

Mengenangaben:

Masse m [g]
 Volumen V [L] (laut Norm „l“, wegen Verwechslung mit „1“ hier groß geschrieben)
 Molzahl n [mol]
 Teilchenzahl N

Multiplikatoren:

*10	*100	*1000	*10 ⁶	*10 ⁹	*10 ¹²	*10 ¹⁵	*10 ¹⁸	*10 ²¹	*10 ²⁴
deka da	hecto h	kilo k (K)	mega M	giga G	tera T	peta P	exa E	Zetta Z	Yotta Y
*0,1	*0,01	*10 ⁻³	*10 ⁻⁶	*10 ⁻⁹	*10 ⁻¹²	*10 ⁻¹⁵	*10 ⁻¹⁸	*10 ⁻²¹	*10 ⁻²⁴
dezi d	centi c	milli m	micro μ	nano n	pico p	femto f	atto a	zepto z	yocto y

Gehaltsangaben (Index a betrachteter Stoff, Index i alle Stoffe, Index M Mischung)
(formal) dimensionslos (trotzdem muss immer gekennzeichnet werden, welche Größe gemeint ist, da offensichtlich $w_a \neq \varphi_a$):

Massenanteil $w_a = m_a / \sum m_i = m_a / m_M$
 Volumenanteil $\varphi_a = V_a / \sum V_i \neq V_a / V_M$
 nur bei idealen Mischungen ist $\varphi_a = \sigma_a = V_a / V_M$
 Stoffmengenanteil (Molenbruch) $x_a = n_a / \sum n_i = n_a / n_M$
 Teilchenzahlanteil $X_a = N_a / N_M = x_a$

Bruchteile:

	%	‰	ppm	ppb	ppt	ppq
	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁵
Massenanteil	10mg/g	1mg/g	1μg/g	1ng/g	1pg/g	1fg/g
oder	10g/kg	1g/kg	1mg/kg	1μg/kg	1ng/kg	1pg/kg
Volumenanteil	10mL/L	1mL/L	1mL/m ³	1μL/m ³	1nL/m ³	1pL/m ³

mit Dimension:

Massenkonzentration $\beta_a = m_a / V_M$
 Volumenkonzentration $\sigma_a = V_a / V_M$
 Stoff(mengen)konzentration $c_a = n_a / V_M$ (Molarität 1M = 1mol/L)

für ideale Gasgemische gilt (Satz von Avogadro) $x_a = \varphi_a = \sigma_a$ und $p_{ges} = \sum p_i$
 => Partialdruck $p_a = p_{ges} * x_a = p_{ges} * \varphi_a = p_{ges} * \sigma_a$

Exponentialwert einer Größe

$$pX = - \lg(\text{Zahlenwert von } X)$$

z.B. pH = - lg(c(H₃O⁺)/1mol/L)

Ideales Gasgesetz:

$$p * V = n * R * T \quad \text{oder} \quad R = \frac{p}{T} * \frac{V}{n} = \frac{p_0}{T_0} * \frac{V_0}{n} \quad R = 8,31 \text{ J/molK} = 0,0831 \text{ Lbar/molK}$$

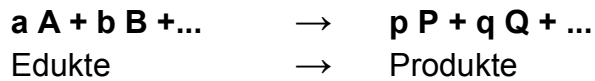
$$V_0 = 22,42 \text{ L/mol bei } T_0 = 0^\circ\text{C und } p_0 = 1013 \text{ mbar}$$

reale Mischungen:

Durch gegenseitige Beeinflussung der Bestandteile einer Lösung (besonders bei polaren Stoffen und Salzen) ist bei höheren Konzentrationen die wirksame oder scheinbare Konzentration (Aktivität a) nicht gleich der tatsächlichen Konzentration (Teilchendichte):

$$a_i = f_a * c_i \quad \lim_{a \rightarrow 0} f_a = 1$$

d.h. verdünnte Lösungen verhalten sich ideal ($a_i = c_i$). Die Aktivitätskoeffizienten müssen gemessen werden, nur für besondere Fälle gibt es Näherungsrechnungen (Van der Waalsche Gasgleichung, Debye-Hückel-Theorie der Elektrolyte)

Reaktionsgleichungen:

quantitativ:

Die Summe der Massen, der Atomzahlen, der Ladungen, der Oxidationszahlen muss auf beiden Seiten gleich sein.

Setzt man die stöchiometrischen Faktoren a_i [mol Stoff A_i /mol Reaktionsgleichungen (Rgl)] für Edukte negativ, für Produkte positiv, so erhält man:

$$\sum a_i A_i = 0$$

Bei einer Reaktion ändert sich das Volumen, die Energie, die Entropie usw. So ergibt sich z.B. die (molare) Volumenänderung $\Delta_r v$ für einen Umsatz von 1 Mol Reaktionsgleichungen (v_i = molares Volumen Stoff A_i)

$$\Delta_r v = \sum a_i v_i \approx \Delta_r a_{\text{gas}} \cdot R \cdot T$$

Massenwirkungsgesetz (MWG):

für eine umkehrbare Reaktion



berechnet sich im Gleichgewicht die Gleichgewichtskonstante (temperaturabhängig) zu

$$K(T) = \frac{\prod [\text{Produkte}]}{\prod [\text{Ausgangsstoffe}]}$$

Schreibweise: [Stoff] = **Konzentration des Stoffes** (in d. angepassten Einheit, s.u.)

Stöchiometrische Faktoren in der Reaktionsgleichung tauchen im MWG als Hochzahlen auf.

Für die Angabe der Konzentrationen gelten folgende Regeln:

gasförmige Stoffe:

Partialdruck p in atm (\approx bar)

gelöste Stoffe:

Stoffmengenkonzentration (Molarität) c in mol/L

Lösemittel sowie

separate feste und **flüssige** Stoffe:

Molenbruch x in mol/mol,

für reine Stoffe bzw. verdünnte Lösungen ist $x \approx 1$

Für nicht ideale Mischungen müssen an Stelle der Konzentrationen die korrigierten Größen gesetzt werden (Aktivität, s.o.). Da die Aktivitätskoeffizienten meist nicht genau bekannt sind, kann man hinreichend präzise Rechnungen in der Praxis nur für verdünnte Lösungen und Gasgemische bei mäßigem Druck durchführen.

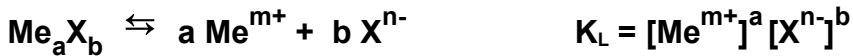
Abgekürzte Schreibweise:

durch diese Festlegung der Einheiten kann man diese weglassen und den verbleibenden Zahlenwert logarithmieren. Es ergibt sich der **Exponentialwert**

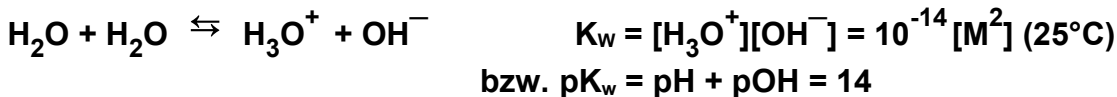
$$pK = -\lg(\text{Zahlenwert von } K)$$

Anwendungen des MWG

Löslichkeitsprodukt (für schwerlösliche Salze)

**Säure-Basen-Gleichgewichte und pH-Werte**

Ionenprodukt des Wassers



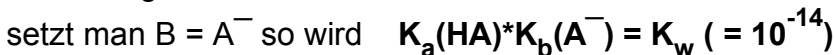
Säurekonstante (Index a von acid = Säure)



Basenkonstante



Beziehung zwischen K_a und K_b :



$$\text{bzw. } \text{p}K_a(\text{HA}) + \text{p}K_b(\text{A}^-) = \text{p}K_w = 14$$

Für die pK-Werte bedeuten wegen $\text{p}K = -\lg(K)$ Werte < 0 sehr starke Säuren / Basen; je höher der Wert, desto schwächer die Säure / Base.

Henderson-Hasselbalch-Gleichung (**Puffergleichung**):

logarithmieren und Umstellung der Gleichung für K_a ergibt für eine Mischung von schwacher Säure und deren Säurerest (Salz)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = \text{p}K_a + \lg \left(\frac{[\text{Salz}]}{[\text{Säure}]} \right)$$

pH-Wert von Ampholyten:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_s(\text{A}) + \text{p}K_s(\text{HA}^+))$$

Näherungsformeln für pH-Berechnung:

Säuren: $\text{pH} = -\lg(\alpha c_0)$ α = Dissoziationsgrad c_0 Ausgangskonzentration
starke Säuren ($\text{p}K_a \ll \text{pH}$): $\alpha \approx 1$, außer H_2SO_4 bei $c_0 \ll 0,01\text{M}$: $\alpha \approx 2$

schwache Säuren ($\text{p}K_a \gg \text{pH}$): $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg c_0$

Basen: $\text{pH} = 14 + \lg(\alpha c_0)$

starke Basen ($\text{p}K_b \ll 14 - \text{pH}$):

Alkalihydroxid $\alpha = 1$, Alkalioxid, Erdalkalioxid/-hydroxid (löslich) $\alpha = 2$, Alkalinitride $\alpha = 3$

schwache Basen: ($\text{p}K_b \gg 14 - \text{pH}$): $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg c_0 = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a(\text{HB}^+) + \frac{1}{2} \lg c_0$

In Gegenwart einer stärkeren Säure (Base) hat eine merklich schwächere Säure (Base) keinen Effekt auf den pH-Wert. Daher haben sehr schwache Säuren ($\text{p}K_a \geq 14$) und Basen ($\text{p}K_b \geq 14$) in wässriger Lösung keine Wirkung.

pK-Werte von Säuren und Basen

pK_S		Säure	Protonen- abgabe	Base	+ Proton		pK_B
≈ -9		HClO ₄	\rightleftharpoons	ClO ₄ ⁻	+ H ⁺		≈ 23
≈ -8		HI	\rightleftharpoons	I ⁻	+ H ⁺	sehr schwach	≈ 22
≈ -6		HBr	\rightleftharpoons	Br ⁻	+ H ⁺		≈ 20
≈ -6		HCl	\rightleftharpoons	Cl ⁻	+ H ⁺		≈ 20
≈ -3		H ₂ SO ₄	\rightleftharpoons	HSO ₄ ⁻	+ H ⁺		≈ 17
-1,32	sehr stark	HNO ₃	\rightleftharpoons	NO ₃ ⁻	+ H ⁺		15,32
0 ^{a)}		H ₃ O ⁺	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ H ⁺	sehr schwach	14,00
1,92		HSO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	SO ₄ ²⁻	+ H ⁺		12,08
1,96		H ₂ SO ₃	\rightleftharpoons	HSO ₃ ⁻	+ H ⁺	schwach	12,04
1,96	stark	H ₃ PO ₄	\rightleftharpoons	H ₂ PO ₄ ⁻	+ H ⁺		12,04
3,14		HF	\rightleftharpoons	F ⁻	+ H ⁺		10,86
3,35		HNO ₂	\rightleftharpoons	NO ₂ ⁻	+ H ⁺	schwach	10,65
3,75		HCOOH	\rightleftharpoons	HCOO ⁻	+ H ⁺		10,25
4,75	mittelstark	CH ₃ COOH	\rightleftharpoons	CH ₃ COO ⁻	+ H ⁺		9,25
6,52		H ₂ CO ₃	\rightleftharpoons	HCO ₃ ⁻	+ H ⁺	mittelstark	7,48
6,92		H ₂ S	\rightleftharpoons	HS ⁻	+ H ⁺		7,08
7,12		H ₂ PO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	HPO ₄ ²⁻	+ H ⁺		6,88
7,25		HClO	\rightleftharpoons	ClO ⁻	+ H ⁺		6,75
9,25		NH ₄ ⁺	\rightleftharpoons	NH ₃	+ H ⁺		4,75
9,40	schwach	HCN	\rightleftharpoons	CN ⁻	+ H ⁺		4,60
10,40		HCO ₃ ⁻	\rightleftharpoons	CO ₃ ²⁻	+ H ⁺	stark	3,60
12,32		HPO ₄ ²⁻	\rightleftharpoons	PO ₄ ³⁻	+ H ⁺		1,68
14,00	sehr schwach	H ₂ O	\rightleftharpoons	OH ⁻	+ H ⁺	ehr stark	0 ^{a)}
≈ 23		NH ₃	\rightleftharpoons	NH ₄ ⁺	+ H ⁺		≈ -9
≈ 24		OH ⁻	\rightleftharpoons	O ²⁻	+ H ⁺		≈ -10
≈ 40		H ₂	\rightleftharpoons	H ⁻	+ H ⁺		≈ -26
pK_S		Säure	Protonen- aufnahme	Base	+ Proton		pK_B

a) Für Lösungen starker Säuren und Basen in Wasser werden in der Literatur auch die Werte $pK_S(H_3O^+) = pK_B(OH^-) = -1,74$ benutzt, die sich mit der Konzentrationsangabe für Wasser ($\chi_{H_2O} = 55,5 \text{ mol}^{-1}$) berechnen lassen.

Näherungsformel f. Nichtmetall-Sauerstoff-Säuren:

$pK_S \approx 7 - 5 \cdot n(O) + 5 \cdot n(H) - 10 \cdot \text{Ladung}$

- z.B. H₃PO₄ : $pK_S \approx 7 - 5 \cdot 4 + 5 \cdot 3 = 2$ (1,96)
- HNO₃ : $pK_S \approx 7 - 5 \cdot 3 + 5 \cdot 1 = -3$ (-1,32)
- HPO₄²⁻ : $pK_S \approx 7 - 5 \cdot 4 + 5 \cdot 1 - 10 \cdot (-2) = 12$ (12,32)
- HCOOH: $pK_S \approx 7 - 5 \cdot 2 + 5 \cdot 1 = 2$ (3,75)

starke Abweichung für Kohlensäure wegen Gleichgewicht $H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$

Elektrolyte:

Lösliche Salze dissoziieren im polaren Lösemittel (meist Wasser):



Die Lösung wird zum **Ionenleiter** („Leiter 2. Klasse“)

Elektrolytische Leitfähigkeit:

Für ideale Lösungen berechnet sich die Leitfähigkeit κ (Kappa)

$$\kappa = \sum c_i \Lambda_i \quad \text{mit den molaren (bzw. spezifischen) Leitfähigkeiten } \Lambda_i$$

z.B. gilt für NaCl: $\Lambda \approx 2 \text{mS} \cdot \text{L}/(\text{cm} \cdot \text{g})$, d.h. Bei $\beta_{\text{NaCl}} = 1 \text{g/L}$ ist $\kappa \approx 2 \text{mS/cm}$ (25°C)

(oft steht Λ auch für die „Äquivalentleitfähigkeit“ [$\text{S} \cdot \text{L}/(\text{val} \cdot \text{cm})$], dann ist $\kappa = \sum c_i z_i \Lambda_i$)

Elektrochemie:

Räumliche Trennung einer Redoxreaktion in Reduktion (Kathode) und Oxidation (Anode):

Die elektrochemische Zelle (Kette) besteht aus zwei Halbzellen (Halbketten, Elektroden)

**Faradaysche Gesetze:**

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

$$\text{mit } F = 96487 \text{As/mol } e^- \text{ (Faraday-Konstante)}$$

Elektrochemisches Potential (Halbzellenpotential)

Peterssche Gleichung (Nernstsche Gleichung) für Halbzellenpotentiale im Gleichgewicht: (d.h. stromlos gemessen)

$$E = E_0 + \frac{NF}{z} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E = Elektrochemisches Potential

E_0 = Standardpotential für eine Halbzellenreaktion

NF = (dekadischer) Nernstfaktor $\approx 0,2 \text{mV/K} \cdot T$, d.h. $NF \approx 0,06 \text{V}$ bei 300K

z = Zahl der Elektronen laut Reaktionsgleichung

$[\text{Ox}]$ = Produkt der Zahlenwerte **aller** Konzentrationen **aller** Stoffe auf der oxidierten Seite der Rgl (=Seite mit den Elektronen) (stöchiometrische Faktoren = Hochzahlen)

$[\text{Red}]$ = Produkt der Zahlenwerte **aller** Konzentrationen **aller** Stoffe auf der reduzierten Seite.

bezüglich der **Einheiten** gelten die gleichen **Regeln** wie beim Massenwirkungsgesetz.

Wichtig: Ein **Standardpotential** gehört immer zu **einer bestimmten**, anodischen oder kathodischen Reaktionsgleichung. Es ergibt sich, wenn alle Stoffe in der Rgl. Konzentrationen mit Zahlenwert 1 haben ($\lg 1 = 0$, $E = E_0$). Daher ist die Wahl (Festlegung) der Konzentrationseinheiten maßgebend für den Betrag des Standardpotentials.

Elektrochemische Spannungsreihe von Metallen in saurer Lösung

Red.	\rightleftharpoons	Ox.	+ e ⁻	E ₀ (Volt)
Li	\rightleftharpoons	Li ⁺	+ e ⁻	- 3,05
K	\rightleftharpoons	K ⁺	+ e	- 2,93
Ca	\rightleftharpoons	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2,87
Na	\rightleftharpoons	Na ⁺	+ e ⁻	- 2,71
Mg	\rightleftharpoons	Mg ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2,37
Be	\rightleftharpoons	Be ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1,85
Al	\rightleftharpoons	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1,66
Mn	\rightleftharpoons	Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1,19
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,76
Cr	\rightleftharpoons	Cr ³⁺	+ 3 e ⁻	- 0,74
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,44
Cd	\rightleftharpoons	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,40
Co	\rightleftharpoons	Co ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,28
Ni	\rightleftharpoons	Ni ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,23
Sn	\rightleftharpoons	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,14
Pb	\rightleftharpoons	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,13
<hr/>				
H ₂	\rightleftharpoons	2 H ⁺	+ 2 e ⁻	± 0,00
<hr/>				
Sb + H ₂ O	\rightleftharpoons	SbO ⁺ + 2 H ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,21
Bi + H ₂ O	\rightleftharpoons	BiO ⁺ + 2 H ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,32
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
Ag	\rightleftharpoons	Ag ⁺	+ e ⁻	+ 0,80
Hg	\rightleftharpoons	Hg ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,85
Pd	\rightleftharpoons	Pd ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,99
Pt	\rightleftharpoons	Pt ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 1,20
Au	\rightleftharpoons	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+ 1,50

Elektrochemische Spannungsreihe von Nichtmetallen in saurer Lösung

Red.	\rightleftharpoons	Ox.	+ e ⁻	E ₀ (Volt)
2 J ⁻	\rightleftharpoons	J ₂	+ 2e ⁻	+ 0,54
2 Br ⁻	\rightleftharpoons	Br ₂	+ 2e ⁻	+ 1,07
2 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 4 H ⁺	+ 4e ⁻	+ 1,23
2 Cl ⁻	\rightleftharpoons	Cl ₂	+ 2e ⁻	+ 1,36
2 F ⁻	\rightleftharpoons	F ₂	+ 2e ⁻	+ 3,06