

LÖSUNG 3

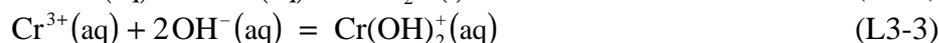
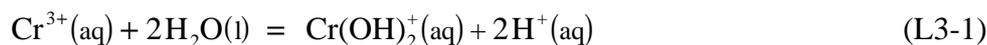
Lösungen die mit * bezeichnet sind, sind schwieriger und zeitlich aufwendiger; sie können als «nice to have» bezeichnet werden, die übrigen gelten als «need to have»

1. Mit etwas Erfahrung «sieht» man sofort, wie die 2 Gleichungen (U3-1) und (U3-2) umzuformen und zu addieren sind, um (U3-3) zu ergeben, fehlt die Erfahrung, so kann sich der Weg über die Matrix lohnen, wie unten dargestellt. In der letzten Spalte tragen wir den Faktor λ_i ein, mit welchem die Gleichung zu multiplizieren ist, um bei der Addition das erwünschte Resultat zu liefern.

Tabelle L3.1 Gleichungsmatrix

(i)	Cr ³⁺ (aq)	H ₂ O	Cr(OH) ₂ ⁺ (aq)	H ⁺ (aq)	OH ⁻ (aq)	Faktor λ_i
(U3-1) = (1)	-1	-2	1	2		1
(U3-2) = (2)		-1		1	1	-2
(x) = $\sum_i \lambda_i \cdot (i)$	-1	0	1	0	-2	
(U3-3) = (3)	-1		1		-2	

Somit ergibt 1x (U3-1) und 2x die Umkehrung von (U3-2) die Gleichung (U3-3):



Die Gleichgewichtskonstante, K , der Gl. (U3-3) ergibt sich zu:

$$K = (K_1)^1 \cdot (K_w)^{-2} = 10^{-9.7} \cdot 10^{28} = 10^{18.3}$$

2. Das Element C kommt links nur in der Glucose und rechts nur im Kohlendioxid vor, 1 Glucosemolekül ergibt 6 CO₂ Moleküle: $\nu_{\text{CO}_2} = 6$. Damit kennen wir die Summe des Elementes O rechts, 12 aus CO₂ und 3 aus Wasser; wir müssen links also 15 O erreichen, 6 davon liefert C₆H₁₂O₆, der Rest muss aus dem Nitration stammen, davon braucht es also deren 3: $\nu_{\text{NO}_3^-} = 3$. Nitrat ist einziger Reaktand mit dem Element N, Ammonium einziges Produkt, aus den 3 Nitrat erhalten wir folglich 3 Ammoniumionen: $\nu_{\text{NH}_4^+} = 3$. Als Letztes balancieren wir das Element H; die Summe rechts ist vollständig und ergibt 3·4 + 3·2 = 18, links hat's im Zucker 12, fehlen noch 6, also: $\nu_{\text{H}^+} = 6$. Damit erhalten wir die korrekte Reaktionsgleichung (L3-4):



Kontrolle: Elemente: links 6 C, (6+9) O, (12+6) H, 3 N; rechts 6 C, (12+3) O, (12+6) H, 3 N, alles i.O.! Ladungen: links +3; rechts +3 – alles i.O.! Wenn diese 2 Kontrollen stimmen, dürfte es unmöglich sein, eine stöchiometrisch unkorrekte Reaktionsgleichung formuliert zu haben.

- b) Der Quotient aus dem Produkt *aller* Reaktionsprodukte-Aktivitäten hoch deren stöchiometrischer Koeffizient über dem Produkt *aller* Reaktionsreaktanden-Aktivitäten hoch deren stöchiometrischer Koeffizient:

$$Q = \frac{\{\text{CO}_2(\text{aq})\}^6 \cdot \{\text{NH}_4^+(\text{aq})\}^3 \cdot \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\}^3}{\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})\} \cdot \{\text{NO}_3^-(\text{aq})\}^3 \cdot \{\text{H}^+(\text{aq})\}^6} \quad (\text{L3-5})$$

c)
$$K = \frac{\{\text{CO}_2(\text{aq})\}^6 \cdot \{\text{NH}_4^+(\text{aq})\}^3 \cdot \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\}^3}{\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})\} \cdot \{\text{NO}_3^-(\text{aq})\}^3 \cdot \{\text{H}^+(\text{aq})\}^6} \quad (\text{L3-6})$$

d) i) Q und K sind im *Ausdruck* identisch. ii) *Numerisch* muss der RQ durch *Messung* aller an der Reaktion beteiligten Spezies und dem Einsetzen der erhaltenen Werte im Ausdruck (L3-5) bestimmt werden – er kann *irgendeinen* Wert > 0 annehmen; K ist ein fester Wert, eine tabellierte *Konstante*, die für exakt diese Reaktion immer gilt.

e)* Vom Prinzip her dieselbe Problemstellung wie in Aufgabe 1, nur einiges komplizierter. Wir lösen das Problem in 2 Stufen. In der ersten berücksichtigen wir nur die ersten 4 Gleichungen (U3-5) bis (U3-8), d.h. ohne die N-haltigen Spezies in (L3-4) bzw. (U3-9) und (U3-10). Hierbei versuchen wir, eine korrekte Bilanzierung der Stoffe $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und $\text{CO}_2(\text{aq})$ zu erreichen. So lassen sich leicht λ_5 und λ_8 zu -1 und $+6$ eruiieren, dann findet sich λ_7 sofort über λ_8 wegen des $\text{CO}_2(\text{g})$. Das dadurch auftretende HCOO^- lässt sich mit $\lambda_6 = 1/2 \lambda_7$ wieder “eliminieren”, was uns unser Zwischenresultat (x_1) liefert:

Tabelle L3.2 Gleichungsmatrix

(i)	CH_2O	HCOO^-	H^+	e^-	$\text{CO}_2(\text{g})$	NO_3^-	NH_4^+	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{CO}_2(\text{aq})$	NO_2^-	l_i
(5)	-6								1			-1
(6)	1	-1	-3	-2				1				-6
(7)		1/2	-1/2	-1	-1/2							-12
(8)					-1					1		6
(x_1)	0	0	24	24	0	0	0	-6	-1	6	0	
(4)			-6			-3	3	3	-1	6		

In der 2. Stufe müssen wir nur noch die Gleichung x_1 mithilfe von (U3-9) und (U3-10) zur Zielgleichung (L3-4) bringen, also die N-Bilanz herstellen: Die $-3 \text{NO}_3^-(\text{aq})$ in (L3-4) bedingen ein $\lambda_9 = 3$, die $+3 \text{NH}_4^+(\text{aq})$ ein $\lambda_{10} = -9$. $1 \cdot (x_1) + \lambda_9 \cdot (\text{U3-9}) + \lambda_{10} \cdot (\text{U3-10})$ ergibt (x_2) welche identisch ist zu Gleichung (L3-4).

Tabelle L3.3 Gleichungsmatrix

(i)	CH_2O	HCOO^-	H^+	e^-	$\text{CO}_2(\text{g})$	NO_3^-	NH_4^+	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{CO}_2(\text{aq})$	NO_2^-	λ_i
(x_1)	0	0	24	24	0	0	0	-6	-1	6	0	1
(9)			-2	-2		-1		1			1	3
(10)			8/3	2			-1/3	-2/3			1/3	-9
(x_2)	0	0	-6	0	0	-3	3	3	-1	6	0	
(4)			-6			-3	3	3	-1	6		

Es sind natürlich beliebig verschiedene Zugänge zur Lösung des Gleichungssystems möglich, der vorliegende Lösungsweg ist *eine* Möglichkeit. Zusammengefasst sieht die Lösungsmatrix folgendermassen aus:

Tabelle L3.4 Gleichungsmatrix

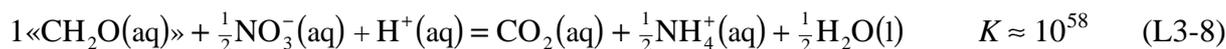
(i)	CH ₂ O	HCOO ⁻	H ⁺	e ⁻	CO ₂ (g)	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ O	C ₆ H ₁₂ O ₆	CO ₂ (aq)	NO ₂ ⁻	λ _i
(5)	-6								1			-1
(6)	1	-1	-3	-2				1				-6
(7)		1/2	-1/2	-1	-1/2							-12
(8)					-1					1		6
(9)			-2	-2		-1		1			1	3
(10)			8/3	2			-1/3	-2/3			1/3	-9
x	0	0	-6	0	0	-3	3	3	-1	6		
(4)			-6			-3	3	3	-1	6		

Hätten die Gleichgewichtskonstanten dieselben Nummern wie die Gleichungsnummern (was leider in der Aufgabenstellung verpasst wurde), so ergäbe sich folgende einfache Berechnungsgleichung, die natürlich stimmt (abgesehen von der Nummerierung):

$$K_4 = \prod_{i=5}^{10} (K_i)^{\lambda_i} = 10^{-24.0} \cdot 10^{-33.8} \cdot 10^{+58.0} \cdot 10^{-8.8} \cdot 10^{+84.9} \cdot 10^{+272.7} = 10^{348.9} \quad (\text{L3-7})$$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion der Oxidation (Mineralisierung) organischer Stoffe hat den absurd hohen Wert: $K \approx 10^{350}$!

- f) Der Wert von K hängt von *keiner* Aktivität ab, er ist *konstant* (abgesehen von seiner Temperaturabhängigkeit).
- g) Das Gleichgewicht, die Links- bzw. die Rechtslastigkeit der Reaktion, hängt ab von den Aktivitäten, das der Gl. (L3-4) hängt in 6ter Potenz von der Protonenaktivität ab.
- h) Der Multiplikationsfaktor der Gl (L3-4) ist $\lambda = 1/6$. Die Reaktionsgleichung und K ergeben:



3. Zur Berechnung der Aktivität einer Spezies B benötigen wir deren Stoffmengenkonzentration, c_B , und ihren Aktivitätskoeffizienten, γ_B . Um diesen zu berechnen braucht man die Ionenstärke, I , der Lösung und die Ladung der ionischen Spezies, z_B , deren Aktivitätskoeffizient man berechnen will. Für eine Rechnung nach der erweiterten Debye-Hückel Näherung benötigt man zusätzlich den Ionengrösseparameter, a .

- Berechnen wir zuerst die *Ionenstärke, I*: Wir müssen die Massenkonzentrationen der einzelnen Ionen im Mineralwasser in deren Stoffmengenkonzentrationen umrechnen und diese dann in der Gleichung für die Berechnung der Ionenstärke (Gl. (2-64)) einsetzen (die Stoffmengenkonzentration wird dann nochmals benötigt, um die Aktivitäten zu berechnen). Die Molmassen der Ionen erhalten wir durch Addition der Atommassen der im Ion enthaltenen Elemente (der Verlust oder Zugewinn an e⁻ bei Kationen bzw. Anionen hat auf deren Masse keinen nennenswerten Effekt und wird nicht berücksichtigt):

$$c_{\text{so}_4^{2-}} = \frac{960 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{(32.1 + 4 \cdot 16) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9.99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; \quad c_{\text{Ca}^{2+}} = 8.55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (\text{L3-9})$$

$$c_{\text{HCO}_3^-} = 4.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{Mg}^{2+}} = 3.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{Cl}^-} = 5.63 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; \\ c_{\text{Na}^+} = 6.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{F}^-} = 8.42 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{NO}_3^-} \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Aus der Summe aller im (Mineral-)Wasser vorhandenen Spezieskonzentrationen und deren Ladung wird die Ionenstärke gerechnet:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(\frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c^\circ} + \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{c^\circ} + \frac{c_{\text{Mg}^{2+}}}{c^\circ} \right) \cdot 4 + \left(\frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{c^\circ} + \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^\circ} + \frac{c_{\text{Na}^+}}{c^\circ} + \frac{c_{\text{F}^-}}{c^\circ} \right) \cdot 1 \right] = 4.65 \cdot 10^{-2} \quad (\text{L3-10})$$

- Als Zweites berechnen wir die individuellen Aktivitätskoeffizienten:

i) Mit Gleichung (2) aus Tab. 2.1, dem Ionengrösseparameter, a , aus Tab. 2.2 und der oben berechneten Ionenstärke, $I = 4.65 \cdot 10^{-2}$, erhalten wir für die individuellen Aktivitätskoeffizienten der Ionen $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ und $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$:

$$\log v_{\text{Ca}^{2+}} = -0.5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}}{1 + 0.33 \cdot 6 \cdot \sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}} = -0.302; \quad v_{\text{Ca}^{2+}} = 0.50 \quad (\text{L3-11})$$

$$\log v_{\text{Mg}^{2+}} = -0.5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}}{1 + 0.33 \cdot 8 \cdot \sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}} = -0.275; \quad v_{\text{Mg}^{2+}} = 0.53 \quad (\text{L3-12})$$

$$\log v_{\text{SO}_4^{2-}} = -0.5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}}{1 + 0.33 \cdot 4 \cdot \sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}} = -0.336; \quad v_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.46 \quad (\text{L3-13})$$

$$\log v_{\text{HCO}_3^-} = -0.5 \cdot 1^2 \cdot \frac{\sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}}{1 + 0.33 \cdot 4 \cdot \sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}} = -0.0839; \quad v_{\text{HCO}_3^-} = 0.82 \quad (\text{L3-14})$$

- Die Aktivität, a_B , einer gelösten Spezies B ist das Produkt aus ihrem Aktivitätskoeffizienten, γ_B , und ihrer standardisierten Stoffmengenkonzentration, c_B/c° :

$$a_B = v_B \cdot \frac{c_B}{c^\circ} \quad \text{oder:} \quad \{B\} = v_B \cdot \frac{[B]}{1 \text{ M}} \quad (\text{L3-15})$$

Wir erhalten für die Aktivitäten der 4 gelösten Ionen:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \equiv \{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})\} = 0.50 \cdot \frac{8.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{1 \text{ M}} = 4.28 \cdot 10^{-3} \approx 4.3 \cdot 10^{-3} \quad (\text{L3-16})$$

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 1.8 \cdot 10^{-3}; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} = 4.6 \cdot 10^{-3}; \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 3.3 \cdot 10^{-3}.$$

ii) Mit der Güntelberg-Approximation, die keine Ionentypen sondern nur -ladungen unterscheidet, wird es einfacher:

$$\log v_{\text{Ca}^{2+}} = \log v_{\text{Mg}^{2+}} = \log v_{\text{SO}_4^{2-}} = -0.5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}} = -0.355 \quad (\text{L3-17})$$

$$v_{\text{Ca}^{2+}} = v_{\text{Mg}^{2+}} = v_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0.355} = 0.44$$

$$\log \gamma_{\text{HCO}_3^-} = -0.5 \cdot \frac{\sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{4.65 \cdot 10^{-2}}} = -0.0887; \quad \gamma_{\text{HCO}_3^-} = 0.82 \quad (\text{L3-18})$$

Man beachte, dass mit der einfacheren Güntelberg-Approximation die Aktivitätskoeffizienten *unterschätzt* werden, d.h. kleiner werden, als mit der aufwendigeren erweiterten Debye-Hückel Rechnung, und dass sich die Abweichung mit zunehmender Ionenladung verschärft!

Wir erhalten für die Ionenaktivitäten mit der Güntelberg-Näherung mit Gl. (L3-15) und obigen Aktivitätskoeffizienten:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 3.8 \cdot 10^{-3}; \quad a_{\text{Mg}^{2+}} = 1.5 \cdot 10^{-3}; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} = 4.4 \cdot 10^{-3}; \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 3.3 \cdot 10^{-3}$$

4. a) Der Referenzzustand einer Lösung ist die unendlich verdünnte Lösung, dieser Zustand ist hypothetisch, aber sehr gut angenähert ist er realisierbar (z.B. 1 Prise Salz in einer Badewanne voll reinstem Wasser). Er gilt für alle in Lösung befindlichen Spezies.

Die Standardkonzentration gilt nur für 1 Spezies, und sie ist definiert als die Stoffmenge 1 Mol dieser Spezies in 1 Kubikdezimeter Lösung beliebiger Zusammensetzung.

- b) Man könnte als Messgrösse z.B. die Volumenänderung oder die Wärmeentwicklung beim Lösen einer Spezies in Wasser bestimmen wollen. Man würde dann zuerst die Prise reinstes Salz exakt wägen (und damit die Stoffmenge bestimmen) und dann die Volumenänderung resp. die Temperaturänderung messen, wenn diese Prise der Badewanne voll Wasser zugegeben wird (natürlich ist der Effekt extrem klein, aber *im Prinzip* ist er messbar!); dabei wurde der Referenzzustand (unendliche Verdünnung) eingehalten. Anschliessend lässt sich die festgestellte Volumen- resp. Temperaturänderung *hochrechnen*, wie wenn man 1 Mol Substanz pro Kubikdezimeter gelöst hätte (Extrapolation des Messwertes aus extrem verdünnter (idealer) Lösung auf eine 1-molare). Auf diesem Prinzip basieren alle Messdaten von gelösten Spezies, und je mehr Fortschritte man in der Messtechnik und -empfindlichkeit macht, desto besser kann man den Referenzzustand erreichen bei immer noch genügend exakter Messung der Messgrösse (z.B. Volumen, Temperatur).