

CHEMIE FS 26

chem. Bindungen: ionisch, kovalent (Atom.) metallisch

Atom: Proton p^+ grosse Masse } definieren Element
 Elektron e^- kleine Masse }
 Neutron n grosse Masse \approx Proton = $1u$

Isotope:
 • gleiche Protonenzahl • gleiche chem. Eigenschaften \rightarrow Prota.
 • \neq Massenzahl • \neq phys. Eigenschaften
 Häufige Isotope: $^1H, ^2H, ^3H$

Nuklidschreibweise:
 4.0026 \rightarrow Massenzahl / Nucleonenzahl
 He \rightarrow Ordnungszahl / Kernladungszahl / Protonenzahl
 2 Helium
 1 Nuclidsorte (1 Isotop) = Reinelemente
 x Isotope = Mischelemente

Atommasseineinheit:
 $1u = \frac{1}{12}m(^{12}C\text{-Atom})$
 $= 1.660540 \cdot 10^{-27}kg$

Valenzelektronen:
 äusserstes Elektronen auf Schale defi chem. Eigensch.

Eigenschaften PSE:
 Atomradius $\rightarrow +EU$
 H Nichtmetalle (+e)
 PSE Metalle (-e)
 IE \rightarrow Ionisierungsenergie
 EA \rightarrow Elektronenaffinität, Elektron an Atom
 Metalle: • elek. leitfähig
 • nied. IE & EA Werte
 • wenig VE^-
 EU: Elektronegativität

IE: Ionisierungsenergie
 min. Energie die nötig ist Elektron aus Rumpf zu lösen \rightarrow positiver Rumpf = Ion (Kation)

EA: Elektronenaffinität, Elektron an Atom
 \rightarrow negativ \rightarrow Anion
 Metalle: • elek. leitfähig
 • nied. IE & EA Werte
 • wenig VE^-

EU: Elektronegativität

Ionische Bindungen:
 Metall + Nichtmetall ziehen sich an (Salze)
 \rightarrow Coulombkraft + Symmetrie
 Metall + Nichtmetall
 Kation Anion
 klein gross

Gitterenergie:
 $E_G = -\frac{e^2}{r}$ r: Radius Elektronen $+e$ $-e$
 Kraft abhängig von:
 • Distanz der Ladung (Atomgrösse)
 • Ladung

Eigenschaften:
 • isolieren \rightarrow (Elektronen in Ionen sind nicht leitfähig)
 • hoher Schmelzpunkt, Härte \rightarrow (Wegen hoher Coulombkraft \rightarrow Gitterenergie)
 • Sprödigkeit
 • Korrosionsbeständig
 • Lichtdurchlässig

Übergang zw. ionischer & kovalenter Bindung:
 Polarisierbarkeit: • Mass für Deformierbarkeit der Elektronenwolken
 • Anionen: je grösser, desto polarisierbarer
 • kleinstes Kation \rightarrow kovalenteste Bindung
 Polarisierung: • Schwerpunkte der Ladung verschoben S^+, S^-
 • Messbare Grösse: Dipolmoment
 $M = q \cdot d$ (q = Ladung), d = Bindungsabstand

Metallbindungen:
 • leichte Beweglichkeit der Atomebenen \rightarrow Duktilität
 • keine Abstossung
 • nur wenige Valenzelektronen
 • stabile Konfiguration \rightarrow (Abgabe äusserelektronen)
 • freie bewegliche (delokalisierte Elektronen)
 • Bindung = elektrostatische Anziehung zw. Metallionen & delokalisierten Valenzelektronen

metallisch
 ΣEn klein ΔEn gross
 NaSi Na₂Si Si
 Na₂S SiCl₄ P S₂
 AlCl₃ SiCl₄ PCl₅ Cl₂
 ionisch ΔEn gross ΣEn klein ΔEn klein
 kovalent

Art chem. Bindung bestimmt durch EU und ΔEn

Innere Energie U: (Summe aller Energien eines Stoffes)
 $\Delta U = Q + W = Q - p \Delta V$ (Q: Wärme, U: Arbeit)
 $Q > 0$ System nimmt Wärme auf | $Q < 0$ System gibt Wärme ab
 $W > 0$ auf das System wird Arbeit angewendet | $W < 0$ System leistet Arbeit
 $\Delta U > 0$ innere Energie nimmt zu | $\Delta U < 0$ innere Energie nimmt ab

Enthalpie H: const. Volumen [geschlossen] const. Druck [offen]
 $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$
 $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$
 $\Delta H > 0$: endotherm [Wärme benötigt]
 $\Delta H < 0$: exotherm [Wärme wird frei]
 Enthalpie gibt an, ob bei Reaktion Wärme frei wird oder aufgenommen wird.

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \pm \Delta H$
 stöchiometrische Gleichung
 thermodynamische Gleichung

Exotherm: A+B \rightarrow C+D (freiverdende Reaktionsenthalpie)
 Endotherm: C+D \rightarrow A+B (aufwendende Reaktionsenthalpie)

Bohr'sches Atommodell:
 • Elektronen auf Kreisbahnen
 • Radius ändert Sprunghaft
 • bei Sprung wird elektromag. Strahlung abgegeben/abgelassen.

Probleme:
 • Prinzipien Rollen vom Himmel
 • Mehrerelektronensystem wird nicht berücksichtigt.

Besetzung $2n^2$ gibt mehr Schalen als besetzt werden können.

Orbitalmodell:
 $n =$ Schale 1, 2, 3
 $l =$ Unterschale 0, 1, 2 ($n-1$)
 $m =$ Orbitale (s, p, d, f)
 $s =$ Spinquantenzahl $\pm \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Orbitale:
 s = Kugelförmig 0
 p = Hantelförmig 3
 d = Rosettenförmig 5

\rightarrow Hauptquantenzahl
 \rightarrow Untequantenzahl
 \rightarrow Magnetquantenzahl
 \rightarrow gibt Orient. in Hqft an

Generell gilt:
 $s < p < d < f$
 $s: 1$ Schale
 $p: 3$ Schalen
 $d: 5 \dots$
 $f: 7 \dots$

äusserste Elektronen sind in folgenden Orbitalen

Kovalente Bindungen:
 \rightarrow gerichtete Bindung von Atom zu Atom
 \rightarrow Atome von Nichtmetallen verbinden sich durch Teilung von gemeinsam beanspruchten Elektronen

Bindigkeit: max Zahl der Bindungen eines Atoms

Kovalenzen: bindende Elektronenpaare

freie Elektronenpaare: nicht an Bindung beteiligte Elektronen

Regeln:
 • e^- von unten nach oben füllen
 • pro Orbital max 2 e^- mit umgekehrtem Spin (Pauliprinzip)
 • bei energiereichen Orbitalen e^- verteilen mit parallelem Spin (Hund'sche Regel)

Lewis Formel: H-H :Cl:Cl:
Valenzstrichformel: H-H |Cl-Cl|
Summenformel: H₂ Cl₂

Ionenbindung vs. kovalente Bindung
 Nichtmetall + Metall | Nichtmetall + Nichtmetall
 elektrostatische LW | elektrische LW
 Ionen | Moleküle
 unendlich | endlich
 fest | alle Aggregatzustände
 Ionen | Elektronenbindung

Regeln Lewis-Valenzstr.formel
 • Oktettregel (mind. 8 VE^-)
 • Formalladung
 • Mesomerie
 • Gleiche Bindung, Ladungszustand unterschiedlich

Intermolekulare Wechselwirkungen:
 Wasserstoffbrücken (H-Brücken):
 • starke intermolekulare Bindungen $H^{\delta+} \dots O^{\delta-}$
 • sehr nahe an freie Elektronenpaare \rightarrow starke Anziehungen
 • am stärksten, wenn alle drei Atome auf einer Linie liegen.

Dipol-Dipol Wechselwirkungen:
 • Polare Moleküle ziehen sich an, wegen Partialladung
 • wirken nur bei sehr kleinem Abstand

Van der Waals Kräfte:
 • schwächste Kraft \rightarrow wirkt aber zwischen allen Molekülen
 • einzige LW für unpolare Moleküle.

Stärke der LW: H-Brücken > Dipol-Dipol > Van der Waals Kräfte

Satz von Hess:
 $\Delta H_R = \sum H_f^\circ(\text{Prod}) - \sum H_f^\circ(\text{Eduk})$
 ΔH_f° : Bildungsenthalpie
 ΔH_R : gesamt
 H: Elemente unter Standardbedingung

Enthalpie der Elemente
 ΔH_f°
 Enthalpie Edukte
 Reaktionsenthalpie
 Enthalpie Produkte

Verbrennung Methan (Beispiel):
 $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$
 Bildungsenthalpie Methan (CH_4): $\Delta H_f = -74.85 kJ/mol$
 $C + O_2 \rightarrow CO_2$: $\Delta H_f = -393.5 kJ/mol$
 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$: $\Delta H_f = -241.8 kJ/mol$

$\Delta H_R = 1 mol \Delta H_f(CO_2) + 2 mol \Delta H_f(H_2O) - [1 mol \Delta H_f(CH_4) + 2 mol \Delta H_f(O_2)]$
 $= (-393.5) + 2(-242) - [(-75) + 2(0)] = -802.25 kJ$

! Bildungsenthalpie bei Elementaren Molekülen liegt bei 0 z.B. $O_2 = 0$

Verbrennung:
 H \rightarrow H₂O
 C \rightarrow CO₂
 S \rightarrow SO₂
 N \rightarrow NO₂, N₂O
 NO_x

Treibende Kräfte in molekularen Systemen:

Zustand minimaler Energie ΔH = grössere Ordnung = stärkere Bindung	Zustand maximaler Entropie ΔS = grösstmögliches Chaos = möglichst wenige Wechselwirkungen
--	---

→ System muss möglichst guten Kompromiss zwischen beiden treibenden Kräften finden > freie Energie ΔG

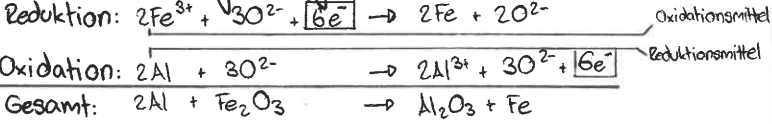
Gibbs Energie:

$\Delta G(T, p, n) = \Delta H(p, n) - T \cdot \Delta S$
 $\Delta G < 0$: exergon → Reaktion läuft freiwillig von links nach rechts
 $\Delta G > 0$: endergon → Reaktion erfordert Energiezufuhr
 $\Delta G = 0$: → Reaktion im Gleichgewicht.

Redoxreaktionen:

Oxidation: • alle Reaktionen beideren e^- abgegeben werden • $Hg(s) \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	Reduktion: • alle Reaktionen bei denen e^- aufgenommen werden. • $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$
--	---

Aufstellen von Halbgleichungen:

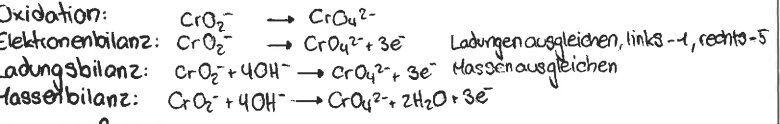
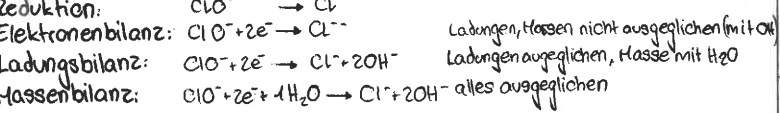


- laufen immer paarweise ab (ohne Ox. keine Red.)
- **Oxidationsmittel:** hohe EU, Metall, bestrebt Elektronen aufzunehmen
- **Reduktionsmittel:** tiefe EU, Nichtmetall, bestrebt Elektronen abzugeben

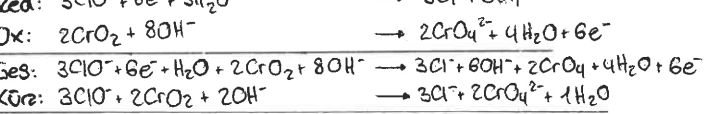
Ausgleich von Redoxreaktionen:



Teilreaktionen:



zusammenfassen:



Entropie:

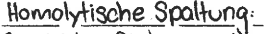
- Mass für Unordnung in einem geschlossenen System
- je geringer die Ordnung, desto grösser ist die Entropie
- Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu, $\Delta S_{gesamt} > 0$
- **Sgesamt:** Gesamtentropie

Beeinflussbar durch:

- Zufuhr von Energie
- Vergrösserung des Volumens
- Dissoziation von Molekülen
- Auflösung von Salzen.

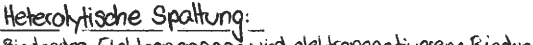
Oxidationszahlen:

- beziehen sich immer auf ein einzelnes Atom
- Elemente $\hat{=}$ Oxidationszahl 0
- Ionen besitzen die Oxidationszahl des Ions



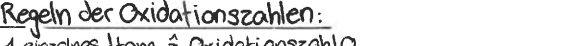
Homolytische Spaltung:

Bei gleichen Bindungspartnern wird das bindende Elektronenpaar zwischen Atomen geteilt.



Heterolytische Spaltung:

Bindendes Elektronenpaar wird elektronegativerem Bindungspartner zugewiesen.



⇒ Summe der Oxidationszahlen = 0

Regeln der Oxidationszahlen:

1. einzelnes Atom $\hat{=}$ Oxidationszahl 0
2. Die Oxzahl eines einatomigen Ions = seiner Ionenladung
3. Summe der OZ aller Atome = Ladung des Moleküls
4. Fluor hat immer -I
5. Sauerstoff meistens -II
6. Wasserstoff + Nicht-Metall: Wasserstoff + Metall
7. Homolytische & Heterolytische Spaltungsregeln.

Salze in Wasser:

- Löslichkeit eines Salzes bestimmt durch:
- Gitterenergie $\Delta H > 0$
- Solvationsenthalpie $\Delta H < 0$
- Entropieerhöhung $\Delta S > 0$

Metalle in Wasser:

- Lage des Gleichgewichts hängt ab von:
- Gitterenergie
- Hydrationsenergie
- Ionisierungsenergie
- Metall in Flüssigkeit = Halbzelle

Halbzelle:

- entspricht Halbreaktion in einem Redoxprozess → kann unabhängig von anderen Halbzellen betrachtet werden
- Jede Halbzelle hat ein bestimmtes elektrisches Potential E
- das elektrische Potential E bestimmt die Tendenz des Metalls sich im Elektrolyt aufzulösen.

Standardpotenzial:

- nur Differenzen der Potenziale einzelner Halbzellen können gemessen werden.
 - Bezugselektrode benötigt.
 - oxidierte Form links, reduzierte Form rechts
- $2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$ $E^\circ: 0V$
 E wird anhand dieses Standardpotenzials „berechnet“.

Bedeutung der elektrochem. Spannungsreihe:

	Oxidationsmittel	Reduktionsmittel	$E^\circ (V)$	
Oxidationskraft	oxidierte Form	reduzierte Form		Reduktionskraft
	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$		-1.662	
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$		-0.7628	
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$		-0.4402	
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$		-0.126	
	$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O + H_2$		0.0	
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$		+0.337	
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$		+0.7994	

Batterien im Überblick:

Leclanché-Element 1.3V	$Zn + 2NH_4Cl \rightarrow [Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2H^+ + 2e^-$ $2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH)$ $Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2MnO(OH)$
Blei-Akkumulator 2V	$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$ $Pb + H_2SO_4 \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H^+ + 2e^-$ $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$
Ni/Cd-Akku 1.4V	$NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$ $Cd + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^-$ $Cd + NiO(OH) + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$
Lithiumionenakku 3.6V	$x \cdot Li^+ + x \cdot e^- + C_6 \rightleftharpoons Li_x C_6$ $LiMn_2O_4 \rightleftharpoons Li_{1-x} Mn_2O_4 + x \cdot e^- + x \cdot Li^+$ $LiMn_2O_4 + C_6 \rightleftharpoons Li_{1-x} Mn_2O_4 + Li_x C_6$

Kunststoffe: Polymere + Monomere

- Anordnung der Moleküle:**
- Fadenmoleküle: lineare / verzweigte Kette ①
 - Raumnetzmoleküle: stark vernetzt ②
 - gering vernetzte Fadenmoleküle ③
- Thermoplaste ①**
- bifunktionelle Gruppen
 - z.B. Innenraum, Teppich
 - Dichtung
- Duromere ②**
- mehr funktionelle Gruppen
 - z.B. Epoxidharz, Klebstoffe
 - lacke
- Elastomere ③**
- z.B. Räder, Dichtungen
 - Isolation (therm, elekt)

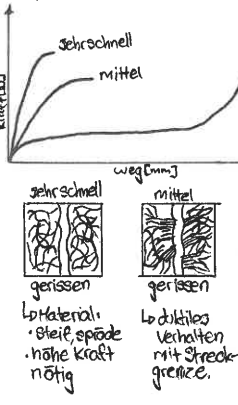
Mechanische Eigenschaften:

- sind stark temp & zeit abhängig
- Kurzzeiteigenschaften:**
- Zugfestigkeit
 - E-Modul
 - Schlagzähigkeit
- Langzeiteigenschaften: (wichtiger)**
- Kriechen / Relaxation (bei const. sPänn)
 - Temperaturabhängig
 - Witterung, UV, Ozon, Feuchtigkeit
- Geschwindigkeitsabhängig!**
- ↳ siehe Polymereketten Zugversuch
- Bindungsarten:**
- primär: Molekülketten → kovalente B.
 - sekundär: Ketten-ketten (schwach) vdw, H-Bücken

Herstellung:

- Monomere**
- Polykondensation
 - UR: ungesättigter Polyester
 - DA: Polyamid
 - Polymerisation
 - PE, PVC, PS & mehr Thermoplaste
 - Polyaddition
 - EP: Epoxy
 - PU: Polyurethan
- Polymere**

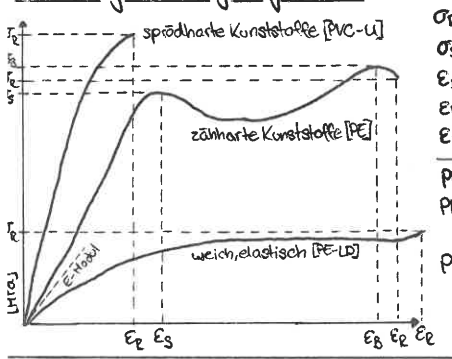
Zugversuch PE:



PE ist nicht rein elastisch
mech. Eigensch. hängen stark von Belastungs-geschwindigkeit ab.

↳ Längs: hohe Steifigkeit wegen kovalenter Bindung
geringste Steifigkeit wegen schwachen Sekundärbindungen

Spannungs-Dehnungsdiagramm:

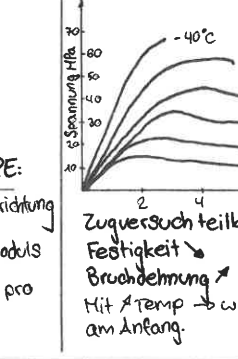


- σ_B**: Höchstspannung
σ_R: Reißfestigkeit
σ_S: Streckspannung
ε_B: Dehnung bei Höchstspannung
ε_R: Reißdehnung
ε_S: Streckdehnung
- Phase 1:** linear viskuelastisch
Phase 2: Aufbrechen v. Nebenvalenzen
Dehnungsineversibel
Parallelisierung
Phase 3: Zerreißen der Kettensegmente

Kristallinität von PE:

- amorph:** ohne Ordnung
- teilkristalin:** (ohne Kristallgitter)
- stellenweise geordnet
 - Festigkeit
 - Härte
 - Schmelztemp.
 - E-Modul
 - Zähigkeit
 - Dämpfung
- Kristallinität von gestrecktem PE:**
- 85% teilkristalin mit höchster Ausrichtung (95%) (UHM-PE)
 - extreme Zunahme des E-Moduls & der Festigkeit
 - Faser mit höchster Festigkeit pro Gewicht
 - gut für Kletterseile

Temperaturabhängigkeit:



Zugversuch teilkristalin Thermoplast ABS [Ige]

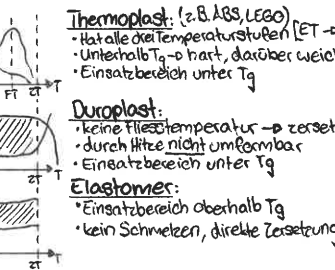
Festigkeit ↓
Bruchdehnung ↑

Mit ↑ Temp → weniger lineare Kurve am Anfang.

Relaxation vs. Retardation:

- Relaxation:** Produkt behält Form baut aber die Spannung durch neues Verknüpfen der Makromoleküle ab.
Bsp. Schraube
- Retardation:** Produkt kehrt in Ausgangszustand zurück. Jede Formänderung die zeitabhängig ist. Also auch Kriechvorgang.
Bsp. Schrumpfschlauch
- Zwei Möglichkeiten Eigenspannung abzubauen.

Zustandsbereiche von Kunststoffen:



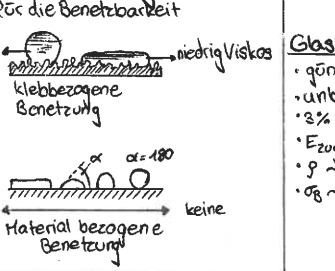
Klebstoffe

- chemisch abbindend:** Polymerisation, addition, kondensation
- 1-K-Systeme
 - Duco-Klebstoffe
 - Cyanolith
 - 2K Epoxy
 - Kalt o. Heißhärtend (Duco)
 - Strukturelle Klebung
- Physikalisch abbindend:**
- Lösungsmittelklebstoff (Holzleim)
 - Schmelzklebstoff (Heißleim)
 - Thermoplast

Kleben:

- Adhäsion:** Bindungskräfte an den Grenzflächen
- Kohäsion:** Bindungskräfte in den Werkstoffen
- Adhäsion entsteht durch Verankerung des Klebstoffs in den Rauigkeiten.
- adhäsiver Bruch:** Rückstände einseitig
- kohäsiver Bruch:** Rückstände beidseitig

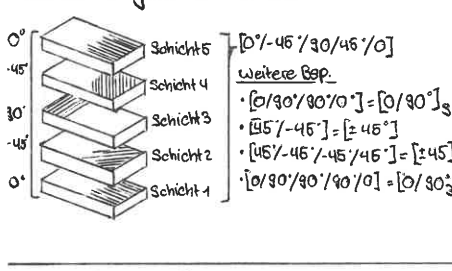
Oberflächenspannung:



Composites: → Verstärkungsfasern:

- Verstärkungsfasern:** Glasfaser (GFK), Kohlenstofffasern (CFK), Kevlarfasern
- Matrixmassen:** Epoxy, Phenolharz
- Glasfaser:**
- günstig
 - unbrennbar / feuersicher
 - 3% Dehnung bei Bruch
 - $E_{Zug} \sim 73000 \text{ MPa}$
 - $\rho \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$
 - $\sigma_B \sim 1500 - 3400 \text{ MPa}$
- Aramidfaser (Kevlar):**
- organische Faser
 - große Feuchtigkeitsaufnahme
 - teuer
 - nicht so beständig / temperaturfest
 - schlecht bei Druckbelastung
 - $E_{Zug} \sim 80000 \text{ MPa}$
 - $E_{Zug} \sim 85000 \text{ MPa}$
 - $\rho \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$
 - $\sigma_{BZug} = 1800 \text{ MPa}$
 - $\sigma_{BDruck} = 230 \text{ MPa}$
- Kohlenstofffasern:**
- sehr teuer
 - leicht, $\rho \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$
 - korrosionsbeständig, edel
 - elektrisch & thermisch leitend
 - spröde & bruchempfindlich
 - fast dauererschwingfest
 - $E_{Zug} \sim 222000 - 500000 \text{ MPa}$
 - $\sigma_{Zug} \sim 1500 - 7000 \text{ MPa}$
 - negative Wärmeausdehnung (↳ wird kürzer)

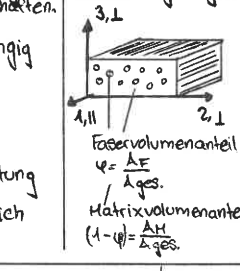
Bezeichnung von Laminaten:



isotrop: bei Belastungen in alle Richtungen

- immer die gleichen Eigenschaften.
z.B. Polymere
- anisotrop:** sind stark Richtungsabhängig
z.B. armiertes Beton
- Orthotrop:** besitzen 2 orthogonale Symmetrieebenen
- transversale isotropie:** Hauptachse der Faserrichtung
alle anderen Richtungen senkrecht dazu sind gleich

Mischungsregel der UD-Schicht:



Everbund = $\sum E_i A_i = \frac{1}{A_{ges}} (E_M A_M + E_F A_F)$ F-Faser, M-Matrix

Everbund = $E_F \cdot \varphi + (1-\varphi) \cdot E_M = E_F \cdot \varphi$ [exakter]

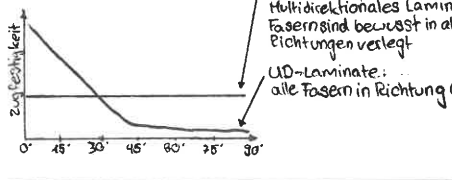
Bei uniaxialer Zugspannung in Faserrichtung:

$F_{ges} = F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_n$

$F_{ges} = \sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2 + \sigma_3 A_3 + \dots + \sigma_n A_n = \sigma_{verbund} A_{ges}$

- Steifigkeit wird von Faserfestigkeit bestimmt

Laminat Kohlefaser:



Belastungswinkel γ

	0°	45°	90°	
Unidirectional	1	0.25	0	Roving/Tape
Bidirectional	0.5	0.25	0.5	Gewebe
Multidirectional	0.375	0.375	0.375	Matte (Wie)
Kurzfaser	0.2	0.2	0.2	BMC

Composite Bauweise:

- monolithische Bauweise
- Sandwich Bauweise
- Integral (ein Stück)
- Prepreg-Autoklav-Verfahren
- Tapelbrennmaschine
- Tailored Fibre Placement
- Laser Projektion

HAT: gebräuchlich, billigste

- UHM: max. Steifigkeit, bei min. Gewicht
- HST: Hohe Festigkeit & Bruchdehnung