

1 Aufbau der Stoffe

1.1 Bindungsarten

- Kovalente Bindung (Atombindung)
 - 2 nichtmetallische Atome
 - Moleküle
- Ionenbindung
 - Elektrostatische Anziehung zwischen pos. (Kation) und neg. (Anion) geladenem Ion
 - Ionengitter (Salze)
- Metallbindung
 - Elektrostatische Anziehung zwischen met. Kation und delokalisiertem Elektron
 - Kationengitter (Metalle und Legierungen)

1.2 Stoffklassen

- Flüchtige Stoffe (molekulare Stoffe und Edelgase)
 - **Eigenschaften:** tiefe Schmelz- und Siedetemperatur, nicht leitend, weich
 - **Aufbau:** Molekül (abgeschlossener Atomverband aus Nichtmetallatomen), Edelgase kommen atomar vor
 - **Bindungsart:** Atombindung, gemeinsames Elektronenpaar zw. neutralen Nichtmetallatomen
 - **Beispiel:** CO_2 , I_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Salzartige Stoffe
 - **Eigenschaften:** hohe Schmelz- und Siedetemperatur, im flüssigen oder gelösten Zustand leitend, als Feststoff hart und spröde
 - **Aufbau:** bestehen aus Ionen, die ein unendlich grosses 3-dimensionales Gitter bilden
 - **Bindungsart:** Ionenbindung, elektrostatische Anziehung (Coulomb-Kraft) zwischen Kationen und Anionen
 - **Beispiel:** CaCO_3 , CaSO_4 , Na_2CO_3
- Metallische Stoffe
 - **Eigenschaften:** elektrisch leitend, metallischer Glanz, häufig hohe Schmelz- und Siedetemperaturen, verformbar, gute Wärmeleiter
 - **Aufbau:** Metallkationen, die ein unendlich grosses 3-dimensionales Gitter bilden, sind von Elektronengas umgeben
 - **Bindungsart:** Metallbindung, elektrostatische Anziehung (Coulomb-Kraft) zwischen Kationen und Elektronengas
 - **Beispiel:** Metalle und Legierungen (Messing, Stahl, Amalgam)
- Hochmolekulare Stoffe (Polymere)
 - **Eigenschaften:** sehr hart, sehr hohe Schmelz- und Siedetemperatur, nicht leitend
 - **Aufbau:** Atomgitter, die sowohl Nichtmetall- als auch Metallatome enthalten können
 - **Bindungsart:** Atombindung, Ionenbindung
 - **Beispiel:** C , SiO_2 , Al_2O_3
- Diamantartige Stoffe
 - **Eigenschaften:** keine definierte Schmelztemperatur sondern allmähliches Erweichen, kein Verdampfen sondern Zersetzung
 - **Aufbau:** sehr lange Moleküle, die aus Atomgruppen (Monomeren) bestehen
 - **Bindungsart:** Atombindung

– **Beispiel:** Kunststoffe (Nylon, PVC, PET, Silikon), natürliche Polymere (Eiweiss, Stärke, DNA)

1.3 Stoffmengen und Stoffmassen

1 mol entsprechen $6.02 \cdot 10^{23}$ Stoffteilchen. Die Zahl $6.02 \cdot 10^{23}$ wird als Avogadro-Zahl N_A bezeichnet.

1.3.1 Molare Masse

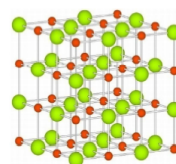
Die molare Masse M ist die Masse von 1 mol eines Stoffes.

$$M = \frac{m}{n} \quad [M] = \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

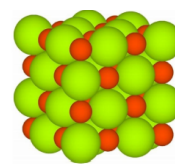
1.4 Kristallstrukturen

- Kristalline Feststoffe (regelmässige Anordnung = Fernordnung), z.B. Metalle, Salze, diamantartige
- Amorphe Feststoffe (unregelmässige Anordnung = Nahordnung), z.B. Kunststoffe, Glas

1.4.1 Das Harte-Kugeln-Modell

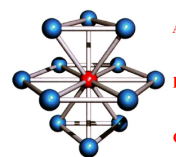


(a) Raumgittermodell

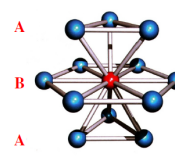


(b) Kugelpackungsmodell

1.5 Dichteste Kugelpackungen



(a) Kubisch dichteste Kugelpackung



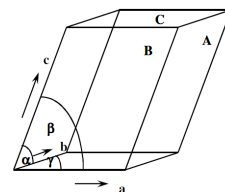
(b) Hexagonal dichteste Kugelpackung

1.5.1 Lücken

- Oktaederlücken: oktaedrisch von 6 Atomen umgeben
- Tetraederlücken: tetraedrisch von 4 Atomen umgeben
- Koordinationszahl (KZ): Zahl der nächsten Nachbar- teilchen (12 bei dichtester Kugelpackung)

1.6 Elementarzelle

Kleinste Einheit einer Kristallstruktur. Erlaubt eindeutige Beschreibung des atomaren Aufbaus.



Durch 6 Gitterparameter a , b , c , α , β , γ eindeutig bestimmt. Es existieren 14 Arten von Elementarzellen. Die drei häufigsten sind:



(a) kubisch flächenzentriert



(b) hexagonal dichtest gepackt



(c) kubisch raumzentriert

1.7 Packungsdichte

Packungsdichte $P = \frac{V_{\text{Atome}}}{V_{\text{Elementarzelle}}}$, macht Aussage zu Raumausnutzung.

1.8 Gitterfehler

- Versetzung
- Unbesetzter Gitterplatz
- Fremdatom in Gitterlücke
- Fremdatom in Gitterplatz

2 Atombau

2.1 Atome

Atome bestehen aus Atomkern (p^+ , n) und Atomhülle (e^-).

Elementarteilchen	Masse	El. Ladung
Proton p^+	1.0073 u	1+
Neutron n	1.0087 u	0
Elektron e^-	0.0005 u	1-

Atomare Masseinheit u : $\frac{1}{12}$ der Masse eines C-12 Atoms.

Elementarladung e : $\pm 1.602 \cdot 10^{-19} C$ (C : Coulomb)

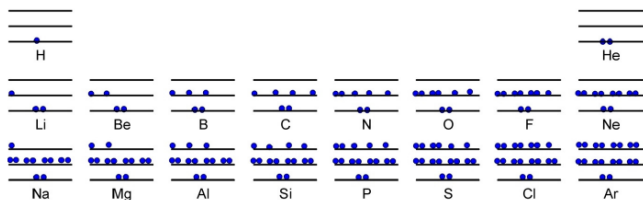
Schreibweise von Atomen: $\frac{\text{Atommasse}}{\text{Ordnungszahl}} X^{\text{Ladung}}$

2.2 Isotope

Atome eines Elements, die sich in ihrer Neutronenzahl unterscheiden.

2.3 Elektronen

Elektronen befinden sich auf bestimmten, diskreten Energieniveaus (Schalen: K,L,M,N,...).



Ionisierungsenergie E_{Ion} : Energie, welche benötigt wird um ein e^- vollständig aus einem Atom zu entfernen.

Maximale Anzahl e^- pro Energieniveau: $2 \cdot n^2$ (n : Nummer des Energieniveaus)

Valenzelektronen: Elektronen des höchsten Energieniveaus. Zahl der VE bestimmt chem. Eigenschaften eines Elements
Atomrumpf: Atom ohne Valenzelektronen

Rumpfladung: Ladung des Atomrumpfs

Energieniveaus werden aufgrund der Abstossung der e^- in Unterniveaus (s,p,d,f,...) aufgeteilt. Unterniveaus verschiedener Hauptniveaus können sich überlappen (z.B. 4s liegt tiefer als 3d).

2.4 Orbitalmodell

Welle-Teilchen-Dualismus $\Rightarrow e^-$ können als stehende Welle betrachtet werden.

Orbital: Raum, in dem sich ein e^- mit grösster Wahrscheinlichkeit aufhält.

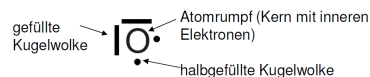
2.4.1 Regeln für Elektronenkonfiguration

1. Besetzung der Orbitale mit e^- nach aufsteigender Energie.
2. Pauli-Prinzip: max. 2 e^- pro Orbital.
3. Hund'sche Regel: Orbitale mit gleicher Ordnung werden zuerst mit 1 e^- besetzt.

Ordnungs- zahl	Element- symbol	K 1s	L 2s 2p	Kurzschreib- weise
1	H	\uparrow	\square	$1s^1$
2	He	$\uparrow\downarrow$	\square	$1s^2$
3	Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$1s^2 2s^1$
4	Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2$
5	B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$

2.5 Lewis-Schreibweise

Meist spielen nur Valenzelektronen eine Rolle \Rightarrow nur VE zeichnen.



2.6 Edelgasregel

Alle Atome sind bestrebt eine Edelgaskonfiguration zu erreichen, d.h. 8 VE. Ausnahmen: H, He.

- Metallatome: Abgabe von e^- (kl. Rumpfladung) \Rightarrow Kationen
- Nichtmetallatome: Aufnahme von e^- \Rightarrow Anionen, oder Teilen von e^- mit anderen Atomen (Moleküle)

3 Metalle

Typische Eigenschaften: gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit, Duktilität, Glanz

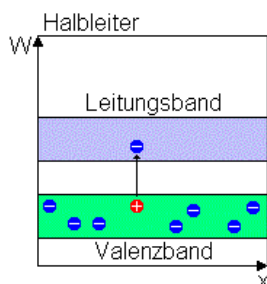
3.1 Elektronengas-Modell

Metallkationen bilden ein Gitter, die VE sind delokalisiert (frei beweglich), weil Metalle kleine E_{Ion} haben.

Metallische Bindung: ungerichtete elektrostatische Anziehung zwischen Metallkationen und e^- -Gas.

Im Energiebänder-Modell: kleine Verbotene Zone zwischen Valenz- und Leitungsband, ca. 0-3 eV (Si: 1.12 eV bei 300K)

Bei steigender Temperatur: Zufuhr von Energie $\Rightarrow e^-$ aus Valenzband kann ins leere Leitungsband springen und hinterlässt Lücke im Valenzband = Defektelektron.



4.2 Dotierung

Einbringen von Fremdatomen zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften.

4.2.1 n-Halbleiter

El. Leitung v.a. durch e^- .

Bsp. Dotierung von Si mit As: 1 As-Atom pro 10^7 Si-Atome. \Rightarrow 1 schwach gebundenes Valenz- e^- pro As-Atom \Rightarrow Steigerung der Leitfähigkeit um Faktor 10^6 .

5. Valenz- e^- entspricht einem vollen Energieband (Donatorband) knapp unterhalb des Leitungsbands.

4.2.2 p-Halbleiter

El. Leitung v.a. durch (positive) Defektelektronen.

Bsp. Dotierung von Si mit B: 1 B-Atom pro 10^6 Si-Atome. \Rightarrow 1 fehlendes e^- pro B-Atom \Rightarrow Defektelektron (Loch) kann von Si-Valenz- e^- besetzt werden \Rightarrow positive Löcher.

Defektelektron entspricht leeren Energieband (Akzeptorband) knapp oberhalb des Valenzbandes.

5 Salze

5.1 Aufbau

Salzartige Stoffe bestehen aus Kationen (oft Metallionen) und Anionen (immer Nichtmetallionen). Ungerichtete elektrostatische Kräfte zwischen Ionen.

Ionische Bindung: Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen allen Kationen und Anionen. $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 + Q_2}{d^2}$

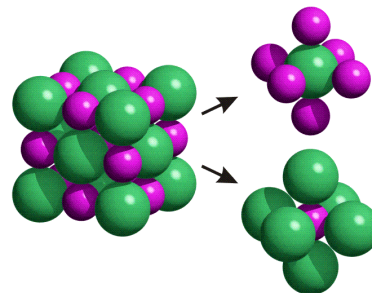
Kristalline Stoffe, oft in dichtester Kugelpackung angeordnet, (abhängig von Ionengröße und Ionenverhältnis) z.B. NaCl-Typ:

5.2 Salzformel

Verhältnisformeln. z.B. NaCl: $\text{Na}^+ : \text{Cl}^- = 1:1$

Bestimmung:

1. Ionen erfüllen Edelgasregel \Rightarrow Ionenladung der Elemente



2. Salze sind insgesamt neutral

5.3 Nomenklatur

Name Kation + (griech./lat.) Name Anion + -id

Bei Übergangsmetallen: Kationenladung als römische Ziffer.

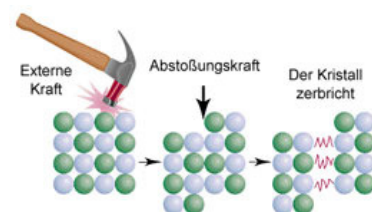
5.4 Gitterenergie

E_G : Energie, um ein Salz in seine freien Ionen zu zerlegen (bzw. umgekehrt). Vor allem durch Coulombkraft bestimmt: $E_G = f(\text{Ionenladungen, Ionengröße})$

5.5 Eigenschaften

5.5.1 Sprödigkeit

Starke Wechselwirkung zwischen Ionen \Rightarrow relativ hart. Abstossung zwischen gleichartigen Ionen \Rightarrow Sprödigkeit.



5.5.2 Schmelz- und Siedepunkt

Starke Wechselwirkungen \Rightarrow hohe Schmelz- und Siedepunkte (Aufwendung der Gitterenergie E_G notwendig \Rightarrow abhängig von Ionenladung, Abstand, Größe d. Ionen, Gittertyp).

5.5.3 Elektrische Leitfähigkeit

Als Feststoff: keine elektrische Leitfähigkeit, gelöst: gute Leitfähigkeit.

5.5.4 Löslichkeit

Viele Salze gut wasserlöslich (nur mit polaren Lösungsmitteln). Vorgang:

1. Oberflächen-Ionen ziehen Dipolmoleküle ($\delta+$, $\delta-$) an
2. Ablösen und Hydratation der Ionen.

Schreibweise: $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Abschätzen: Löslichkeit E_G Ionenladung und Ionengröße

6 Molekulare Stoffe

Moleküle sind abgeschlossene Atomverbände aus *nichtmetallischen* Atomen.

immer gut löslich sind:	oft schwer löslich sind:
<ul style="list-style-type: none"> • alle Alkalisalze (NaCl, KOH, ...) • alle Ammoniumsalze (NH₄Cl, ...) • alle Nitratsalze (Pb(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, ...) • alle Hydrogencarbonate (Ca(HCO₃)₂, ...) 	<ul style="list-style-type: none"> • viele Sulfidsalze (PbS, ...) • viele Phosphatsalze (AlPO₄, ...) • viele Carbonatsalze (CaCO₃, ...)

Atombindung (kovalente Bindung): Gemeinsames bindendes Elektronenpaar zwischen 2 Nichtmetallatomen.

Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell (EPA-Modell): Elektronenpaare stoßen sich gegenseitig maximal ab.

6.1 Polare Bindung

Elektronegativität (EN): Fähigkeit eines Atoms, Bindungselektronen anzuziehen. Die EN ist grösser, je grösser die Rumpfladung und je kleiner der Rumpfradius ist. (im PSE aufgeführt)

Polarität einer Bindung: $\Delta EN = |EN_1 - EN_2|$.

- $\Delta EN = 0$: apolare Bindung
- $0 < \Delta EN \leq 1.5$: polare Bindung, Partialladungen $\delta+$, $\delta-$
- $\Delta EN > 1.5$: ionische Bindung

Moleküle sind *Dipole* (polare Moleküle), wenn die Schwerpunkte der Partialladungen nicht zusammenfallen.

6.2 Zwischenmolekulare Kräfte

Anziehende Kräfte, die zwischen Molekülen herrschen und Stoffeigenschaften (mp, bp; Mischbarkeit; Viskosität; Oberflächenspannung; ...) beeinflussen. Normalerweise schwächer als kovalente Bindungen.

- Dipol-Dipol Kräfte: gegenseitige Anziehung von Dipolmolekülen aufgrund unterschiedlicher Partialladungen. Je polarer, desto grösser.
- Van-der-Waals Kräfte: gegenseitige Anziehung von unpolaren Molekülen aufgrund kurzzeitig ungleichmässig verteilter Elektronen. Sehr schwach, mehr $e^- \Rightarrow$ stärker, zwischen allen Molekülen
- Wasserstoffbrücken (H-Brücken): Anziehung zwischen stark positiv polarisierten H-Atomen und freien Elektronenpaaren von stark elektronegativen Atomen (F, O, N) \Rightarrow existieren nur bei H-F, H-O oder H-N Bindungen. Stärkste zwischenmolekulare Kräfte.

6.2.1 Siedepunkt abschätzen

Prinzip: Beim Verdampfen müssen zwischenmolekulare Kräfte überwunden werden \Rightarrow grosse zw.molek. Kräfte \Leftrightarrow hoher bp.

6.2.2 Löslichkeit abschätzen

Prinzip: Ein molekularer Stoff ist löslich, wenn er mit dem Lösungsmittel dieselbe Art zwischenmolekularer Kräfte ausbilden kann.

Halbpolare Stoffe besitzen eine polare Gruppe (z.B. -OH) und einen nicht zu langen unpolaren Teil (z.B. KW-Kette). Je länger die KW-Kette desto hydrophober, schlechter löslich wird das Molekül.

7 Hochmolekulare Stoffe - Polymere

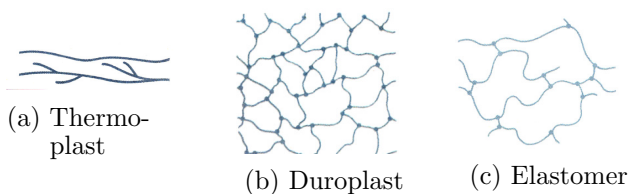
Hochmolekulare Stoffe bestehen aus sehr langen Molekülen, sog. *Makromolekülen*, mit einer Molaren Masse von $\geq 10^4$ g/mol. Makromoleküle lassen sich in kleine, sich wiederholende Abschnitte, *Monomere*, unterteilen.

7.1 Unterscheidung

- natürlich vorkommende hochmolekulare Stoffe, z.B. Baumwolle
- künstlich hergestellte hochmolekulare Stoffe (Kunststoffe)
 - Thermoplaste (lineare oder verzweigte Makromoleküle)
 - Duroplaste (engmaschig vernetzte Makromoleküle)
 - Elastomere (weitmaschig vernetzte Makromoleküle)

7.2 Eigenschaften

- geringe Dichte (0.8 bis 2 g/cm³), weil Atome (v.a. C, H) geringe Masse haben.
- grosse chemische Beständigkeit, weil keine reaktionsfreudigen Gruppen.



- kein Siedepunkt, sondern Zersetzung, weil VdW-Kräfte oder Vernetzung
- sehr geringe elektrische und Wärme-Leitfähigkeit, weil keine geladenen, frei beweglichen Teilchen vorhanden

7.3 Thermoplaste

Bsp. Polyethen (PE), Polypropen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), ...

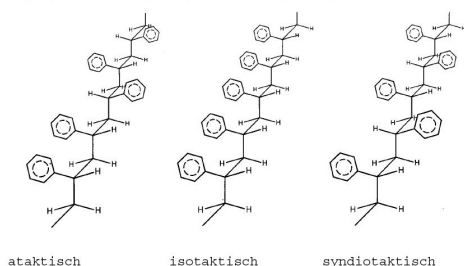
Lineare oder verzweigte Makromoleküle. Länge: 0.001 bis $1\mu\text{m}$. Kettenlänge kann innerhalb des Polymers variieren.

Polymerisationsgrad: durchschnittliche Anzahl Monomere pro Makromolekül.

Thermoplaste sind teilkristallin, d.h. es können kristalline und amorphe Bereiche vorkommen.

7.3.1 Taktizität

Taktizität bezeichnet die räumliche Anordnung der Seitenketten / Fremdatome. Kann durch Herstellung beeinflusst werden.



- ataktisch: amorphe Kunststoffe
- isotaktisch: hoher Kristallinitätsgrad möglich

7.3.2 Eigenschaften

- schlecht löslich oder unlöslich (VdW-Kräfte)
- keinen Schmelzpunkt, sondern einen Schmelzbereich (unterschiedlich starke VdW-Kräfte innerhalb)
- Durchlaufen beim Erwärmen versch. Aggregatzustände: fest \rightarrow elastisch \rightarrow plastisch \rightarrow flüssig \rightarrow Zersetzung
- Kristallinität beeinflusst Eigenschaften stark. Je kristalliner, desto höhere VdW-Kräfte
- Lange, unverzweigte Makromoleküle \Rightarrow hohe Kristallinität, hohe Steifigkeit, hoher Schmelzbereich

7.4 Duroplaste

Bsp. Phenoplaste PF (Isoliermaterial, Steckdosen), Aminoplaste (Spannplattenleim), Ungesättigte Polyesterharze UP, Epoxidharze EP

Engmaschig vernetzte Makromoleküle \Rightarrow hart, spröde, zerbrechlich, hitzebeständig (Netzstruktur bleibt beim Erwärmen erhalten) bis zur Zersetzung.

7.5 Elastomere

Bsp. Vernetzte Polyurethane (PUR), Naturkautschuk (NR), Chloropren-Kautschuk (CR), Silikon-Kautschuk

Räumlich weitmaschig verknüpfte Makromoleküle \Rightarrow elastisch, Zersetzung bei starkem Erwärmen.

7.6 Herstellung von Polymeren

Polymerisation: Verknüpfung der Monomere unter Spaltung einer Doppelbindung und Bildung einer neuen Einfachbindung \Rightarrow kettenartige Makromoleküle \Rightarrow Thermoplaste

Vulkanisation: Vernetzung von Makromolekülen mit Doppelbindungen. Ablauf: Zugabe von Schwefel S_8 , Spaltung der S_8 -Moleküle, Vernetzung der Makromoleküle, Produkt wird elastisch.

7.7 Verarbeitung von Polymeren

Extrusion: Polymer-Granulat wird verflüssigt und mittels Druck in eine Form gepresst, z.B. Rohre, Schläuche.

Spritzgießen: Wie Extrusion, jedoch wird das Polymer in eine fertige Form gespritzt, z.B. Tupperware, Kübel.

Blasformen: Rohling wird unter Druck und Temperatur innerhalb einer Form aufgeblasen, z.B. Getränkeflaschen.

8 Atomgitter

8.1 Modifikationen des Kohlenstoffs

Graphit: wabenförmige Schichten aus C_6 -Ringern \Rightarrow jedes Atom geht 3 Bindungen an, das 4. Valenz- e^- ist delokalisiert. Zwischen den Schichten herrschen VdW-Kräfte (\Rightarrow weich). Eigenschaften: sehr weich, el. Leiter, metallischer Glanz.

8.2 Diamantartige Stoffe

Stoffe, die sehr hart sind, Bsp. Diamant C_D (Mohs-Härte 10), Quarz SiO_2 (7), Korund Al_2O_3 (9)

Atomarer Aufbau sehr unterschiedlich. Diamant: Atomgitter mit kovalenten Bindungen, Quarz: Atomgitter mit kovalent-ionischen Bindungen, Korund: Ionengitter (d.h. ein Salz).

8.3 Quarz (SiO_2)

Si-Atome tetraedrisch, kovalent mit O-Atomen gebunden \Rightarrow kovalent-ionische Bindungen. Aufbau ähnlich wie bei C_D .

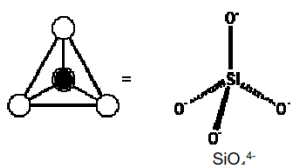
Eigenschaften: el. Isolator, Härte 7, Schwingung bei Anlegen eines el.-mag. Feldes.

8.4 Silikate

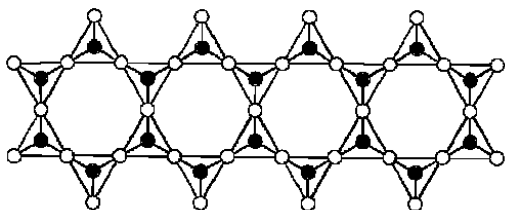
Bsp. natürliche: Sand, Sandstein, Granit, Glimmer, Smaragd, Asbest; synthetische: Glas, Zement, Beton, Glaskeramik

8.4.1 Atomarer Aufbau

Aus SiO_4^{4-} Tetraedern aufgebaut.



Unterschiedliche Verknüpfungen der Tetraeder ergeben verschiedene Silikate. Bsp. Gruppensilikat $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (zwei Tetraeder), Ringsilikate (unterschiedlich grosse Ringe möglich), Kettensilikate, Bandsilikate (siehe Bild unten), Schichtsilikate (Bandsilikate nebeneinander angeordnet)



3-dimensionales Atomgitter (Gerüstsilikat) $\Rightarrow \text{SiO}_2$ Quarz

8.4.2 Salzartige Silikate

Nicht verknüpfte O-Atome sind an H oder M^{a+} Kationen gebunden. Viele Minerale sind salzartige Stoffe mit Silikat-Anionen, z.B. Olivin, Aquamarin, Smaragd, Tonminerale (Ton, Talk), Glimmer.

Tonminerale sind sehr weich, leicht spaltbar und haben ein gutes Quellvermögen, weil diese aus durch VdW-Kräften zusammengehaltenen Silikatschichten bestehen. Entlang dieser Spalten sind die Tonminerale gut spaltbar oder es können Teilchen eingelagert werden.

8.5 Glas

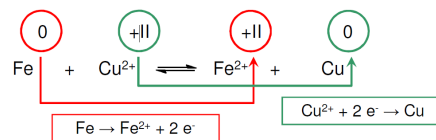
Gläser sind amorphe Stoffe. Bsp. Quarzglas: amorphes SiO_2 mit verzerrten Tetraedern.

9 Redox-Reaktionen

Redox = Reduktion - Oxidation

Bsp. Verbrennung, Photosynthese, Korrosion, ...

Redox-Reaktionen sind Elektronenübertragungs-Reaktionen.



Oxidation: Abgabe von $e^- \Rightarrow$ Erhöhung der Oxidationszahl
Reduktion: Aufnahme von $e^- \Rightarrow$ Erniedrigung der Oxidationszahl

Reduktionsmittel = Elektronenspender, Oxidationsmittel = Elektronenakzeptor

9.1 Oxidationszahlen

Oxidationszahlen (OZ) sind eine Hilfsgrösse um Redoxreaktionen zu beurteilen. Sie werden mit römischen Ziffern geschrieben.

Regeln:

1. Die OZ der Atome in ihrer elementaren Form ist 0, Bsp. O_2 , Na
2. Bei einatomigen Ionen entspricht die OZ der Ionenladung, Bsp. Na^+ : OZ=+I
3. Bei Molekülen werden die Bindungselektronen dem elektronegativerem Atom zugeordnet. Faustregeln: F immer -I, O fast immer -II, H fast immer +I
4. Die Summe aller OZ muss der Ladung des Teilchens entsprechen.

9.2 Die Redox-Reihe

Die Redox-Reihe gibt Auskunft über die Stärke eines Stoffes als Reduktions- bzw. Oxidationsmittels. Eine Redox-Reaktion kann ablaufen, wenn das Reduktionsmittel höher in der Tabelle liegt als das Oxidationsmittel.

Tabelle siehe Anhang.

10 Elektrochemie

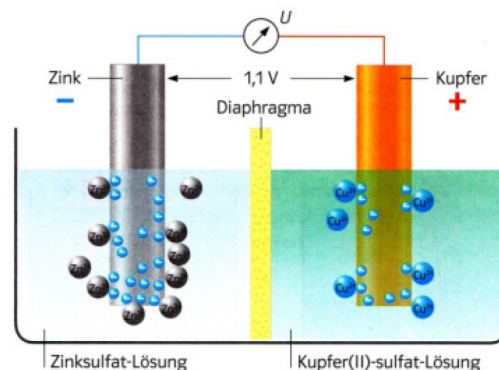
10.1 Galvanische Zelle

Grundprinzip: Oxidation und Reduktion sind räumlich getrennt.

Anode: Ort der Oxidation

Kathode: Ort der Reduktion

Daniell-Element:



Spannung $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$

$$E = 1.23 - 0.056V \cdot pH$$

Reaktionen:

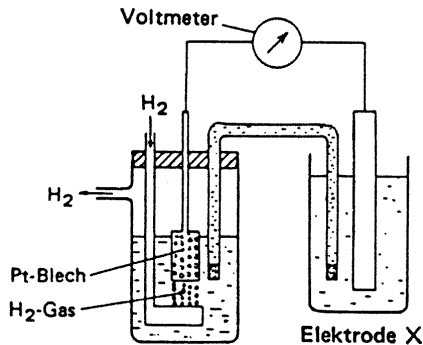
Zink-Halbzelle (Anode): $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Kupfer-Halbzelle (Kathode): $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$

Generell: je saurer (tiefer) der pH-Wert, desto edler das Redoxpotential.

10.1.1 Standard-Wasserstoffelektrode

Referenzmessung des Redoxpotentials



Standardbedingungen:

$p(H_2) = 1013 \text{ mbar}$, $T = 25^\circ C$, Konzentration $[H_3O^+] = 1 \text{ mol/l}$, $E^0(H_2/H_3O^+) = 0.0V$

Reaktionen:

Wasserstoff-Halbzelle: $H_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$

Halbzelle: $Me^{z+} + ze^- \leftrightarrow Me_{(s)}$

10.2 Edle und unedle Metalle

Edle Metalle: $E^0 > 0V$, zeigen kaum Reaktion mit O_2 , H_2O , Säuren. Kommen gediegen in der Natur vor.

Unedle Metalle: $E^0 < 0V$, gehen mit vielen Stoffen Reaktionen ein. Kommen in der Natur nur in Form von Verbindungen vor.

10.3 Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials

Das Redoxpotential ist u.a. von Temperatur, Druck, pH-Wert und Ionenkonzentration der Lösung vor. Das effektive Redoxpotential wird gemäss der *Nernst-Gleichung* beschrieben:

$$\begin{aligned} E_{RM/OM} &= E_{RM/OM}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[OM]}{[RM]} \\ &= E_{RM/OM}^0 + \frac{0.059V}{z} \cdot \lg \frac{[OM]}{[RM]} \end{aligned}$$

mit der Gaskonstante $R = 8.214 \frac{J}{mol \cdot K}$, der Temperatur T in K , der Faraday-Konstante $F = 96485 \frac{C}{mol}$ und der Zahl der übertragenen Elektronen pro Formeleinheit z .

Generell: je kleiner die Konzentration, desto unedler das Redoxpotential.

Daraus ergibt sich für Halbzellen, in welche H^+ oder OH^- vorkommen eine Abhängigkeit vom pH-Wert:

Redoxpaar $H_2 + 2H_2O | 2H_3O^+ + 2e^-$:

$$E = -0.059V \cdot pH$$

Redoxpaar $4OH^- | O_2 + 2H_2O + 4e^-$:

10.4 Primärelemente

Primärelemente sind galvanische Zellen, welche nach der Entladung nicht erneut aufgeladen werden können.

10.4.1 Zink-Braunstein-Zelle

Anode (-)	Zn
	$\rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Kathode (+)	$2MnO_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$
	$\rightarrow 2MnO(OH) + 2H_2O$
Gesamt	$Zn + 2MnO_2 + 2H_3O^+$
	$\rightarrow 2MnO(OH) + Zn^{2+} + 2H_2O$

Spannung:

Anode: $E^0 = -0.76V$

Kathode: $E^0 = +0.74V$

$\Rightarrow \Delta E = 1.5V$

Elektrolyt: eingedickte NH_4Cl -Lösung (sauer). Dieses wirkt gleichzeitig als Diaphragma.

Nachteile: nicht auslaufsicher, nicht hochstrombelastbar, hohe Selbstentladung

10.4.2 Alkali-Mangan-Batterie

Gleiche Reaktion wie bei Zink-Braunstein-Zelle. Elektrolyt: Kalilauge (KOH , alkalisch). Vorteile: auslaufsicherer, günstigeres Entladeverhalten, pro Ah ca. halb so teuer.

10.5 Sekundärelemente

Sekundärelemente können erneut aufgeladen werden (Akkumulator).

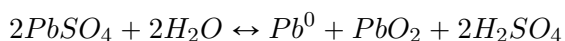
10.5.1 Blei-Akkumulator

Aufbau: 2 Sätze von Blei-Platten ineinander geschoben. Trennwand (Scheider) verhindert Berührung. Schwefelsäure-Lösung als Elektrolyt. Serieschaltung von 6 Zellen.

Vorbehandlung: Pb bildet in Schwefelsäure-Lösung eine festhaftende Sulfatschicht:

Oxidation:	Pb	$\rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
Reduktion:	$2H_3O^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2 + 2H_2O$
Redox:	$Pb + 2H_3O^+$	$\rightarrow Pb^{2+} + H_2 + 2H_2O$
mit SO_4 :	$+SO_4^{2-}$	$+SO_4^{2-}$
Gesamt:	$Pb + 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$\rightarrow PbSO_4 + H_2 + 2H_2O$

Lade-/Entladereaktion:



Zersetzungsspannung: $EMK = 2.05V$

Aufladen des Akkus: Elektrolyse mit $PbSO_4$ -Elektroden.
Entladen des Akkus: Rückreaktion des Ladevorgangs.

Elektrolytische Wasserzersetzung:

Anode: $6H_2O \rightarrow O_2 + 4H_3O^+ + 3e^-$

Kathode: $4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4H_2O$

Gesamtreaktion: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

mit $U_z(H_2O) = \Delta E = 1.23V$.

Es findet jedoch keine H_2O -Zersetzung statt, weil eine hohe Überspannung ($U_{\ddot{u}} = U_Z - EMK = 0.82V$) nötig wäre. Es kann aber bei vollständiger Ladung zu Ausgasung kommen wobei Knallgas entsteht (H_2, O_2).

10.5.2 Lithium-Ionen-Akkumulator

Anode: Li-Atome, in Graphit eingelagert

Kathode: pulverförmiges Li-Metalloxid (ein Salz)

Elektrolyt: organisches Lösungsmittel mit gelöstem Li-Salz.

Entladereaktionen:

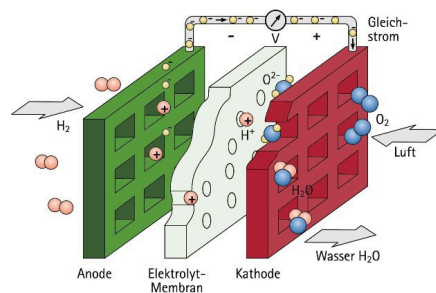
Anode (-):	Li
	$\rightarrow Li^+ + e^-$
Kathode (+):	$Li_{x-1}Co^{IV}O_2 + Li^+ + e^-$
	$\rightarrow Li_xCo^{III}O_2$
Gesamt:	$Li + CoO_2$
	$\rightarrow LiCoO_2$

Li^+ wandert von Anode zur Kathode, wo es in das Metalloxid eingelagert wird. e^- wandert via Elektronenleiter von Anode zur Kathode, wo es Co reduziert.

Vorteile: hohe Energiedichte, hohe Zellspannung (3.6V), geringe Selbstentladung.

10.6 Wasserstoff-Brennstoffzelle

Prinzip einer Brennstoffzelle: Galvanische Zelle, bei der das OM und das RM kontinuierlich von aussen zugeführt werden.



Reaktionen der H_2 -Brennstoffzelle:

Anode (-):	H_2	$\rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Kathode (+):	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$\rightarrow O^{2-}$
Gesamt:	$H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$\rightarrow H_2O$

Spannung:

$$E_{H_2/H^+} = -0.06V \cdot pH$$

$$E_{H_2O/O_2} = 1.23V - 0.06V \cdot pH$$

$$\Rightarrow \Delta E = 1.23V$$

Aufbau einer polymer electrolyte fuel cell (PEFC):

- Polymermembran als Elektrolyt
- Elektroden aus Graphit
- Katalysatoren (Pt für Kathode, Pt/Ru für Anode)
- Gasdiffusionslage (GDL): poröses Graphitgeflecht für Verteilung der Gase, e^- -Leitung und Abtransport des H_2O
- Bipolarplatten aus Metall oder Graphit für Gaszuführung

11 Korrosion

Definition: Reaktion eines (metallischen) Werkstoffes mit seiner Umgebung, die zu messbaren Veränderungen des Werkstoffes und zu Korrosionsschäden führen kann.

Merkmale einer Metallkorrosion: Metall reagiert immer als RM (e^- -Spender). Es muss immer ein OM vorhanden sein (meist O_2 , H_2O). Korrosion ist immer möglich wenn $\Delta G < 0$.

Chemische Korrosion: Ox. und Red. finden am gleichen Ort statt (ohne Elektrolyt). Bsp. Verzunderung von Stahl.

Elektrochemische Korrosion: Ox. und Red. sind räumlich getrennt \Rightarrow Bildung einer galvanischen Zelle mit wässrigem Elektrolyt (Wasser).

11.1 O_2 -Typ

Oxidationsmittel ist Sauerstoff O_2 . Reaktionsgeschwindigkeit relativ klein.

$O_2 + H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ (Potential von pH-Wert abhängig)

11.2 H_2 -Typ

Oxidationsmittel ist H^+I . Reaktionsgeschwindigkeit relativ gross, weil H_2 -Gas entweicht.

Reduktionsreaktion ist vom pH-Wert abhängig:

sauer: $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$

resp. $2H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2H_2O$

neutral-basisch: $2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$

11.3 (Passive) Oxidschichten

Alle Metalle ausser Au und Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) reagieren spontan mit O_2 unter Ausbildung einer dünnen Oxidschicht.

Bsp. $2Fe + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_3$ mit $\Delta G < 0$. (Dicke der Oxidschicht: nm)

Definition Passivoxidschicht: Oxidschicht, welche kompakt und fest haftend ist und somit das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützt (Anodischer Korrosionsschutz).

Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV): charakterisiert Oxidschicht.

$$PBV = \frac{\text{Volumen(Metalloxid)}}{\text{Volumen(Metall vor Oxidation)}}$$

PBV < 1 rissige, nicht schützende Oxidschicht

Bsp. Mg (0.8), Na (0.3)

PBV = 1..2 kompakte, schützende Passivoxidschicht

Bsp. Al (1.3), Fe (2.1), Ni, Cu

PBV \gg 2 abblätternde, nicht schützende Schicht

Bsp. V(3.2), W (3.4), Rost (3.6)

11.4 Korrosion in wässrigen Lösungen

Voraussetzung: Metall hat Kontakt zu einer Elektrolytflüssigkeit.

1. Depassivierung: (teilweise) Zerstörung des Oxidfilms

2. Eigentliche Korrosion (Redox-Reaktion):

Oxidation: $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$

Reduktion: abhängig von OM und pH-Wert (H_2 -Typ oder O_2 -Typ)

11.5 Passivatoren

Passivatoren (Inhibitoren) sind Stoffzusätze im Metall oder in der Elektrolytlösung, die den Passivoxidfilm stabilisieren.

Passivatoren vergrössern die Aktivierungsenergie E_a der Anodenreaktion und bewirken somit einen anodischen Schutz.

Bsp. Eisen (Fe): Hydroxid bei $pH > 12$, Chromat (CrO_4^{2-}), ...

Bsp. Aluminium (Al): Nitrat (NO_3^-)

11.6 Depassivatoren

Depassivatoren (Katalysatoren) sind gelöste Stoffe, die den Passivoxidfilm lokal zerstören und damit sie die Aktivierungsenergie senken. Bsp. Chlorid (Cl^-) oder Säure (H_3O^+) für Eisen und Aluminium.

11.7 Erscheinungsformen der Korrosion

11.7.1 Gleichmässige Flächenkorrosion

Auflösung des Werkstoffs gleichmässig über die gesamte Metalloberfläche verteilt, Geschwindigkeit überall gleich gross. Bei ausreichender Materialdicke relativ ungefährlich.

11.7.2 Kontaktkorrosion (Bimetallkorrosion)

Korrosion eines unedleren Metalls, das mit einem edleren Metall elektrisch und via wässrigem Elektrolyt verbunden ist. Dabei bildet das edlere Metall die Kathode (und ist kathodisch geschützt), während das unedlere Metall die Opferanode bildet.

Massnahmen zur Vermeidung: Elektrische Isolation, Wahl kompatibler Werkstoffe, Verhinderung von Feuchtigkeit, Beschichtung der Kathode oder von Anode und Kathode.

11.7.3 Lochfrasskorrosion

Stark lokalisierte Korrosion, die zur Bildung enger, tiefer Löcher führt. Lochfrasskorrosion ist gefährlich, da sie kaum erkennbar ist und innert kurzer Zeit zur Durchlöcherung führen kann.

11.7.4 Belüftungselemente bei passivierbaren Metallen

Korrosion infolge räumlich variierendem O_2 -Gehalt im Elektrolyten. An Stellen mit wenig O_2 kann die Passivoxidschicht nicht erneuert werden (lokale Depassivierung). Dies kann zu Lochfrasskorrosion führen.

11.7.5 Spannungsrissskorrosion (SpRK)

Ein unter Spannung stehender Werkstoff reißt nach Einwirkung eines korrosiven Mediums. Charakteristik: Rissbildung senkrecht zur Spannungsrichtung. Bsp. Dampfessel.

Bedingungen: Zugspannung, empfindlicher passivierter Werkstoff, Spezifisch angreifendes Korrosionsmittel.

Vermeidung: Vermeiden hoher Zugspannung, Entfernen von schädlichen Komponenten im Elektrolyt, Kathodischer Schutz oder Beschichtung.

12 Flüssigkristalle

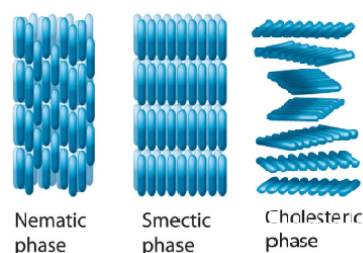
Aggregatzustände:

- fest: Moleküle mit 3-dimensionale Fernordnung, anisotrop (richtungsabhängig)
- flüssig: ungeordnete Moleküle, isotrop
- flüssigkristallin: Moleküle mit 1- oder 2-dimensionaler Fernordnung

Flüssigkristalle sind meist nur in einem bestimmten Temperaturbereich flüssigkristallin. Sie bleiben flüssig, haben aber eine höhere Viskosität. Durch die Anisotropie ist eine Trübung oder Farbänderung je nach Blickwinkel möglich.

Anwendungen: LCD-Bildschirm, 7-Segment-Anzeige, aufklebbare Temperatursensoren.

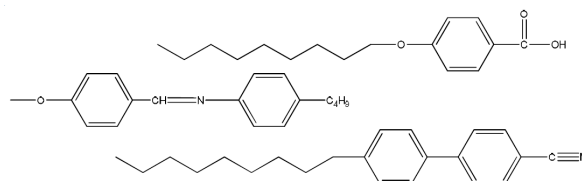
12.1 Phasen der Flüssigkristalle



- nemantische Phase
 - 1-dimensionale Ordnung
 - Moleküle entlang Längsachse ausgerichtet
 - Molekülenden nicht geordnet
 - Aneinander Vorbeigleiten möglich
- smektische Phase
 - 2-dimensionale Ordnung
 - Moleküle entlang Längsachse ausgerichtet
 - Molekülenden geordnet \Rightarrow Entstehung von Schichten
 - Aneinander Vorbeigleiten nicht möglich
 - SmA: Längsachse in 90° -Winkel zur Schicht
 - SmC: Längsachse geneigt zur Schicht
- cholestrische Phase
 - Schichten mit nematischer Ordnung
 - jede Schicht um charakteristischen Winkel verdreht (Abstoßungskräfte)
 - Schraubenförmige (helikale) Struktur mit Periodizität im nm-Bereich.

12.2 Atomarer Aufbau

Flüssigkristalle bestehen aus langen, stabartigen Molekülen mit starren Atomgruppen.



Zwischenmolekulare Kräfte schränken die Beweglichkeit ein, die Stäbchen richten sich deshalb parallel aus. Da die Atomgruppen meist polar sind, entstehen Dipol-Dipol

Kräfte und extern angelegte elektrische Felder können die Moleküle ausrichten (Prinzip des LCD Displays).