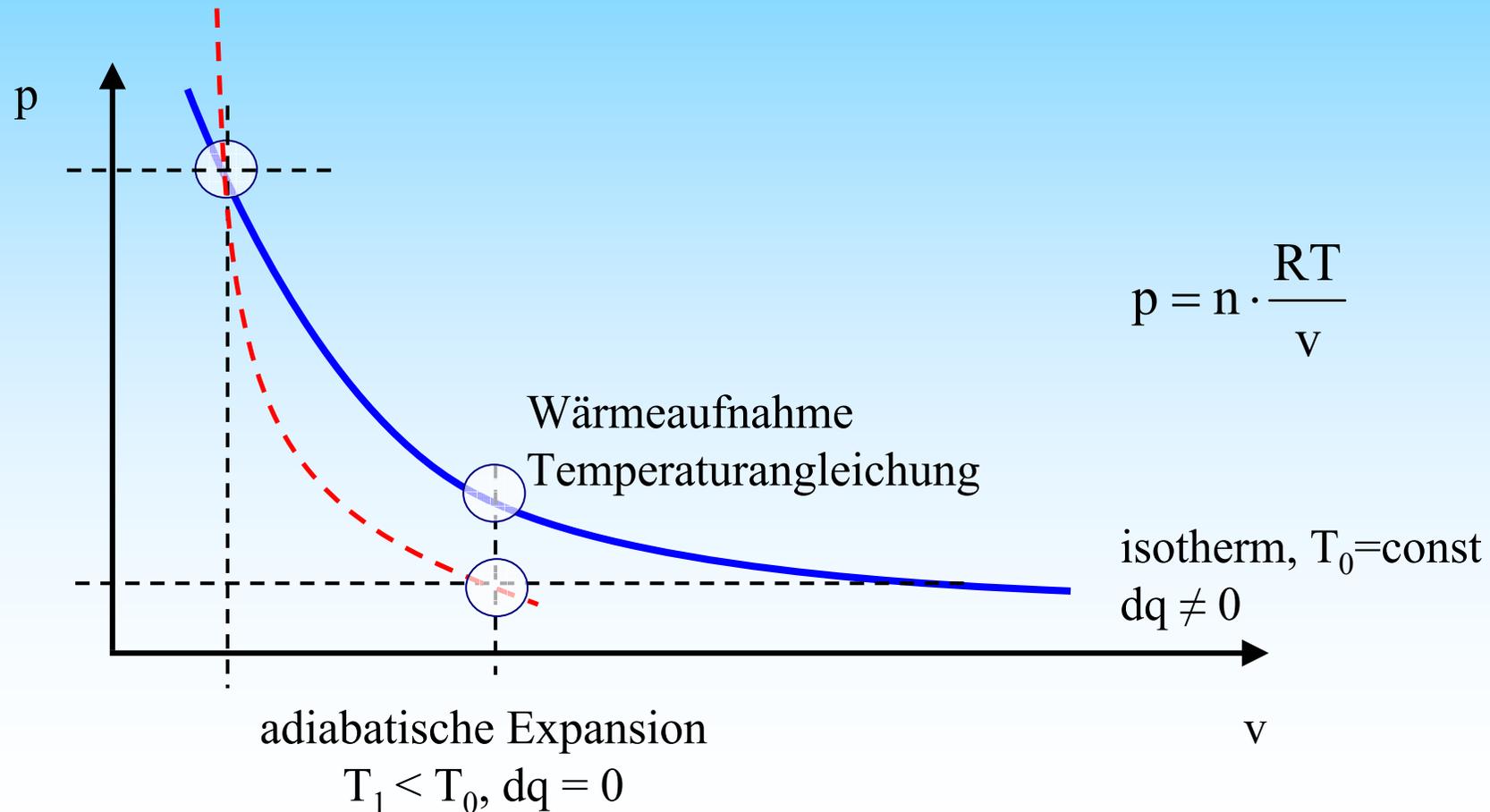
$$\partial v = \left((n_i + n_j) \cdot \frac{R}{p} \right)_{p, n_i, n_j} \cdot \partial T$$

$$\partial v = \left(- (n_i + n_j) \cdot \frac{RT}{p^2} \right)_{T, n_i, n_j} \cdot \partial p$$

$$\partial^2 v = \left(- (n_i + n_j) \cdot \frac{R}{p^2} \right)_{n_i, n_j} \cdot \partial T \cdot \partial p = \partial^2 v = \left(- (n_i + n_j) \cdot \frac{R}{p^2} \right)_{n_i, n_j} \cdot \partial p \cdot \partial T$$

Eigenschaften von Zustandsfunktionen

Wert ist wegunabhängig,



Messwert Y_i der (Pseudo-) Komponente i

extensiver Messwert $Y_i \cdot V$

$$\partial Y_i = \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_i} \right) \cdot \frac{\partial n_i}{V} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_i} \right) \cdot \partial c_i$$

Partielle molare Grössen von (Pseudo-) Komponenten

Die **partiellen molaren**, bzw. auf andere Größen bezogenen **Ableitungen** entsprechen **charakteristischen Eigenschaften** der jeweiligen (Pseudo-)Komponente.

wahre (molare oder stoffmengenspezifische Angabe) Konzentration

Parameter	Beschreibung	Einheit
M	Molmasse	g/mol
v_c	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Äquivalent der Komponente	1
M_{eq}	Molmasse eines Equivalentes bezogen auf deren organischen Kohlenstoff	g C / mol
ϵ_λ	spezifischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ	m ² /mol
$\epsilon(\lambda)$	spezifisches UV-VIS Spektrum für $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$	m ² /mol
ϵ_{254}	spezifischer Extinktionskoeffizient bei $\lambda=254\text{nm}$ oder Aromatizität	m ² /mol m ² /g C

Messwert Y_i der (Pseudo-) Komponente i

extensiver Messwert $Y_i \cdot V$

$$\partial Y_i = \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_i} \right) \cdot \frac{\partial n_i}{V} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_i} \right) \cdot \partial c_i$$

Partielle molare Größen von (Pseudo-) Komponenten

Die **partiellen molaren**, bzw. auf andere Größen bezogenen **Ableitungen** entsprechen charakteristischen Eigenschaften

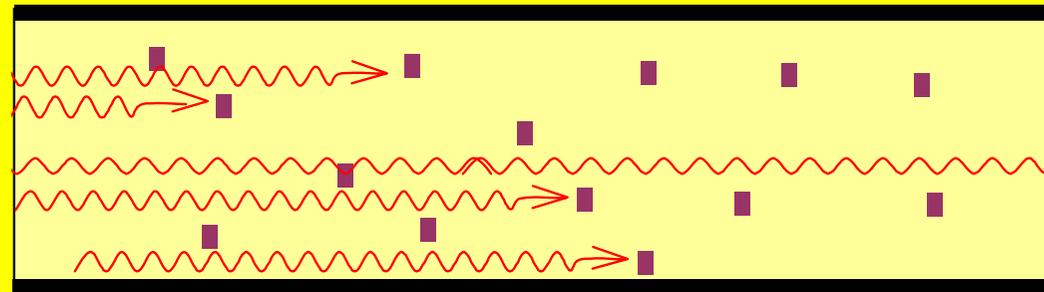
wahre (molare oder stoffmengenspezifische

jew

eintretender Strahl

$h \nu$

I_0



austretender Strahl

I_1

Lambert-Beersches-Gesetz $E_L = -\lg \frac{I}{I_0} = -\epsilon_\lambda \cdot c \cdot L$

Extinktionskoeffizient $E_\lambda = \frac{E_L}{L} \left[\frac{1}{m} \right]$

Der spezifische Extinktionskoeffizient $\epsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{c} \left[\frac{m^2}{mol} \right]$

Par

M

v_c

M_e

ϵ_λ

$\epsilon(\lambda)$

ϵ_{25}

bl

partielle molare Größen von Mischphasen

$$d y = \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{p, n_i} \cdot d T + \left(\frac{\partial y}{\partial p} \right)_{T, n_i} \cdot d p + \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \cdot d n_i$$

$$Y = \left(\frac{\partial y_j}{\partial n_i} \right)_{p, T, \dots} = f(c_i, c_j, p, T, \dots)$$

Partialdruck als partielle molare Größen von Mischphasen idealer Gase

$$p = f(n_i, n_j, v, T) = (n_i + n_j) \cdot \frac{RT}{v}$$

$$\partial p = \left(\frac{RT}{v} \cdot \partial n_i + \frac{RT}{v} \cdot \partial n_j \right)_{p,T}$$

$$\partial p = \frac{RT}{v} \cdot \partial n_i + \frac{RT}{v} \cdot \partial n_j$$

$$\partial p = \left(\frac{\partial n_i}{n_\Sigma} + \frac{\partial n_j}{n_\Sigma} \right) \cdot p_\Sigma$$

nach Integration:

$$p_{i,j} = \boxed{x_i \cdot p_\Sigma} + x_j \cdot p_\Sigma$$

Partialdruck p_i

$$n_\Sigma = \frac{v}{p_\Sigma \cdot RT}$$

Molenbruch x_i $x_i = \frac{n_i}{n_\Sigma}$

Arbeit-Energie, 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Größe Arbeit W wird in der Physik als als das Produkt von Kraft F und Weg s definiert. Arbeit ist eine Prozessgröße und charakterisiert nicht den Zustand eines Systems. Ein System enthält weder Arbeit noch Wärme.

$$W = F \cdot s$$

$$\partial W = F \cdot \partial s$$

Hubarbeit

elektrische Arbeit

Magnetisierungsarbeit

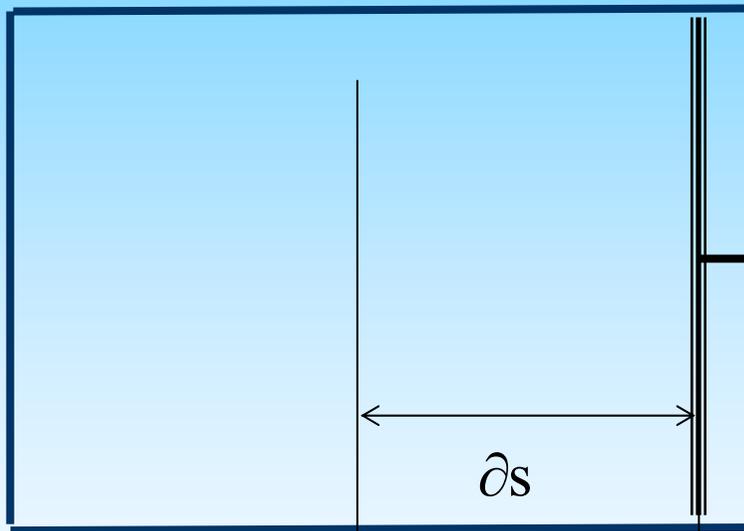
Elementarmagnete ausrichten

Oberflächenarbeit:
bringen

Teilchen im Innern einer Phase an die Oberfläche

Volumenarbeit:

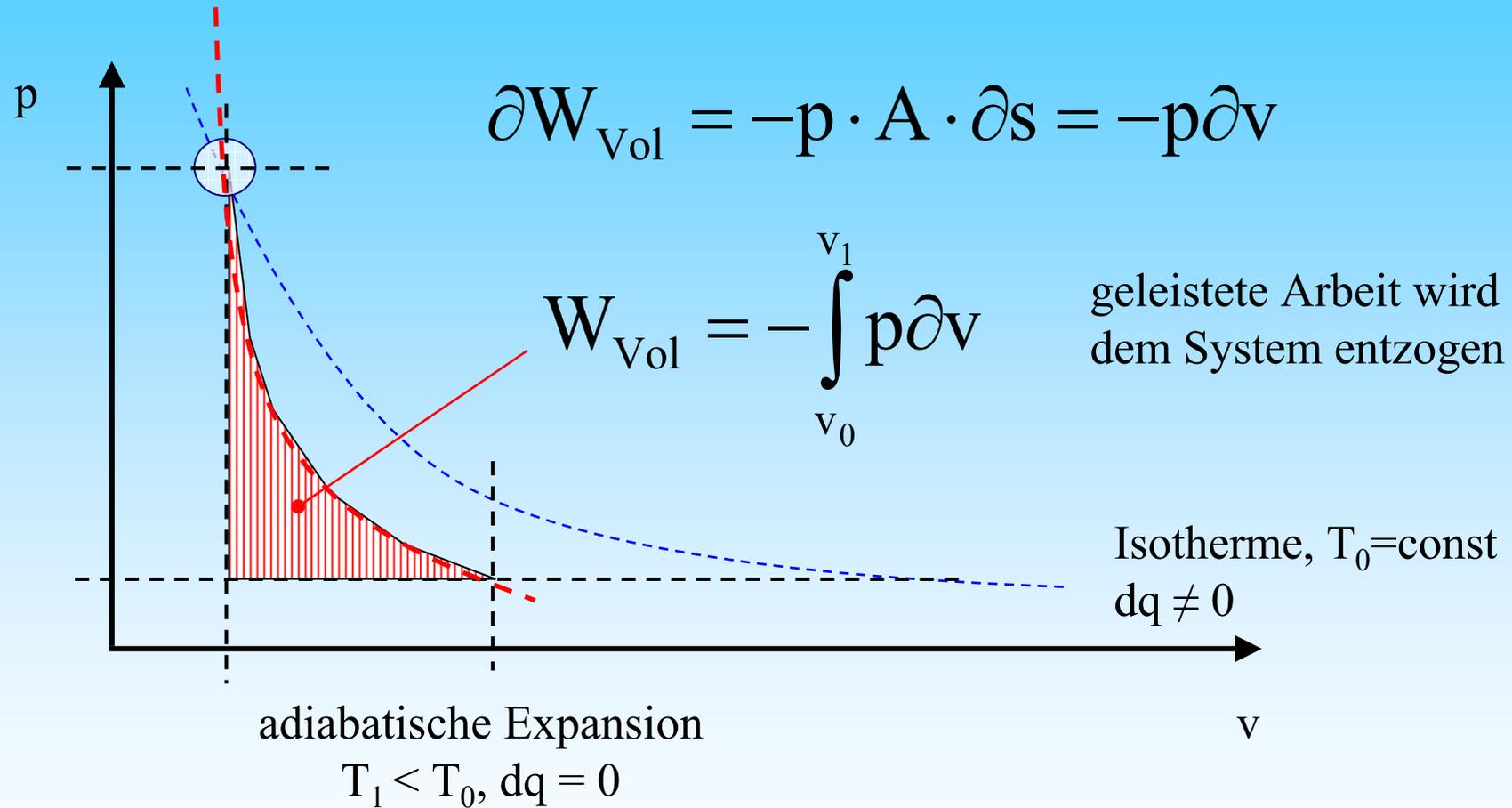
Volumenarbeit $\partial W_{\text{Vol}} = -p \cdot A \cdot \partial s = -p \partial v$

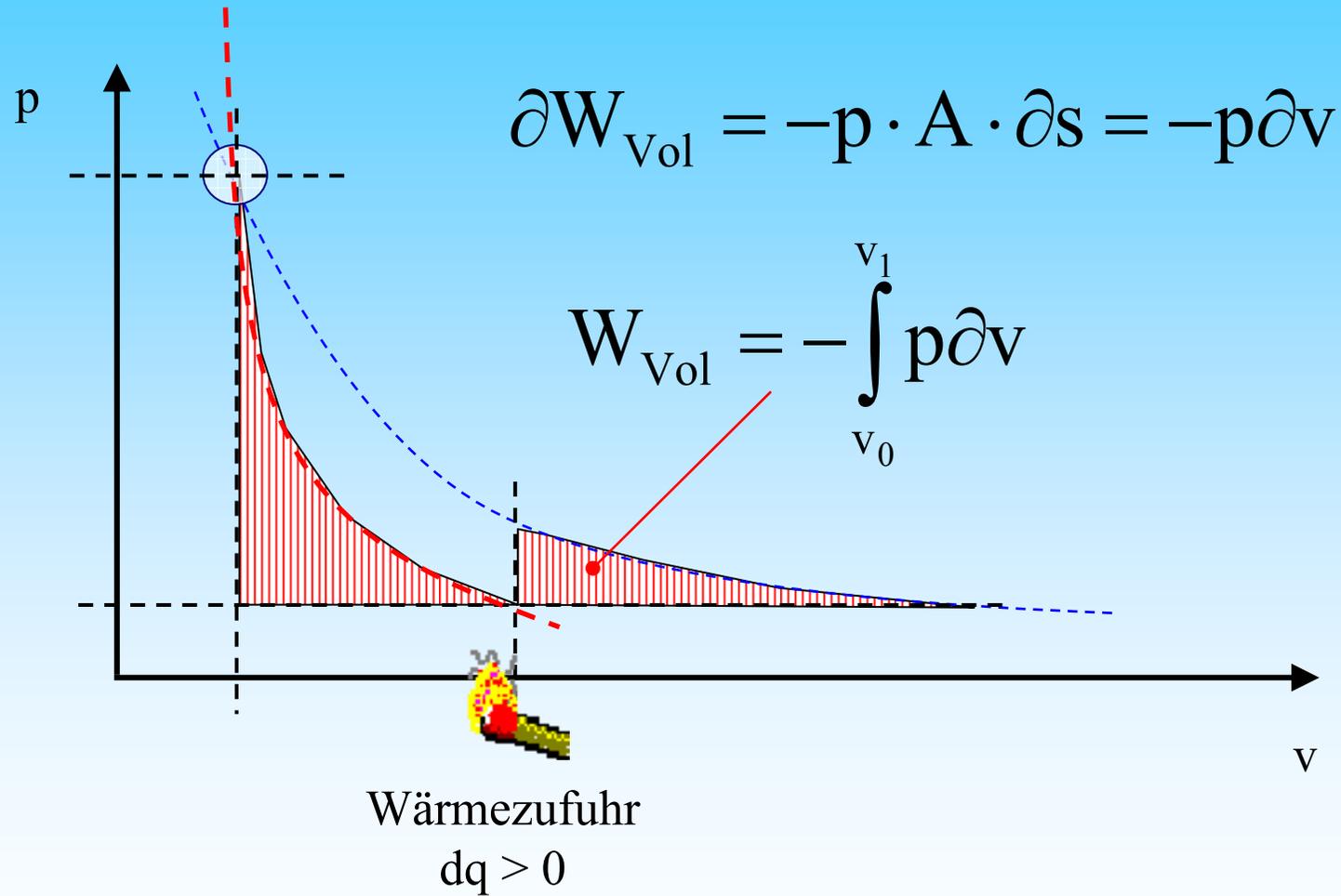


Vorzeichenkonventionen:

bei Volumenzunahme wird ($dV > 0$)
Arbeit geleistet,

bzw. dem System entzogen.





Wärme, Wärmekapazität

Bei der Zufuhr von Wärmeenergie q zu einem System steigt, wenn keine Phasenübergänge oder endothermen Reaktionen ablaufen, die Temperatur.

Den Proportionalitätsfaktor zwischen ausgetauschter Wärme und Temperaturänderung nennt man Wärmekapazität des Systems.

$$\partial q = C \cdot \partial T$$

Man unterscheidet zwischen der molaren (spezifischen) Wärmekapazität unter konstantem Volumen C_V und unter konstantem Druck C_p .

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

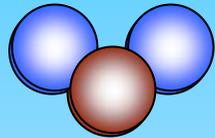
$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

Wärmetönung einer Reaktion:

exotherm $q < 0$

endotherm $q > 0$

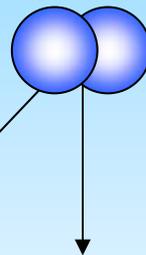
Wärmekapazität von Gasen



je Raumrichtung Energieaufnahme $\frac{1}{2} R$

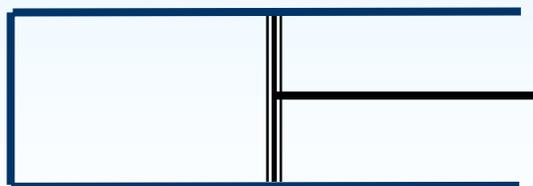
Energieaufnahme durch Rotationen R

Energieaufnahme durch Schwingungen R



$$C_P - C_V = R$$

isobar



Volumenarbeit

http://de.wikipedia.org/wiki/WaermeKapazitaet	C_V
1-atomige Gase	$\frac{3}{2} \cdot R$
2-atomige Gase	$\frac{5}{2} \cdot R$
3-atomige Gase	$\frac{6}{2} \cdot R$

Innere Energie

Die Summe aller Energien in einem System beschreibt die innere Energie u .

Die absolute Größe der Energie eines Objektes lässt sich nicht angeben, weil nicht alle Komponenten einschließlich Masse, ... und dunkler Energie quantifizierbar oder einfach nicht bekannt sind.

Die innere Energie ist eine Zustandsfunktion.

$$u = u(T, v, n_i)$$

Der Druck ist durch die thermischen Zustandsgleichungen bereits festgelegt. Das Volumen kann allerdings durch den Druck substituiert werden.

In einem abgeschlossenen System ist die innere Energie konstant. $\partial u = 0$

Für geschlossene Systeme gilt:

$$\partial u = \partial q + \partial w$$

Enthalpie

Viele chemische Prozesse werden unter konstantem Druck betrachtet, darunter auch unsere Wasserchemie. Dabei wird stets mit der Umgebung auch (isobare) Volumenarbeit ausgetauscht.

$$(\partial u)_p = \partial q - p(\partial v)_p$$

Es ist vorteilhaft, dass der in der Praxis sehr häufige isobare Wärmeaustausch wie der isochore Wärmeaustausch als Änderung einer Zustandsfunktion dargestellt werden kann. Diese Zustandsfunktion ist die Enthalpie h .

$$h = u + p \cdot v$$

$$\partial h = (\partial q)_{p,v}$$

Eine Scherzfrage, aber nur auf den ersten Blick

Ist warmes Wasser leichter oder schwerer als kaltes Wasser?

Die Frage ist unpräzise!!

Bezug auf 1 Liter Wasser 20°C 1kg und einer Temperaturerhöhung $\Delta T=10\text{K}$

$$\frac{\Delta v}{v} = 0,00021\text{K}^{-1} \cdot 10\text{K} = 0,0021$$

Volumenausdehnung von 1L Wasser um 2,1 mL => ca. 2,1g

Ist warmes Wasser leichter oder schwerer als kaltes Wasser?

Die Frage ist unpräzise!!

Bezug auf 1 kg Wasser 20°C 1kg und einer Temperaturerhöhung $\Delta T=10K$

Kilogramm bleibt Kilogramm

doch **HALT**

$$\Delta q = C_p \cdot \Delta T = 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 10\text{K}$$

$$(\Delta u)_p = \Delta q - p(\Delta v)_p = 41,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 101,325 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2} \cdot 2,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

0,213 · 10⁻³ kJ/kg

$$\Delta m = \frac{\Delta u}{c^2} = \frac{41,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{(3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2} = 4,66 \cdot 10^{-13} \frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 46,6 \frac{\text{ng}}{\text{kg}}$$

1,5 · 10¹⁵ Wassermoleküle

Ist warmes Wasser leichter oder schwerer als kaltes Wasser?

Die Frage ist unpräzise!!



Proton hat eine Masse von	1,007276 g/mol
Heliumkern eine Atommasse von	4,002602 g/mol
Massendifferenz	0,026502 g/mol

$$\Delta U = \Delta m_{\text{rel}} \cdot c^2 = 0,026502 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 9 \cdot 10^{16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$\Delta U = 2,4 \cdot 10^9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

1 kg Wasser enthält 111,1 mol H

je 4 für einer Reaktion:

$$\Delta U = 67 \cdot 10^9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

0,74 g/kg

Entropie

Für die Entropie eines abgeschlossenen Systems gilt für die Entropie:

$$s = k_B \cdot \ln W$$

W = thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems an, die die Anzahl der möglichen Mikrozustände angibt.

Damit ist die Entropie umgangssprachlich ein Maß der Unordnung.

2. Hauptsatz

In abgeschlossenen Systemen nimmt die Entropie zu.

In molekularen Bereichen gibt es Schwankungserscheinungen, auf die der 2. Hauptsatz nicht anzuwenden ist.

Zur Senkung der Entropie ist in geschlossenen Systemen Energie erforderlich.

Freie Enthalpie

Die Gibbs-Energie G ist eine thermodynamische Zustandsgröße mit den natürlichen unabhängigen Variablen Temperatur T , Druck p und Stoffmenge n .

Im deutschen Sprachraum wird die Gibbs-Energie meist als Freie Enthalpie bezeichnet.

$$g = u - T \cdot s + p \cdot v$$

Für isotherm, isobare Vorgänge gilt:

$$\partial g = \partial u - T \cdot \partial s + p \cdot (\partial v)_p$$

Bei isotherm-isobaren Prozessen kommt als reversible Nutzarbeit nur elektrische Arbeit in Frage, die gleich der freien Enthalpie ist.

$\partial g < 0$	Freiwilligkeit	Enthalpie, und die daraus abgeleitete freie Enthalpie, werden nur als Differenzen bezüglich gewählter Standardzustände angegeben
$\partial g = 0$	Gleichgewicht	
$\partial g > 0$	Zwang	

Chemische Reaktionen

Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D lässt sich in der Form



$$(v_1 X_1 + v_2 X_2 + v_3 X_3 + v_4 X_4 + \dots) \cdot \xi = \xi \cdot \sum_i v_i X_i = 0$$

Reaktionslaufzahl ξ [mol]

$$\Delta_R Y = \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \right) = \sum_i v_i Y_i$$

Bilanziert man an deren Stelle molare Größen (Volumen, Energie, ...) dann ergibt sich die Veränderung diese Größen im System durch den Ablauf der Reaktion x . Molare Reaktionsgrößen lassen sich aus den molaren Größen der Reaktanden und den Stöchiometrikoeffizienten ableiten.

molare Reaktionsgrößen

$$\Delta_{\text{R}} Y = \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \right) = \sum_i \nu_i Y_i$$

Y=

Freie Enthalpie g $\Delta_{\text{R}} G$ Enthalpie h $\Delta_{\text{R}} H$ Wärmekapazität C_{P} $\Delta_{\text{R}} C_{\text{P}}$ Volumen v $\Delta_{\text{R}} V$

* * *

Chemisches Potenzial μ einer Komponente

Die partielle molare freie Enthalpie einer Komponente ist das chemische Potenzial.

$$\mu = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{p,T,\dots}$$

Das chemische Potenzial ist definiert:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \cdot \ln(a_i)$$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right) = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)$$

Aktivität in wässrigen Lösungen

$$a_x = f_x \cdot c_x$$

Debye-Hückel, schwache Elektrolytlösungen

$$\lg f_z = z^2 \cdot \lg f_1$$

$$\lg f_1 \approx -\frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}}$$

Das chemische Gleichgewicht

Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D lässt sich als Gleichung schreiben:



$$\mu_i = \mu_i^* + RT \cdot \ln(a_i)$$

chemische Standardpotenziale

$$\Delta_R G = \nu_A \cdot \mu_A^* + \nu_B \cdot \mu_B^* + \nu_C \cdot \mu_C^* + \nu_D \cdot \mu_D^* +$$

$$RT(\nu_A \ln(a_A) + \nu_B \ln(a_B) + \nu_C \ln(a_C) + \nu_D \ln(a_D))$$

Konzentrationsterme

$$0 = \Delta_R G^* + 2,303 \cdot RT \lg(K) = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

im chemischen Gleichgewicht

$$K = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{|\nu_A|} \cdot a_B^{|\nu_B|}}$$

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten aus der Standardreaktionsenthalpie folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Delta_R G^\ominus}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2}$$

$$\Delta_R H^\ominus(T) = \Delta_R H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\ominus \cdot \partial T$$

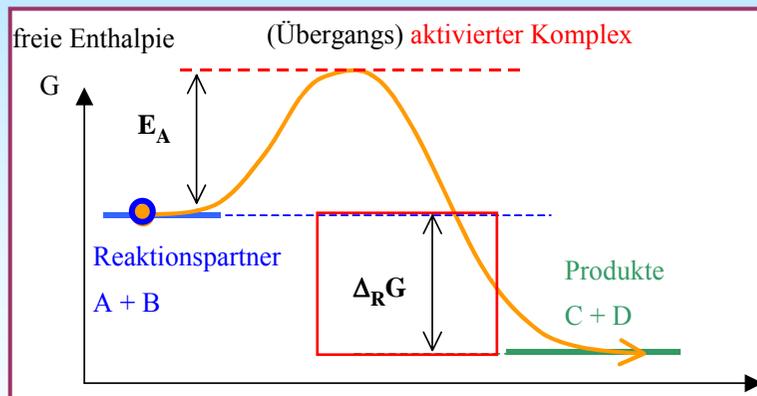
$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

PhreeqC verwendet auch empirische Polynome zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit.

$$\log K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2}$$

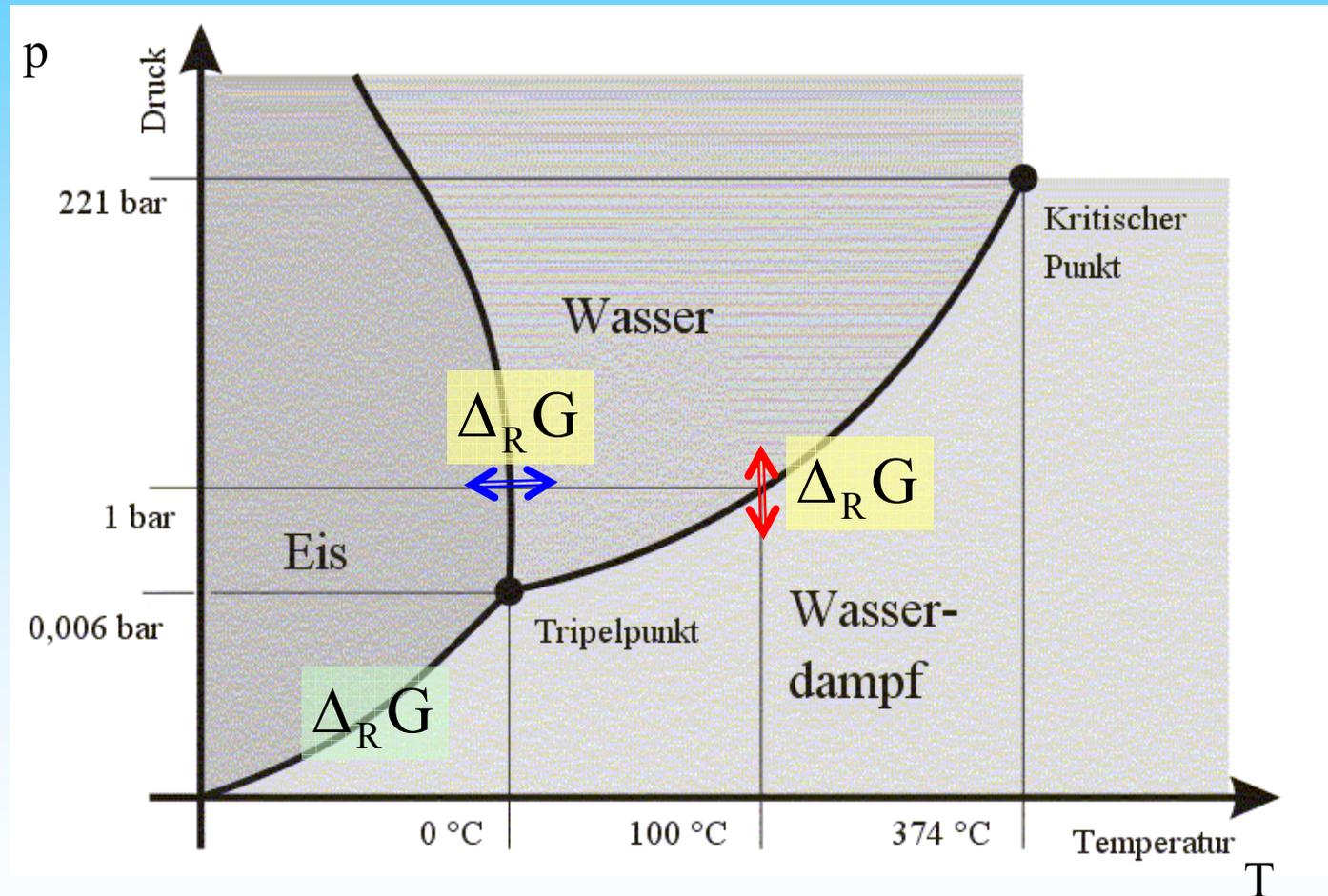
Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D

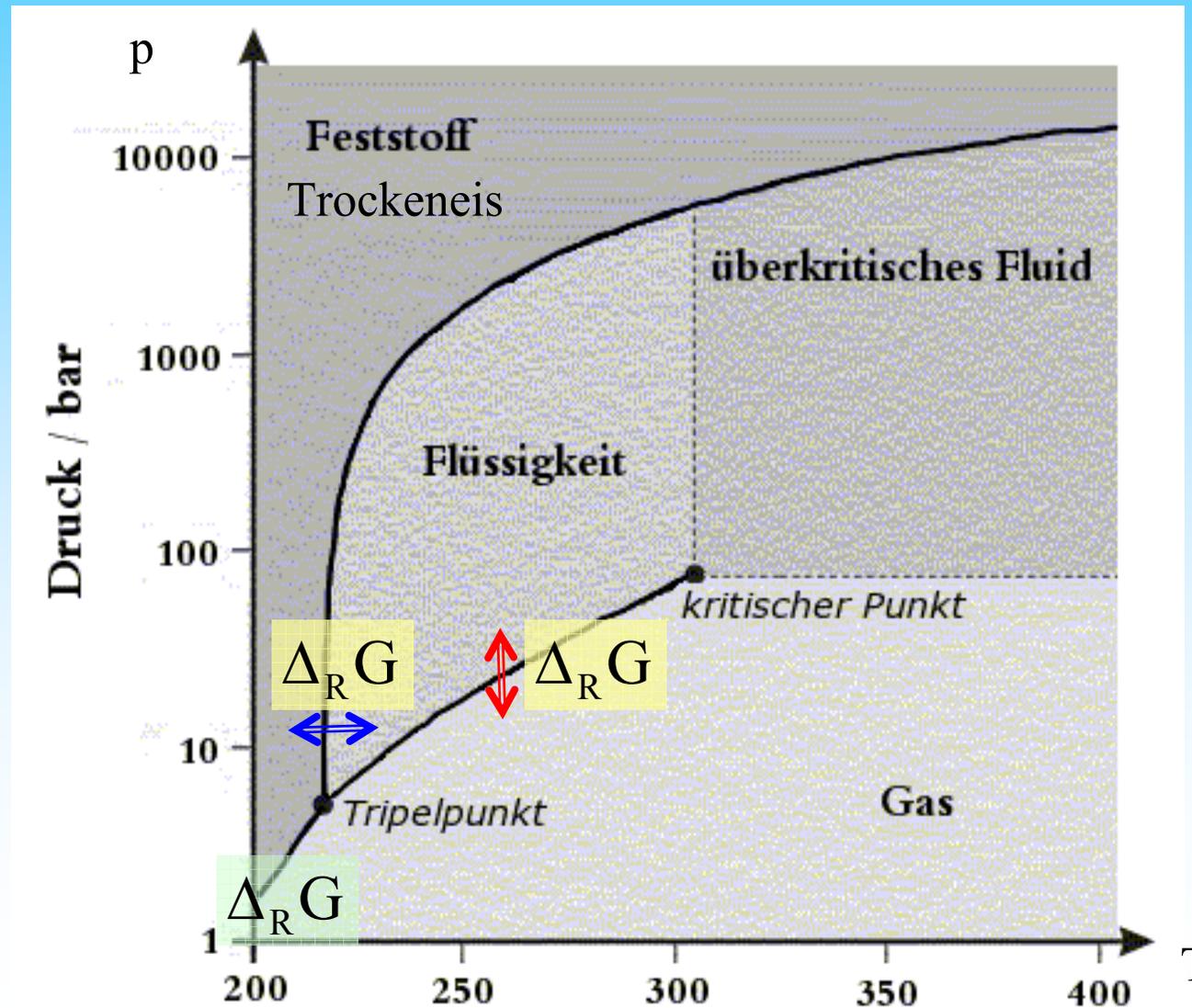


$$r = k \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B} = k_{\text{Temp0}} \cdot \zeta_{\text{Temp}} \cdot c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}$$

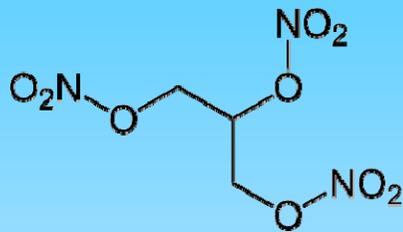
Einfaches Phasendiagramm des Wassers



Phasendiagramm des Kohlenstoffdioxids



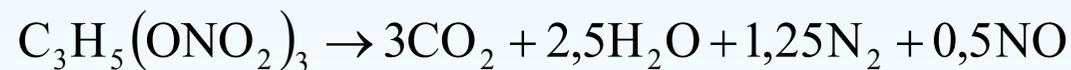
Nitroglycerin



<http://de.wikipedia.org/wiki/Nitroglycerin>

Molare Masse	227,09 g·mol ⁻¹ ^[1]
Aggregatzustand	gelbliche Flüssigkeit
Dichte	1,59 g·cm ⁻³ ^[1]
Schmelzpunkt	13,5 °C (rhombisch, stabil) ^[1] 2,8 °C (triklin, labil) ^[1]
Siedepunkt	160 °C (20 hPa) ^[1]
Dampfdruck	0,25 Pa ^[1] (20 °C)
Löslichkeit	schlecht in Wasser ^[1]

Die Zersetzungsgleichung lautet:



Molare Reaktionsgrößen

molares Reaktionsvolumen

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0 \quad \text{Massenbilanz}$$

$$0 = -1 \cdot C_3H_5(ONO_2)_3 + 3 \cdot CO_2 + 2,5 \cdot H_2O + 1,25 \cdot N_2 + 0,5 \cdot NO$$

$$\Delta_R V = -1 \cdot V_{\text{Nitro}} + 3 \cdot V_{CO_2} + 2,5 \cdot V_{H_2O} + 1,25 \cdot V_{N_2} + 0,5 \cdot V_{NO}$$

$$\Delta_R V \approx -1 \cdot V_{\text{Nitro}} + 7,25 \cdot V_{\text{idealesGas}}$$

$$V_{\text{Nitro}} = \frac{M}{\rho} = \frac{227,09 \text{ g cm}^{-3}}{\text{mol } 1,59 \text{ g}} = 0,143 \text{ L/mol}$$

$$\Delta_R V = -0,143 \text{ L/mol} + 7,25 \cdot 22,414 \text{ L/mol} = 162,4 \text{ L/mol}$$

zB1.xls

Danke für die
Aufmerksamkeit

Ergebnisse der Analysen des ungarischen Rotschlammes aus Kolontar im Auftrag von Greenpeace

Die Probenahme erfolgte durch ein dafür ausgebildetes Greenpeace-Team am 5. Oktober 2010 in Kolontar.

Die Proben wurden an folgende Labors geschickt:

Labor I: Umweltbundesamt Wien

Labor II: Bálint Analitika KFT., Budapest

In einem ersten Schritt wurden beim UBA Wien Untersuchungen auf Arsen, Quecksilber und Chrom gesamt beauftragt. Zusätzlich wurde beim ungarischen Labor auch ein Screening auf weitere Metalle sowie eine Analyse der Probe eines oberflächlichen Kanals in Kolontar durchgeführt.

Die Ergebnisse der Analyse der Rotschlammprobe des Umweltbundesamtes Wien:

Parameter	Einheit (mg/kg Trockenmasse)
Arsen (As)	110
Chrom (Cr) gesamt	660
Quecksilber (Hg)	1,3

Diese Konzentrationen bedeuten auf die Menge des ausgelaufenen Schlammes umgerechnet folgende Gesamtmengen: Arsen 50 Tonnen, Chrom 300 Tonnen und 500 kg Quecksilber. Diese Zahlen sind sehr vorsichtige Schätzungen.

Die Kontrolluntersuchungen beim Budapester Labor lagen alle innerhalb einer Schwankungsbreite von plus minus zehn Prozent und somit im normalen Bereich der Umweltanalytik. Ein Fehler durch ein Labor kann dadurch mit höchster Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Aufgrund des relativ hohen „Chrom gesamt“ -Wertes wurde beim Umweltbundesamt eine weitergehende Analyse hinsichtlich der einzelnen Chrom-Wertigkeiten beauftragt (Chrom III bzw. Chrom VI). Diese Ergebnisse sollten am 11. Oktober vorliegen. Ebenso wurde ein Screening auf weitere Metalle beauftragt, auch diese Ergebnisse sollten am 11. Oktober vorliegen.

Interpretationen:

Der Wert für Arsen beträgt das Doppelte der üblichen Rotschlammkonzentration. Für Quecksilber liegen keine Vergleichsanalysen anderer Rotschlämme vor, der Wert von Chrom liegt leicht unterhalb anderer Rotschlämme.

Greenpeace in Zentral- und Osteuropa

1100 Wien, Fernkorngasse 10

Tel: (+43 1) 545 45 80, Fax: (+43 1) 545 45 88, Email: service@greenpeace.at

Die Analyse liefert keine Aussage über die Löslichkeit der Metalle. Solange der pH-Wert im stark basischen Bereich liegt (13-14), liegen die meisten Metalle in gebundener Form vor. Sinkt der pH-Wert jedoch, was z.B. bei Verdünnung durch Regenwasser, im Grundwasser oder in Flüssen eintritt, können die Schadstoffe freigesetzt werden. Die Analyse der Wasserprobe durch das Balint-Labor ergab einen Wert von 0,25 Milligramm Arsen pro Liter. Dieser Wert ist das 25-fache des Trinkwassergrenzwertes. Vor allem zeigt diese Analyse, dass sich bereits ein Teil des Arsens aus dem Schlamm gelöst hat.

Eine Verdunstung gesundheitlich relevanter Mengen dieser Metalle aus dem Schlamm ist unwahrscheinlich.

Die Konzentrationen speziell an Arsen und Quecksilber stellen ein zusätzliches Problem hinsichtlich der Langzeitfolgen der Katastrophe dar. Es besteht insbesondere die Gefahr einer Anreicherung in der aquatischen Nahrungskette und eine Belastung des Trinkwassers (Grundwassers). Zudem können diese Giftstoffe die Sanierungskosten zusätzlich erhöhen, da möglicherweise noch mehr kontaminierter Boden abgetragen und gesichert deponiert werden muss.

Auswirkungen auf Mensch, Tier und Umwelt:

Arsen:

Die meisten Arsen-Verbindungen sind wasserlöslich und können Einzug in die Wasserwege wie Flüsse und Seen halten. Arsen ist für viele Pflanzen, Tieren und Menschen giftig. Die letalen Dosen sind bei Tieren etwas höher als die geschätzte tödliche Dosis beim Menschen. Sind Menschen langfristig niedrigen Dosen von Arsen ausgesetzt kann es zu Schäden am Kreislauf- und am Nervensystem kommen. Von größerer Bedeutung ist das erhöhte Risiko der Karzinogenität bei längerer Einnahme von anorganischem Arsen. Arsen ist, wenn es oral oder über die Atemwege eingenommen wird, krebserregend. Hautkrebs ist die häufigste Form aufgrund der Exposition, aber es gibt auch Hinweise auf ein erhöhtes Risiko für innere Krebserkrankungen, einschließlich Leberkrebs. Im Jahr 2002 setzte die US-EPA ein Limit von 10 Mikrogramm pro Liter (0,01 mg/l) für Arsen im Trinkwasser fest.

Chrom:

Chrom wird in erster Linie in der Metall-Industrie eingesetzt (bei Edelstahl und anderen Legierungen), sowie in verschiedenen industriellen Prozessen einschließlich Gerben von Leder. Sechswertige Chrom-Verbindungen werden bei der Metallveredelung verwendet (Chrom-Beschichtung), in Holzschutzmitteln und als Korrosionsschutzmittel. Chrom kommt normalerweise als dreiwertiges Chrom vor. Diese Verbindung hat in der Regel eine sehr geringe Wasserlöslichkeit und neigt dazu schnell einen Niederschlag mit Schwebstoffen und Sedimenten zu bilden. Sechswertiges Chrom (VI) kommt viel seltener vor und diese Verbindungen wandeln sich in der Regel rasch zu dreiwertigen Chrom (III)-Verbindungen. Sechswertige Formen neigen dazu, sich im Wasser aufzulösen und können deswegen in der aquatischen Umwelt sehr mobil sein. Chrom

Greenpeace in Zentral- und Osteuropa

1100 Wien, Fernkorngasse 10

Tel: (+43 1) 545 45 80, Fax: (+43 1) 545 45 88, Email: service@greenpeace.at

(III) ist ein wichtiger Nährstoff für Tiere und Pflanzen, auch wenn hohe Dosen schädlich sein können. Dagegen ist sechswertiges Chrom hochgiftig selbst bei niedrigen Konzentrationen, auch für viele aquatische Organismen. Sechswertige Chrom-Verbindungen sind auch ätzend und können bei Menschen in Verbindung mit Licht allergische Hautreaktionen auslösen, unabhängig von der Dosis. Darüber hinaus ist sechswertiges Chrom für den Menschen unter bestimmten Umständen krebserregend. (Ob Chrom VI in der Probe enthalten ist, ist erst am 11. Oktober zu sagen)

Quecksilber:

Quecksilber und seine Verbindungen kommen in zahlreichen Produkten und industriellen Prozessen vor, einschließlich der Verwendung in Batterien, Thermometern und andere Messgeräten und Regelgeräten, sowie in Zahnersatz. Dabei ist bekannt, dass sie oft in kommunale Abwässer Eingang finden. Die wichtigsten industriellen Prozesse, bei denen Quecksilber verwendet wird, sind die Chlor-Alkali-Quecksilberverfahren. In vielen Ländern wird die Verwendungen von Quecksilber zunehmend eingeschränkt, vor allem aus Umweltschutz- und Gesundheitsgründen. Quecksilber kommt in der Regel in der Umwelt in äußerst geringen Dosen vor. Die Konzentration in unberührten Flusssedimenten kann stark variieren, liegt in der Regel aber unter 0,4 mg/kg. Oberflächen-Süßwasser ohne bekannte Quellen von Quecksilberbelastung enthalten in der Regel weniger als ein Nanogramm pro Liter. Bei Freisetzung in die aquatische Umwelt kann Quecksilber in Methylquecksilber, eine hochgiftige Form, umgewandelt werden. Dieses kann sich in der Nahrungskette schrittweise anreichern, vor allem in Fisch. Quecksilber und seine Verbindungen sind hochgiftig. Die Bevölkerung kann dem Quecksilber in erster Linie über die Nahrung ausgesetzt sein, in Form von Methyl-Quecksilber. Diese Form von Quecksilber kann sich im Körper anreichern und ihre wichtigsten Auswirkungen sind Schäden am Nervensystem. Methyl-Quecksilber kann leicht die Plazenta und die Blut-Hirn-Schranke passieren und somit negative Auswirkungen auf das sich entwickelnde Gehirn und das zentrale Nervensystem bei Föten und Kindern haben. Aktuelle Forschungen zeigen außerdem, dass der Kontakt mit Quecksilber Herz-Kreislauf- und Herzerkrankungen auslösen kann.

© Greenpeace CEE