

Elektrochemie

FS 2025 – Mario Graf

Autoren:

Fabian Suter & Steiner,

Vorlage: Yves Looser, Nino Briker, Sandro Heidrich

Version:

1.0.0

<https://github.com/FabianSuter/ElChem.git>



Inhaltsverzeichnis

1	Aufbau der Stoffe	ii	5	Säure-Base-Reaktionen $pK_s + pK_b = 14$	iii
1.1	Grundlagen	ii	5.1	Säure-Base GGW	iii
1.2	Valenzelektronen (Ve) ...	ii	5.2	pH-Wert	iii
1.3	Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an	ii			
2	Stoffklassen	ii	6	Redox-Reaktionen	iii
2.1	Metalle und Halbmetalle	ii	6.1	Grundlagen	iii
2.2	Dotierung von Halbmetallen	ii	6.2	Redoxpotential	iii
2.3	Bindungswinkel	ii			
2.4	Zwischenmolekularkräfte ZMK	ii	7	Anwendungen der Redox-Reaktionen	iii
2.5	Löslichkeit	ii			
3	Flüssigkristalle	ii	8	Korrosion	iii
3.1	TN-Zelle (Twisted Nematic)	ii	8.1	Korrosionsarten	iii
4	Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)	ii	8.2	Oxidschichten	iii
4.1	Enthalpie H / Reaktionsenthalpie (Wärme) ΔH_R	ii	8.3	Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen	iii
4.2	Entropie S (Unordnung) / Reaktionsentropie ΔS_R	ii	8.4	Passivatoren und Depassivatoren	iii
4.3	Freie Enthalpie ΔG	ii	8.5	Flächenkorrosion	iii
4.4	Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw. RG/Katalysatoren	ii	8.6	Kontaktkorrosion	iii
			8.7	Lochfrasskorrosion	iii
			8.8	Belüftungselemente	iii
			8.9	Potentialverhältnisse / Aktivierungsenergie	iii

1 Aufbau der Stoffe

1.1 Grundlagen

Atomare Masseinheit:	Elementarladung:	max. $2 \cdot n^2$ Elektronen pro Energieniveau n
$u = \frac{1}{6.022} 10^{-23} g$	$e = \pm 1.6022 \cdot 10^{-19} C$	

Atommasse \times Ladung
Ordnungszahl

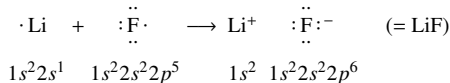
- Ordnungszahl = Protonenzahl
- Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
- Ladung = Summe Protonen & Elektronen

Bausteine: Protonen & Neutronen im Kern, Elektronen in der Hülle

1.2 Valenzelektronen (Ve) ...

- -Anzahl anhand der **Hauptgruppen** im PSE bestimmbar
 - Natrium (Na): 1. Hauptgruppe = 1 Ve
 - Kohlenstoff (C): 4. Hauptgruppe = 4 Ve
- -Bestimmung der **Nebengruppen** komplizierter/unmöglich
⇒ verschiedene Formen möglich
- haben starken Einfluss auf chemische Eigenschaften
- variieren zw. 1 und 8 → **Oktett-Regel**
→ Atome wollen äusserste Schale voll haben
→ Elektronen abgeben oder aufnehmen ⇒ chemische Reaktion

1.3 Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an



2 Stoffklassen

- **molekulare Stoffe & Edelgase:**
 - Abgeschlossener Atomverband aus Nichtmetallen (Molekül)
 - **Formel:** genaue Anzahl Atome pro Molekül, z.B. H_2O oder He
 - Nicht elektrisch Leitend, da keine freien Ladungsträger vorhanden
- **Metalle und Halbmetalle:**
 - unendlicher Verband aus metallischen Atomkernen umgeben von delokalisierten (Valenz-) Elektronen (Elektronen-Wolke)
 - **Formel:** Verhältnis der Atome im Gitter. Z.B. Fe
- **Salze:**
 - unendl. Verband aus metallischen Kationen(+) und nichtmetall. Anionen(-) (können auch molekulare Kationen sein(SO_4^{2-}))
 - **Formel:** Verhältnis der Kationen und Anionen, z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}^{3+}$ und O^{2-}
 - Besitzt in Schmelze und in Lösung freie Ladungsträger (Ionen)
→ leitet in diesen Zuständen dementsprechend gut Strom

2.1 Metalle und Halbmetalle

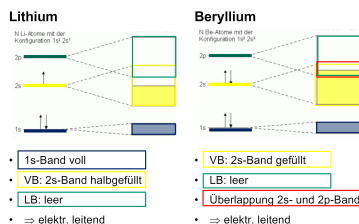
Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger

→ gute Wärme- und el. Leitfähigkeit, Verformbarkeit

- Leitfähigkeit bei Metallen
 - nimmt mit steigender Temperatur ab
→ Die Bewegung der Atomrümpfe erhöht sich
⇒ weniger Platz für die Elektronenbewegung

Beispiel Lithium:

- Valenzband (spez. Energieniveau) nicht ganz gefüllt
→ Elektronen können sich im Band bewegen



Beispiel Beryllium:

- Valenzband komplett gefüllt, aber mit leerem Leitungsband überlappend
→ Elektronen können sich im Band bewegen

Halbmetalle haben weder Elektronenwolken noch überlappende Energieniveaus, Nähe vom Valenz- und Leitungsband ermöglichen aber ein Überspringen

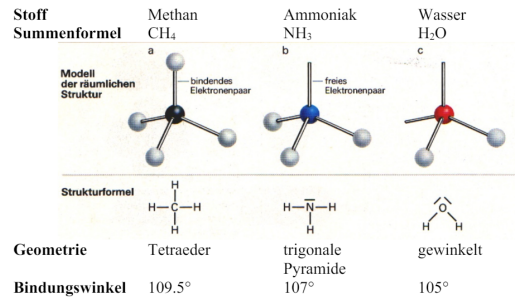
- Leitfähigkeit bei Halbmetallen
 - nimmt mit steigender Temperatur stark zu
→ Die Elektronen springen viel zahlreicher auf das Leitungsband über
⇒ Platz für Elektronenbewegung im Leitungsband

2.2 Dotierung von Halbmetallen

Dotierung → Einbringen von Fremdatomen ins Atomgitter eines Halbleiters

- **n-Halbleiter**
z.B. einzelne As-Atome im Si-Gitter(1:10'000'000)
Ein **überschüssiges** Elektron pro As-Atom ⇒ Leitfähigkeit: Elektron von As-Atom kann ins Leitungsband von Si überspringen und sich frei bewegen
- **p-Halbleiter**
z.B. einzelne B-Atome im Si-Gitter(1:1'000'000)
Ein **fehlendes** Elektron pro B-Atom ⇒ Leitfähigkeit: Elektronen aus dem vollen Valenzband von Si können in diese "Lücke" springen und sich frei bewegen

2.3 Bindungswinkel



2.4 Zwischenmolekularkräfte ZMK

- ... beeinflussen Schmelzpt., Siedep., Löslichkeit, Viskosität, Oberflächenspannung, ...
 - Van der Waals (asymm. e^- -Verteilung, abh. Anzahl e^-) **sehr schwach**
 - Dipol-Dipol (Partialladung, δ^+ , δ^- , ΔEN) **schwach**
 - Wasserstoffbrücken (H-F-, H-O- oder H-N-Bindungen) **stark**

2.5 Löslichkeit

Die Löslichkeit von Salzen hängt von ihrer Bildungsstärke ab. Je grösser die Ladung der Ionen und je grösser die Ionen, desto schlechter sind sie in Wasser löslich.

Immer gut löslich sind:

- **alle** Alkalisalze (NaCl , KOH , ...)
- **alle** Ammoniumsalze (NH_4Cl , ...)
- **alle** Nitratsalze ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)
- **alle** Hydrogensalze ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)

Oft schwer löslich sind:

- **viele** Sulfidsalze (PbS , ...)
- **viele** Phosphatsalze (AlPO_4 , ...)
- **viele** Carbonatsalze (CaCO_3 , ...)
- **viele** Erdalkalisalze (MgCl_2 , ...)

3 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle haben zwischen den Aggregatzuständen "fest" und "flüssig" einen weiteren Aggregatzustand: Der "flüssigkristalline" Aggregatzustand macht sich erkennbar durch die trübe Farbe. Hauptursache: ZMK

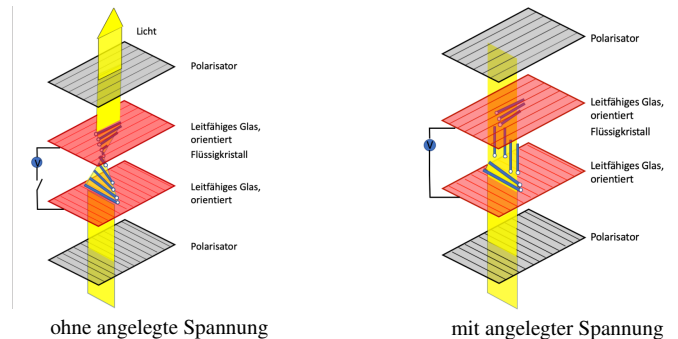
Es werden 3 verschiedene flüssigkristalline Phasen unterschieden:

- smektische Phase (kein Vorbeigleiten, Schichten)
- nematische Phase (Vorbeigleiten möglich, nicht geordnet)
- cholesterische Phase (Schichten mit nem. Phase, jede Schicht verdreht)

Damit Moleküle eine solche Phase zeigen können, müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

- lange, stäbchenartige Moleküle (4x - 6x Molekülbreite)
- starre Atomgruppen wie z.B. Benzol-Ringe, Doppel-, Dreifachbindungen
- funktionelle Gruppe mit sehr starkem Dipolmoment (-CN-, -COOH)

3.1 TN-Zelle (Twisted Nematic)



4 Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)

4.1 Enthalpie H / Reaktionsenthalpie (Wärme) ΔH_R

Prinzip Energieminimum: Stoff will energiearmen Zustand erreichen!

$$\Delta H_R = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}} \quad [H] = \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta H_R < 0 \Rightarrow \text{exotherm, Energieabgabe} \quad \Delta H_R > 0 \Rightarrow \text{endotherm, Energieaufnahme}$$

4.2 Entropie S (Unordnung) / Reaktionsentropie ΔS_R

Prinzip Energiemax: alle Stoffe und Systeme wollen möglichst grosse Entropie

$$\Delta S_R = \sum S_{\text{Produkte}}^0 - \sum S_{\text{Edukte}}^0 \quad [\Delta S_R] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

S^0 : Molare Standardentropie (1mol des Stoff's bei Std.Bedingungen)

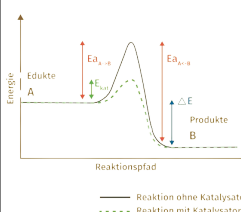
4.3 Freie Enthalpie ΔG

Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad [\Delta G] = \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G < 0 : \text{Exergon (freiwillige Reaktion)} \quad \Delta G > 0 : \text{Endergon (unfreiwillige Reaktion)}$$

4.4 Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw. RG/Katalysatoren



- RGT-Regel: $\Delta T = +10^\circ\text{C} \rightarrow \text{RG} \cdot 2$
- Katalysator = Stoff nimmt an Reaktion teil, wird nicht verbraucht
- Beschleunigt Reaktion: $E_{\text{Akt}} \ll E_{\text{Anorm}}$
- ΔG sowie ΔH_R bleiben gleich
- Selektiv (wirkt nicht mit allen Stoffen)

5 Säure-Base-Reaktionen $pK_s + pK_b = 14$

Ein **Ampholyt** ist ein Teilchen das sowohl als Säure, wie auch als Base Wirken kann. Z.B. H_2O , HSO_4^- , HS^-

5.1 Säure-Base GGW

Bergab = GGW rechts: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Säuren = Protonenspender
Bergauf = GGW links: $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ Basen = Protonenbinder

5.2 pH-Wert

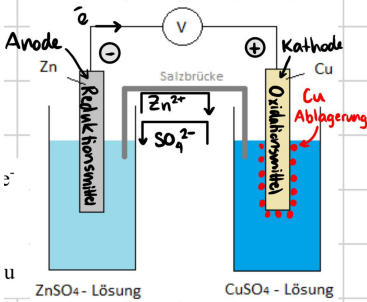
- Aussage über **Gehalt** von H_3O^+
 - liegt zwischen 0 und 14
 - $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
 - keine** Aussage über Säurestärke
 - gilt für verdünnte, wässrige Lösungen ($\geq 1 \text{ mol/L}$)
 - $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$
- Neutralisation: $\underbrace{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{\text{Na}^+ + \text{OH}^-}_{\text{Natronlauge}} \longrightarrow \underbrace{2\text{H}_2\text{O}}_{\text{Wasser}} + \underbrace{\text{Cl}^- + \text{Na}^+}_{\text{Kochsalz-Lsg.}}$

6 Redox-Reaktionen

6.1 Grundlagen

Reduktionsmittel (RM) = e^- -Spender
Oxidation = e^- -Abgabe
= Erhöhung der OZ

Oxidationsmittel (OM) = e^- -Akzeptor
Reduktion = e^- -Aufnahme
= Erniedrigung der OZ



Oxidationszahlen Bestimmen mittels Regeln:

- R1** OZ elementarer Stoffe ist Null $\text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{O}$
- R2** OZ einatomiger Ionen = Ionenladung $\text{Na}^+ : +1, \text{Fe}^{2+} : +2$
- R3** Bei Molekülen: Bindungselektron beim negativerem Atom
F: immer -1, O: meist -2, H: Meist +1
- R4** Summe aller OZ = Ladung des Teilchens

6.2 Redoxpotential

Redoxpotential \rightarrow auslesen aus Redoxreihe ganz rechts

Gemessen gegenüber Wasserstoff-Elektrode

Abhängig von: pH, Druck, Ionenkonzentration, Temperatur \rightarrow **Nernst-Gleichung:**

$$E_{\text{RM/OM}}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{[\text{OM}]}{[\text{RM}]}$$

- z = Anz. e^- die pro Atom übergeben werden
- $[\text{OM}]$ = konz. OM in mol/L
- $[\text{RM}]$ = konz. RM in mol/L, bei Metallen 1

Inkl. pH-Wert:

- Redoxpaar: $\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^-$

Edle Metalle $E > 0\text{V}$

- Gold, Silber

- Platin, Palladium

Unedle Metalle $E < 0\text{V}$

- Natrium, Lithium
- Eisen, Zink

$$E_{\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+} = 0 + \frac{0.059\text{V}}{2} \cdot \lg \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p(\text{H}_2) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} \right) = -0.059\text{V} \cdot \text{pH}$$

- Redoxpaar: $4 \text{OH}^- / \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^-$

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0.059\text{V}}{4} \cdot \lg \left(\frac{p(\text{O}_2) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{OH}^-]^4} \right) = 1.23 - 0.059\text{V} \cdot \text{pH}$$

7 Anwendungen der Redox-Reaktionen

Spannung galvanische Zelle: $U = E^{\text{Kathode}} - E^{\text{Anode}}$

Anode = Oxidation Kathode = Reduktion

8 Korrosion

Metall reagiert als RM: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + z e^-$

Möglich wenn $\Delta G < 0$ & v.a. $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ (OM) vorhanden

Wenn E_a gross \rightarrow Reaktionsgeschwindigkeit klein (siehe auch 4.4)

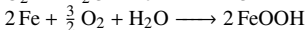
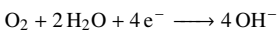
8.1 Korrosionsarten

8.1.1 Elchem Korrosion

Häufigste Korrosionsart, Ox. und Red. **räumlich getrennt**, wässriger Elektrolyt

\Rightarrow Bildung galvanische Zelle

8.1.2 O2-Typ-Korrosion \rightarrow 8.2



Voraussetzung ist Vorhandensein von O_2 und H_2O , RG relativ langsam!

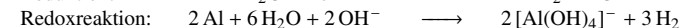
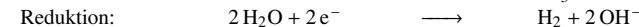
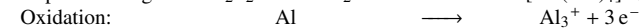
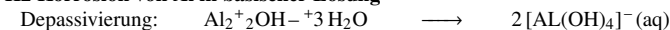
8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig:

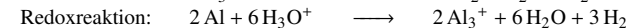
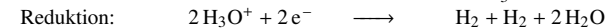
- Sauer: $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - Basisch: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$
- \Rightarrow es bildet stets Wasserstoff H_2

8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

H2 Korrosion von Al in basischer Lösung

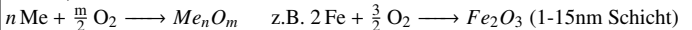


H2 Korrosion von Al in saurer Lösung



8.2 Oxidschichten

Alle Metalle (ausser Gold/Platinmetalle) bilden bei Raumtemperatur mit Luft eine Oxidschicht, es entsteht ein Metalloxid:



Der Schutzfaktor kann mittels **PBV** (Pilling-Bedworth) ermittelt werden:

$$\text{PBV} = \frac{V(\text{Metalloxid})}{V(\text{Metall})}$$

$\text{PBV} \ll 1$ Rissige, nicht schützende Schicht
(MG(0.8), Na (0.3))

$\text{PBV} 1 \sim 2$ Kompakte, schützende Oxidschicht

(Al(1.3), Ni(1.5), Ti(1.7), Cu(1.7), Cr(2.1), Fe(2.1))

$\text{PBV} \gg 2$ Abblätternde, nicht schützende Schicht
(V(3.2), W(3.4), Rost(3.6))

8.3 Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen

Alle Korrosionsreaktionen verlaufen in 2 Teilschritten:

- Depassivierung
- Eigentliche Korrosion

Voraussetzungen für Korrosion:

- Metall ist in Elektrolytlösung eingetaucht

- Metall ist von dünnem Flüssigkeitsfilm bedekt.

Können durch Regen, Tau, Bodenfeuchtigkeit oder rel. Luftfeuchtigkeit $> 70\%$ entstehen. Bei Oberflächen mit hygroskopischen Salzen kann auch früher Korrosion entstehen.

8.4 Passivatoren und Depassivatoren

8.4.1 Passivatoren

\Rightarrow bieten **anodischen Schutz** (E_A wird vergrößert)

- Fe: OH^- , CrO_4^{2-} , NO_3^-
- Al: NO_3^-

8.4.2 Depassivatoren

\Rightarrow **zerstören Passivoxidschicht**, bewirken oft lokale **Depassivierung** (E_A wird verkleinert)

- Fe: Cl^- , H_3O^+ , Sulfat SO_4^{2-}
- Al: Cl^- , H_3O^+ , Base OH^-
- Cu: Cl^- , H_3O^+ , Ammoniak NH_3
- Ni: Cl^- , H_3O^+

8.5 Flächenkorrosion

- Anoden und Kathoden gleichmässig verteilt
- Korr.geschw. überall gleich gross
- Art mit grösstem Materialverlust
- meist relativ ungefährlich

8.6 Kontaktkorrosion

- Reduktion von O_2 an gesamter Oberfläche
- Oxidation nur an unedlerem Metall \rightarrow verstärkte Korrosion
- Edleres Metall \rightarrow keine Korrosion (kathodisch geschützt)

Flächenregel: $\frac{v_k(\text{Zn})}{v_k(\text{Zn}+\text{Fe})} = \frac{A(\text{Zn})}{A(\text{Zn}+\text{Fe})} = \frac{\text{Anodenfläche}}{\text{Kathodenfläche}}$
Je grösser die Fläche des edleren Metalls, umso schneller korrodiert das unedlere

8.7 Lochfrasskorrosion

- Stark lokalisierte Korrosion
- Bildung enger tiefer Löcher
- Materialabtrag gering
- schwer erkennbar \rightarrow **gefährlich**

8.8 Belüftungselemente

- Kann nur bei passivierbaren Metallen auftreten!
- Für Passivschicht ist O_2 notwendig
- An engen Stellen kann O_2 -Zufuhr erschwert werden \rightarrow Depassivierung \Rightarrow Lochfrass
- Zusätzlich Flächenregel (Spalt \rightarrow kleine Anode, Passivoxidschicht \rightarrow grosse Kathode)

8.9 Potentialverhältnisse / Aktivierungsenergie

Wann korrodieren Metalle nach H_2 - bzw. O_2 -Typ?

$\Rightarrow \Delta G < 0$

\Rightarrow Korrosion abhängig von $E(\text{M}/\text{M}^{z+})$ und $E(\text{OM})$

- $E(\text{OM})$ ist pH-abhängig:

$$E_{\text{H}_2} = -0.059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{O}_2} = 1.23 - 0.059 \cdot \text{pH}$$