

# Wasserchemie

**Vorlesung (2 h) und Übung (2 h):**

**Dienstag 10<sup>15</sup> - 12<sup>00</sup>, S05 T00 B32**

**Donnerstag 16<sup>15</sup> - 18<sup>00</sup>, S05 T00 B32**

Thema	VL	Übung
		Christi Himmelfahrt 30.05., Fronleichnam 20.06.
Konzepte/Organisation/Einführung in die Wasserchemie I	09.04.	
Konzepte/Organisation/Einführung in die Wasserchemie II	16.04.	
Chemisches Gleichgewicht/Verteilung in wässrigen Systemen I	18.04.	Ü1 09.05
Chemisches Gleichgewicht/Verteilung in wässrigen Systemen II	23.04.	Ü2 16.05.
Säure-Base-Chemie in wässrigen Systemen I	25.04.	Ü3 23.05.
Säure-Base-Chemie in wässrigen Systemen II	30.04.	Ü4 28.05.
Luft-Wasser-Verteilung/Henry-Konstante	02.05.	Ü5 06.06.
Kalk-Kohlensäure-System	07.05.	Ü6 13.06.
Auflösung und Fällung	14.05.	
Komplexierung	21.05.	Ü7 27.06.
Sorption	04.06.	Ü8 04.07.
<i>Pfingstferien – keine VL</i>	11.06.	
Redoxchemie I	18.06.	Ü9 09.07.
Redoxchemie II	25.06.	Ü10 11.07.
Wrap-Up/Klausurvorbereitung	02.07.	

Rot: VL am Donnerstag

Grün: Übung am Dienstag

Dieser Zeitplan ist **vorläufig** und dient nur dem Überblick über die abgedeckten Themen.

Wesentliche **Ziele** der Veranstaltung:

- *Qualitatives* und *quantitatives* Verständnis von Prozessen, die die Chemie natürlicher wässriger Systeme bestimmt
- Grundlagen der Beurteilung des Verhaltens von (Schad)stoffen in natürlichen und technischen Systemen
- Erkennen von möglichen Vereinfachungen komplexer Systeme und der Überprüfung der getroffenen Annahmen

## Organisation

- Vorlesungen: Torsten Schmidt (torsten.schmidt@uni-due.de),  
Übungen: Wiebke Kaziur (wiebke.kaziur@uni-due.de)
- Gruppeneinteilung erfolgt durch Dozenten nach Einsenden einer e-mail an die Übungsleiterin mit folgenden Informationen: Name, Vorname, Matrikel-Nr., Studiengang bis zum 19.04..  
Nachtrag NUR nach Absprache mit der Übungsleiterin
- Jede Gruppe stellt in der Übung ihre Aufgabe entsprechend Übungszettel und den Lösungsweg vor, anschließend Diskussion (es geht **nicht** primär um das richtige Ergebnis!).
- Nur durch aktive Teilnahme an den Übungen im Sommer- und Wintersemester können Bonuspunkte im Modul Wasserchemie/-analytik (Water Science Studenten) bzw. im Sommersemester im Modul Wasserchemie (LA Studenten) erworben werden. Bonuspunkte werden für die Präsentation der in der Gruppe erarbeiteten Lösungsvorschläge in der Übung vergeben, niemand kann also an Ihrer Stelle Bonuspunkte erwerben. Sprechen Sie sich nach der Gruppenbildung ab, wer wann die Ergebnisse präsentiert. Beachten Sie dabei auch weitere Verpflichtungen im Semester (WS: PC-Praktikum, LA: vor allem OC-Praktikum). Wichtig: Bonuspunkte bleiben nur erhalten, wenn Sie einen der ersten drei Klausurtermine nach dem Semester des Erwerbs wahrnehmen und verlängern sich bei einem Fehlversuch jeweils um einen weiteren Termin.
- Klausur:  
Die Klausur wird als sogenannte Koffer-Klausur gestellt, das heißt, Sie dürfen alle Materialien außer elektronischen Geräten und Kopien von Altklausuren während der Klausur nutzen. Daher sollte Ihre Klausurvorbereitung neben der regelmäßigen Teilnahme an den Übungen (teilweise mit früheren Klausurfragen als Problemen) vor allem eine gute Organisation Ihrer Materialien wie der VL-Unterlagen und Ihrer Mitschriften beinhalten. Auch dieses Handout und einen Taschenrechner müssen Sie dabei haben. In der Klausur geht es vor allem darum, Ihr Verständnis des Stoffes zu prüfen, nicht, ob Sie gut auswendig lernen können. Kritisch bei Koffer-Klausuren ist vor allem der Zeitfaktor. Wenn Sie alles nachlesen wollen oder müssen, fehlt Ihnen die Zeit, um alle Aufgaben zu bearbeiten. Bitte verwechseln Sie eine Koffer-Klausur nicht mit einer, für die Sie nichts lernen müssen!  
Zwei weitere wichtige Hinweise zur Klausur:
  - Lesen Sie die Aufgaben genau durch, vor allem hinsichtlich der verlangten Ergebnisse und der angegebenen Randbedingungen.
  - Geben Sie Zwischenschritte Ihrer Lösungen an. Mit lediglich richtigem Ergebnis erhalten Sie in der Regel nicht die volle Punktzahl und richtige Rechenwege können Ihnen auch bei falschem Endergebnis fast alle Punkte bringen.

## Vorlesungs-Inhalte

### Einführung/Konzepte/Organisation

Artikel: K. Roth (2007) *Chem. Unserer Zeit* 41: 118-126

Was ist Wasserchemie?

Organisation und Literatur

Wassereigenschaften

Wasser und Pseudowissenschaften

Wasserressourcen/Hydrologischer Kreislauf/Wasseraufbereitung

Konzentrationseinheiten

Hauptinhaltsstoffe im Wasser, Ionenbilanzen

(Umweltchemikalien)

### Chemisches Gleichgewicht/Verteilung in wässrigen Systemen I+II

Freie Energie G (Gibbs Free Energy)

Gleichgewichtskonstanten K und Reaktionsquotienten Q

Aktivitäten a und Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$

Ionenstärke I

Standard- und Referenzzustand

Umgang mit chemischen Gleichgewichten

Algebraische Lösungen

Graphische Lösungen und Randbedingungen für Gleichgewichte

Numerische Lösungen/Excel Solver

Temperaturabhängigkeit von K: van't Hoff-Beziehung

### Säure-Base-Chemie in wässrigen Systemen I+II

Artikel: D. K. Nordstrom et al. (2000) *Environ. Sci. Technol.* 34: 254-258

pH als Mastervariable

pH-Wert-Berechnungen und Interpretieren von Speziationsdiagrammen

Puffer

Totalkonzentration

Protonenbilanzgleichung

Elektroneutralitätsbilanz

Organische Säuren und Basen: Übersicht, Bedeutung Speziation

pKs-Werte und Substituenteneffekte

Hammett-Beziehungen

Verteilung organischer Säuren und Basen

### Luft-Wasser-Verteilung/Henry-Konstante

Artikel: H. P. H. Arp, T. C. Schmidt (2004) *Environ. Sci. Technol.* 38: 5405-5412

Raoult'sches und Henry-Gesetz

Thermodynamischer Zyklus: der Umgang mit Massenbilanzen

Bestimmung von Luft-Wasser-Verteilungskonstanten

### Kalk-Kohlensäure-System

Artikel: T. Clarke (2001) *Nature* 409: 544-545

Säure-Base-Chemie im Kalk-Kohlensäure-System

Geschlossenes vs. Offenes System

Titration schwacher Säuren

Alkalinität

### Auflösung und Fällung

*Artikel: C. F. Harvey et al. (2002) Science 298: 1602-1606*

Löslichkeitsprodukte

Löslichkeit einfacher Salze

Löslichkeit reaktiver Salze (pH-abhängig): Carbonate und Hydroxide

Wasserhärte

### **Komplexierung**

*Artikel: F.M.M. Morel, M.M. Price (2003) Science 300: 944-947*

Konzept der Komplexierung

Natürliche und anthropogene Liganden

Komplexbildungskonstanten, Brutto-Konstanten, Hydrolysekonstanten

Aquo-Komplexe

Bedeutung für die Totalkonzentration von Metallen

(Komplexometrie)

### **Sorption**

*Artikel: H. K. Karapanagioti et al. (2000) Environ. Sci. Technol. 34, 406-414*

Sorptionsprozesse

Natürliches organisches Material

Rolle des organischen Materials: Verteilung

Sorptionsisothermen und Bestimmung von Sorptionsparametern

Ionenaustausch

### **Redoxchemie**

*Artikel: F. Scholz, U. Schröder (2003) Nature Biotechnol. 21: 1152-1153*

Oxidationszahlen, Redoxgleichungen (auch für organische Verbindungen)

Thermodynamik, Nernst-Gleichung, Elektrodenpotential, SHE

pe-Konzept

Vergleich Redox- und Säure-Base-Reaktionen

Redox-Leitern

Messungen des Redox-Potentials

Redox-Reaktionen als Grundlage des Stoffwechsels

## Literatur

Howard, A. G., 1998: Aquatic Environmental Chemistry, Oxford University Press, Oxford (very brief introductory material, cheap)

Jensen, J. N., 2003: A Problem-solving Approach to Aquatic Chemistry, Wiley, NY (closest to the lecture concept)

Benjamin, M.M., 2002: Water Chemistry, McGraw-Hill, New York

Brezonik, P.L., Arnold, W.A., 2011: Water Chemistry, Oxford University Press, Oxford

Sigg, L. und Stumm, W.: Aquatische Chemie: Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer, UTB, Stuttgart; 5. vollst. überarb. Aufl. 2011, ISBN-10: 3825284638

Stumm, W. and J.J. Morgan, 1996: Aquatic Chemistry, Wiley, NY (*the* authoritative textbook but not well suited for learning purposes)

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and D. Imboden, 2017: Environmental Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley, NY (is limited to processes relevant for organic compounds, covers much more than we can do in the bachelor course, will be useful in the master course as well)

Appendix 1: Thermodynamic Data

App.1 Standard-State Thermodynamic Data

Species	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol · K)	Source
KCl (sylvite)	-408.6	-436.5	82.6	5
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (microcline feldspar)	-3742.9	-3681.1	214.22	2
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (muscovite mica)	-5608.4	-5984.4	305.3	2
Mg <sup>2+</sup>	-456.1	-468.6	-138.1	1
Mg(OH) <sub>2</sub> (brucite)	-454.8	-466.85	-138.1	2
MgCO <sub>3</sub> (magnesite)	-833.51	-924.54	63.18	2
MgSiO <sub>3</sub> (forsterite)	-1012.1	-1095.8	65.7	2
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (forsterite)	-2056.7	-2175.7	95.2	6
MgSiO <sub>3</sub> (enstatite)	-1459.9	-1546.8	67.8	6
Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> (chlorite, serpentine)	-4037.8	-4365.6	221.3	2
Mg <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (talc)	-5523.7	-5903.5	260.7	7
Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (chlorite)	-8207.8	-8857.4	465.3	6
Mg <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (sepiolite)	-9251.6	-10116.9	613.4	6
Mn (metal)	0	0	32.0	2
Mn <sup>2+</sup>	-228.1	-220.75	-73.6	2
MnO	-362.90	-385.22	59.71	2
Mn(OH) <sub>2</sub> (pyrochroite)	-616.5			8
MnO(OH) (manganite)	-133.3			8
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (hausmannite)	-1283.2	-1387.8	155.6	2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bixbyite)	-881.1	-959.0	110.5	2
MnO <sub>2</sub> (pyrolusite)	-465.14	-520.3	53.06	2
MnO <sub>2</sub> (birnessite)	-453.1			8
MnCO <sub>3</sub> (rhodochrosite)	-816.7	-894.1	85.8	2
MnS (alabandite)	-218.0	-213.8	78.2	4
MnSiO <sub>3</sub> (rhodonite)	-1243.1	-1319.2	102.5	4
N <sub>2</sub> (g)	0	0	191.6	2
NH <sub>3</sub> (g)	-16.45	-46.11	192.5	2
NH <sub>3</sub> (aq)	-26.50	-80.29	111.3	2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-79.31	-132.51	113.4	2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-108.74	-205.0	146.4	2
Na <sup>+</sup>	-261.92	-240.29	58.4	1
Na <sup>+</sup>	-261.91	-240.12	59.0	2
NaCl (halite)	-384.14	-411.15	72.1	2
NaHCO <sub>3</sub> (nahcolite)	-851.9	-947.7	102.1	9
NaHCO <sub>3</sub> · Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O (trona)	-2386.6			9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (thenardite)	-1269.8	-1387.8	149.6	5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O (mirabilite)	-3646.4	-4327.1	592.0	5
NaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> (magalite)	-6651.9			10
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (albite)	-3711.5	-3935.1	207.4	2
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O (analcite)	-3082.6	-3300.8	234.3	2

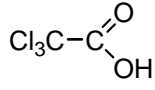
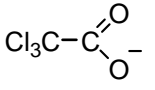
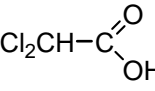
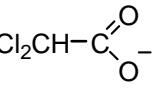
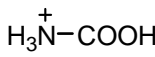
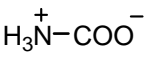
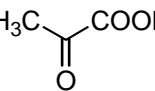
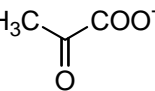
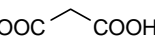
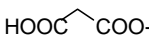
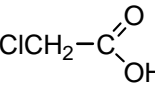
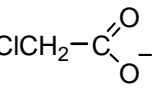
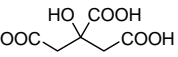
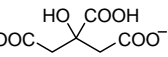
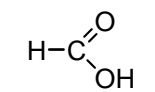
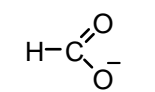
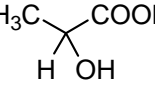
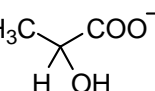
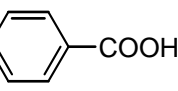
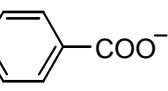
Standard-State Thermodynamic Data App.1

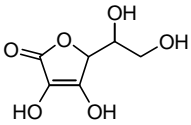
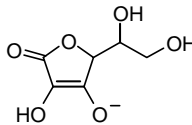
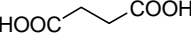
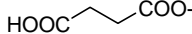
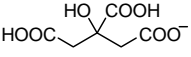
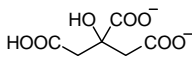
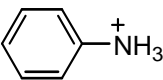
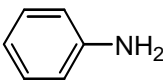
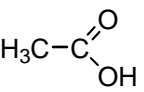
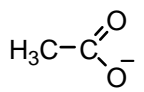
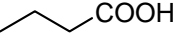
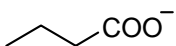
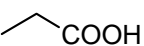
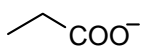
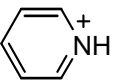

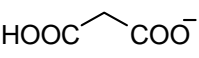
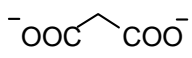
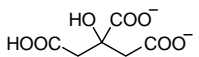
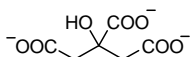


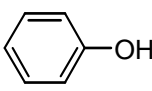
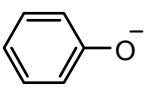
Species	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol · K)	Source
Na <sub>0.33</sub> Al <sub>1.33</sub> Si <sub>1.67</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (Na-beidellite)	-5382			7
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.1	2
S (rhombic)	0	0	31.8	2
H <sub>2</sub> S (g)	-33.56	-20.63	203.8	2
H <sub>2</sub> S (aq)	-27.83	-39.7	121	2
SO <sub>2</sub> (g)	-300.2	-296.8	248.1	2
HS <sup>-</sup>	12.08	-17.6	62.8	2
S <sup>2-</sup>	85.8	33.1	-14.6	2
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-755.91	-887.34	131.8	2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-744.53	-909.27	20.1	2
SiO <sub>2</sub> (quartz)	-856.64	-910.94	41.84	2
SiO <sub>2</sub> (amorph)	-849.28	-902.07	46.9	7
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (aq)	-1308.1	-1439.5	180	7
S <sup>2+</sup>	-563.83	-550.90	-31.5	11
SrCO <sub>3</sub> (strontianite)	-1144.73	-1225.77	97.2	11
SrSO <sub>4</sub> (celestite)	-1340.9	-1453.1	117	2

- SOURCES
- Nordstrom et al. (1984)
  - Wagman et al. (1982)
  - Hans et al. (1981)
  - Busenberg and Plummer (1986)
  - Robie et al. (1978)
  - Helgeson et al. (1978)
  - Adjusted by the author for consistency with other values.
  - Bricker (1965)
  - Gardels and Christ (1965)
  - Calculated from Bricker (1969)
  - Busenberg et al. (1984)

source: Dreyer, 1988

## Appendix 2: Dissociation constants of acids

Acid	HA	A <sup>-</sup>	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>
Hydroiodic acid	HI	I <sup>-</sup>	10 <sup>11</sup>	-11
Perchloric acid	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>10</sup>	-10
Hydrobromic acid	HBr	Br <sup>-</sup>	10 <sup>9</sup>	-9
Hydrochloric acid	HCl	Cl <sup>-</sup>	10 <sup>7</sup>	-7
Chloric acid	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>3</sup>	-3
Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>2</sup>	-2
Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	-1
Hydronium-Ion (H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> )	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1	0.0
Trichloroacetic acid			2.0•10 <sup>-1</sup>	0.70
Oxalic acid	HOOC-COOH	HOOC-COO <sup>-</sup>	5.9•10 <sup>-2</sup>	1.23
Dichloroacetic acid			3.32•10 <sup>-2</sup>	1.48
Sulfurous acid	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.5•10 <sup>-2</sup>	1.81
Hydrogensulfate ion	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.2•10 <sup>-2</sup>	1.92
Phosphoric acid	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.5•10 <sup>-3</sup>	2.12
Glycinium ion			4.0•10 <sup>-3</sup>	2.4
Pyruvic acid			3.24•10 <sup>-3</sup>	2.49
Malonic acid			1.49•10 <sup>-3</sup>	2.83
Chloroacetic acid			1.36•10 <sup>-3</sup>	2.87
Citric acid			7.45•10 <sup>-4</sup>	3.13
Nitrous acid	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.6•10 <sup>-4</sup>	3.34
Hydrofluoric acid	HF	F <sup>-</sup>	3.5•10 <sup>-4</sup>	3.45
Formic acid			1.8•10 <sup>-4</sup>	3.75
Lactic acid			1.4•10 <sup>-4</sup>	3.86
Benzoic acid			6.46•10 <sup>-5</sup>	4.19

Acid	HA	A <sup>-</sup>	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>
Ascorbic acid (vitamin C)			$6.3 \cdot 10^{-5}$	4.2
Succinic acid			$6.21 \cdot 10^{-5}$	4.21
Dihydrogencitrate ion			$4.0 \cdot 10^{-5}$	4.4
Anilinium ion			$2.3 \cdot 10^{-5}$	4.63
Acetic acid			$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
1-Butanoic acid			$1.5 \cdot 10^{-5}$	4.82
Propionic acid (propanoic acid)			$1.4 \cdot 10^{-5}$	4.87
Pyridinium ion			$5.6 \cdot 10^{-6}$	5.25
Hydrogenmalonate ion			$2.03 \cdot 10^{-6}$	5.69
Hydrogencitrate ion			$2.0 \cdot 10^{-6}$	5.7
Carbonic acid	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	6.37
Hydrogen sulfide	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$9.1 \cdot 10^{-8}$	7.04
Dihydrogenphosphate ion	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.21
Hydrazinium ion	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$5.9 \cdot 10^{-9}$	8.23
Boric acid	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	$7.2 \cdot 10^{-10}$	9.14
Ammonium ion	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	9.25
Hydrogen cyanide	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	$4.9 \cdot 10^{-10}$	9.31
Trimethylammonium ion			$1.6 \cdot 10^{-10}$	9.81
Phenol			$1.3 \cdot 10^{-10}$	9.89
Bicarbonate ion	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	10.32
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HOO}^-$	$2.4 \cdot 10^{-12}$	11.62
Hydrogenphosphate ion	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$2.2 \cdot 10^{-13}$	12.67
Water	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	14.0



## Appendix 3: List of oxidation states in common compounds (Ref.: Pankow 1991)

Molecule or Ion	Name	Oxidation States
O <sub>2</sub>	molecular, elemental oxygen	O(0)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hydrogen peroxide	O(-I), H(I)
H <sub>2</sub> O	water	O(-II), H(I)
OH <sup>-</sup>	hydroxide	O(-II), H(I)
H <sup>+</sup>	proton	H(I)
HOCl	molecular hypochlorous acid	Cl(I), O(-II), H(I)
OCl <sup>-</sup>	hypochlorite ion	Cl(I), O(-II)
Cl <sub>2</sub>	molecular, elemental chlorine	Cl(0)
HCl	molecular hydrochloric acid	Cl(-I), H(I)
Cl <sup>-</sup>	chloride ion	Cl(-I)
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	carbonic acid	C(IV), O(-II), H(I)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	bicarbonate ion	C(IV), O(-II), H(I)
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonate ion	C(IV), O(-II)
HCOO <sup>-</sup>	formate ion	C(II), O(-I), H(I)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	ethanol	C(-II), O(-II), H(I)
C <sub>(s)</sub>	elemental carbon, e.g. graphite or diamond	C(0)
CH <sub>2</sub> O	formaldehyde	C(0)
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	glucose	C(0)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	ethane	C(-III)
CH <sub>4</sub>	methane	C(-IV)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	molecular sulfuric acid	S(VI), O(-II), H(I)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	bisulfate	S(VI), O(-II), H(I)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfate	S(VI), O(-II)
S <sub>8(s)</sub>	molecular, elemental sulfur	S(0)
H <sub>2</sub> S	hydrogen sulfide	S(-II), H(I)
HS <sup>-</sup>	bisulfide	S(-II), H(I)
S <sup>2-</sup>	sulfide	S(-II)
HNO <sub>3</sub>	molecular nitric acid	N(V), O(-II), H(I)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrate	N(V), O(-II)
HNO <sub>2</sub>	molecular nitrous acid	N(III), O(-II), H(I)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrite	N(III), O(-II)
N <sub>2</sub>	molecular, elemental nitrogen	N(0)
NH <sub>3</sub>	ammonia	N(-III), H(I)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ammonium	N(-III), H(I)

## Appendix 4: Equilibrium constants for environmentally relevant redox processes (Ref.: Pankow 1991)

**TABLE 19.2.** Data for selected redox reactions at 25°C/1 atm in order of increasing  $pe^{\circ}$  and  $E_{H}^{\circ}$ . (Data from Bard et al. (1985) and Stumm and Morgan (1981).) The reducing strength of the RED species tends to increase towards the top of the table, and the oxidizing strength of the OX species tends to increase towards the bottom of the table.

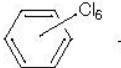
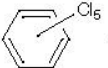
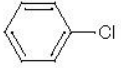
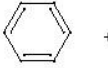
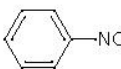
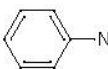
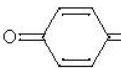
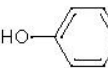
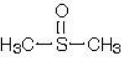
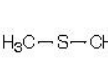
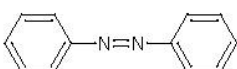

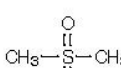
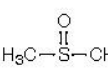
Reduction Half Reaction	$\log K$	$pe^{\circ}$	$pe^{\circ}(W)$	$E_{H}^{\circ}$
$OX + ne^{-} = RED$	$\frac{\{RED\}}{\{OX\}\{e^{-}\}^n}$	$\frac{1}{n} \log K$	$pe^{\circ} - \frac{pe^{\circ}}{n} 7$	$0.05916 pe^{\circ}$
$Na^{+} + e^{-} = Na_{(s)}$	-46.0	-46.0	-46.0	-2.71
$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn_{(s)}$	-26.0	-13.0	-13.0	-0.76
$FeCO_{3(s)} + 2e^{-} = Fe_{(s)} + CO_3^{2-}$	-25.58	-12.79	-12.79	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe_{(s)}$	-14.9	-7.45	-7.45	-0.44
$CO_{2(g)} + H^{+} + 2e^{-} = HCOO^{-}$	-9.66	-4.83	-8.33	-0.29
$CO_{2(g)} + 4H^{+} + 4e^{-} = CH_2O + H_2O$	-4.8	-1.2	-8.2	-0.071
$CO_{2(g)} + 4H^{+} + 4e^{-} = \frac{1}{6}C_6H_{12}O_6(\text{glucose}) + H_2O$	-0.8	-0.2	-7.2	-0.012
$2H^{+} + 2e^{-} = H_{2(g)}$	0.0	0.0	-7.0	0.00
$N_2(g) + 6H^{+} + 6e^{-} = 2NH_3$	9.5	1.58	-5.42	0.093
$S_{(s)} + 2H^{+} + 2e^{-} = H_2S$	4.8	2.4	-4.6	0.14
$Cu^{2+} + e^{-} = Cu^{+}$	2.7	2.7	2.7	0.16
$HCOO^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} = CH_2O + H_2O$	5.64	2.82	-7.68	0.17
$CO_{2(g)} + 8H^{+} + 8e^{-} = CH_4(g) + 2H_2O$	23.0	2.87	-4.13	0.17
$AgCl_{(s)} + e^{-} = Ag_{(s)} + Cl^{-}$	3.7	3.7	3.7	0.22
$CH_2O + 2H^{+} + 2e^{-} = CH_3OH$	8.0	4.0	-3.0	0.24
$SO_4^{2-} + 9H^{+} + 8e^{-} = HS^{-} + 4H_2O$	34.0	4.25	-3.63	0.25
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^{-} = 2Hg_{(l)} + 2Cl^{-}$	9.06	4.53	4.53	0.268
$N_2(g) + 8H^{+} + 6e^{-} = 2NH_4^{+}$	28.1	4.68	-4.65	0.28
$SO_4^{2-} + 10H^{+} + 8e^{-} = H_2S + 4H_2O$	41.0	5.13	-3.62	0.30
$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu_{(s)}$	11.4	5.7	5.7	0.34
$HSO_4^{-} + 7H^{+} + 6e^{-} = S_{(s)} + 4H_2O$	34.2	5.7	-2.47	0.34
$SO_4^{2-} + 8H^{+} + 6e^{-} = S_{(s)} + 4H_2O$	36.2	6.03	-3.3	0.36

**TABLE 19.2.** (continued)

Reduction Half Reaction	$\log K$	$pe^{\circ}$	$pe^{\circ}(W)$	$E_{H}^{\circ}$
$OX + ne^{-} = RED$	$\frac{\{RED\}}{\{OX\}\{e^{-}\}^n}$	$\frac{1}{n} \log K$	$pe^{\circ} - \frac{pe^{\circ}}{n} 7$	$0.05916 pe^{\circ}$
$CH_2O + 4H^{+} + 4e^{-} = CH_4(g) + H_2O$	27.8	6.94	-0.06	0.41
$Cu^{+} + e^{-} = Cu_{(s)}$	8.8	8.8	8.8	0.52
$CH_3OH + 2H^{+} + 2e^{-} = CH_4(g) + H_2O$	19.8	9.88	2.88	0.58
$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$	13.0	13.0	13.0	0.77
$Ag^{+} + e^{-} = Ag_{(s)}$	13.5	13.5	13.5	0.80
$NO_3^{-} + 7H^{+} + 6e^{-} = NH_3 + 2H_2O$	81.5	13.58	5.41	0.80
$NO_3^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} = NO_2^{-} + H_2O$	28.3	14.15	7.15	0.84
$NO_3^{-} + 10H^{+} + 8e^{-} = NH_4^{+} + 3H_2O$	119.2	14.9	6.15	0.88
$NO_3^{-} + 8H^{+} + 6e^{-} = NH_4^{+} + 2H_2O$	90.8	15.14	5.82	0.90
$MnO_{2(s)} + HCO_3^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} = MnCO_{3(s)} + 2H_2O$	25.8	15.9	5.4	0.94
$(\alpha)FeOOH_{(s)} + HCO_3^{-} + 2H^{+} + e^{-} = FeCO_{3(s)} + 2H_2O$	13.15	13.15	-0.85	0.78
$(\alpha)FeOOH_{(s)} + 3H^{+} + e^{-} = Fe^{2+} + 2H_2O$	13.5	13.5	-7.5	0.80
$(am)Fe(OH)_2 + 3H^{+} + e^{-} = Fe^{2+} + 3H_2O$	16.2	16.2	-4.8	0.96
$O_{2(g)} + 4H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O$	83.1	20.78	13.78	-1.23
$NO_3^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} = \frac{1}{2}N_{2(g)} + 3H_2O$	105.3	21.05	12.65	1.25
$MnO_{2(s)} + 4H^{+} + 2e^{-} = Mn^{2+} + 2H_2O$	43.6	21.8	7.8	1.29
$Fe^{3+} + CO_3^{2-} + e^{-} = FeCO_{3(s)}$	23.68	23.68	23.68	1.40
$Cl_2 + 2e^{-} = 2Cl^{-}$	47.2	23.6	23.6	1.40
$HOCl + H^{+} + e^{-} = \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	26.9	26.9	19.9	1.59
$ClO^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} = Cl^{-} + H_2O$	57.8	28.9	21.8	1.71
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} =$	59.6	29.80	22.80	1.76

## Appendix 5: Equilibrium constants for redox reactions of selected environmentally relevant organic compounds (Ref.: Schwarzenbach et al. 2002)

**Table 14.3** Standard Reduction Potentials and Average Standard Free Energies of Reaction (per Electron Transferred) at 25°C of Some Organic Redox Couples in Aqueous Solution (The reactions are ordered in decreasing  $E_{\text{H}}^0(\text{W})$  values.)<sup>a</sup>

Halfreaction		$E_{\text{H}}^0$ (V)	$E_{\text{H}}^0(\text{W})$ <sup>b</sup> (V)	$\Delta_{\text{r}}G_{\text{H}}^0(\text{W})/n$ <sup>c</sup> (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Oxidized Species	Reduced Species			
(1) $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3 + 2\text{e}^-$	= $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}^-$	+ 0.95	+ 1.13	- 109.0
(2) $\text{CBr}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	= $\text{CHBr}_3 + \text{Br}^-$	+ 0.89	+ 0.83	- 80.1
(3) $\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	= $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$	+ 0.79	+ 0.67	- 64.7
(4) $\text{CHBr}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	= $\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{Br}^-$	+ 0.67	+ 0.61	- 58.9
(5) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	= $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl} + \text{Cl}^-$	+ 0.70	+ 0.58	- 56.0
(6) $\text{CHCl}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	= $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	+ 0.68	+ 0.56	- 54.0
(7)  + $\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	=  + $\text{Cl}^-$	+ 0.68	+ 0.56	- 54.0
(8)  + $\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	=  + $\text{Cl}^-$	+ 0.54	+ 0.42	- 40.5
(9)  + $6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	=  + $2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.83	+ 0.42	- 40.5
(10)  + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	= 	+ 0.70	+ 0.28	- 27.0
(11)  + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	=  + $\text{H}_2\text{O}$	+ 0.57	+ 0.16	- 15.4
(12)  + $4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	= 2 	+ 0.31	- 0.10	+ 9.7
(13)  + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	=  + $\text{H}_2\text{O}$	+ 0.17	- 0.24	+ 23.2
(14) $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (cystine)	= $2\text{R}-\text{SH}$ (cysteine)	+ 0.02	- 0.39	+ 37.6

<sup>a</sup> Estimated from thermodynamic data Dean (1985); Vogel et al. (1987); Krop et al. (1994); Roberts et al. (1996); Totten and Roberts (2001). <sup>b</sup>  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ,  $\{\text{Cl}^-\} = 10^{-3}$ ,  $\{\text{Br}^-\} = 10^{-5}$ . <sup>c</sup>  $n$  = number of electrons transferred.

**Appendix 6: Cation exchange capacities (CEC) of various environmental materials found in the colloidal size fraction (Ref.: van Loon/Duffy 2005)**

---

<b>Material</b>	<b>CEC range (average) /cmol(+) kg<sup>-1</sup></b>
Kaolinite	3-15 (8)
Halloysite	4-10 (8)
Montmorillonite	80-150 (100)
Chlorite	10-40 (25)
Vermiculite	100-150 (125)
Hydrous iron and aluminium oxides	Ca. 4
Feldspar	1-2 (2)
Quartz	1-2 (2)
Organic matter	150-500 (200)

---

## Appendix 7: A few useful relationships (Ref.: Stumm&Morgan 1996)

--

**Table 2.6. Basic Relationships for Equilibria: Fixed  $T$  and  $p$  Systems**

1. Chemical potential of a species	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \{i\} = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \gamma_i$
2. Reference states for $\gamma_i$	$\gamma_i \rightarrow 1$ as $x_i \rightarrow 1$ or $x_i \rightarrow 0$ $\gamma_i \rightarrow 1$ as $\sum m_j \rightarrow 0$ or $\gamma_i \rightarrow 1$ as $m_i \rightarrow 0$
3. Standard states for $c_i$	$\gamma_i = 1$ and: $x_i = 1$ or $m_i = 1$
4. Reaction $\sum \nu_i M_i = 0$	$\Delta H = \sum_i \nu_i \bar{H}_i, \quad \Delta V = \sum_i \nu_i \bar{V}_i,$ $\Delta S = \sum_i \nu_i \bar{S}_i \quad \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i$
5. State function relationship	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
6. Equilibrium constant	$K = \prod_i \{i\}_{\text{eq}}^{\nu_i}$ $Q = \prod_i \{i\}^{\nu_i}$
7. Reaction quotient	
8. Standard free energy and $K$	$\Delta G^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = -5.71 \log K \text{ at } 25^\circ\text{C}$
9. Free energy and $Q$	$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$
10. $K$ , $m_i$ , and $\nu_i$	$K = \left( \prod_i \left( \frac{m_i}{m^\circ} \right)^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right)_{\text{eq}}$
11. $K$ and $T$	$\log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
12. $K$ and $P$	$\log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta V^\circ (P_2 - P_1)}{2.3RT}$

A simple help with large logarithms:

$$\ln 10^x = x \ln 10$$