

# Elektrochemie

FS 2025 – Mario Graf

Autoren:

Fabian Suter & Steiner,

Vorlage: Yves Looser, Nino Briker, Sandro Heidrich

Version:

0.0.1

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



## Inhaltsverzeichnis

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

# 1 Aufbau der Stoffe

## 1.1 Grundlagen

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

Atommasse  $\times$  Ladung  
Ordnungszahl

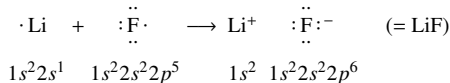
- Ordnungszahl = Protonenzahl
- Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
- Ladung = Summe Protonen & Elektronen

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.  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{He}$
  - 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.  $\text{Fe}$
- **Salze:**
  - unendl. Verband aus metallischen Kationen(+) und nichtmetall. Anionen(-) (können auch molekulare Kationen sein( $\text{SO}_4^-$ ))
  - **Formel:** Verhältnis der Kationen und Anionen, z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$
  - Besitzt in Schmelze und in Lösung freie Ladungsträger (Ionen)  
→ leitet in diesen Zuständen dementsprechend gut Strom

## 2.1 Metalle und Halbmetalle

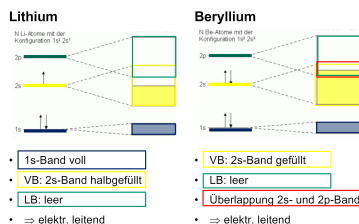
Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger

→ 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

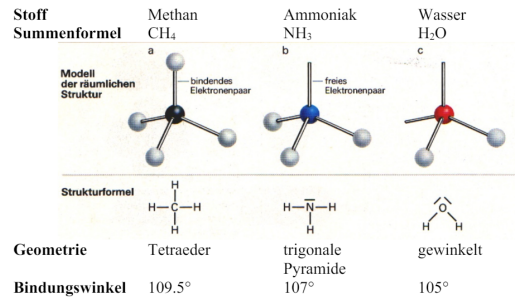
- Leitfähigkeit bei Halbmetallen
  - nimmt mit steigender Temperatur stark zu  
→ Die Elektronen springen viel zahlreicher auf das Leitungsband über  
⇒ Platz für Elektronenbewegung im Leitungsband

## 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,  $\delta^+$ ,  $\delta^-$ ,  $\Delta EN$ ) **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 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ , ...)
- **alle** Ammoniumsalze ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ...)
- **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 ( $\text{PbS}$ , ...)
- **viele** Phosphatsalze ( $\text{AlPO}_4$ , ...)
- **viele** Carbonatsalze ( $\text{CaCO}_3$ , ...)
- **viele** Erdalkalisalze ( $\text{MgCl}_2$ , ...)

## 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

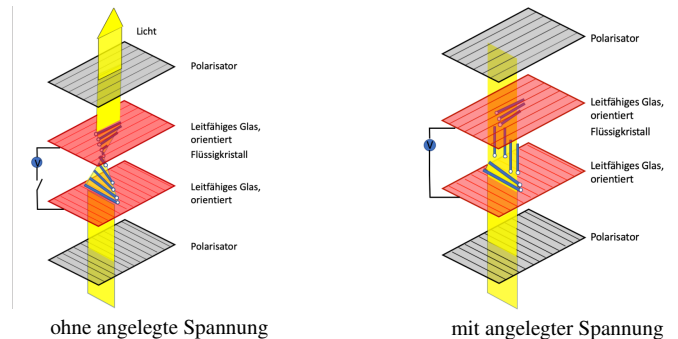
Es werden 3 verschiedene flüssigkristalline Phasen unterschieden:

- 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) $\Delta H_R$

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 $\Delta S_R$

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)

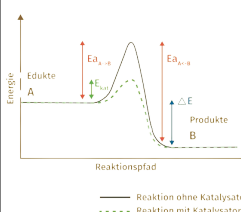
### 4.3 Freie Enthalpie $\Delta G$

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:  $E_{\text{Akt}} \ll E_{\text{Anorm}}$
- $\Delta G$  sowie  $\Delta H_R$  bleiben gleich
- Selektiv (wirkt nicht mit allen Stoffen)

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

### 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

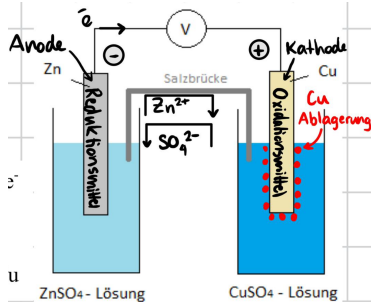
- Aussage über **Gehalt** von  $\text{H}_3\text{O}^+$
  - liegt zwischen 0 und 14
  - $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
  - keine** Aussage über Säurestärke
  - gilt für verdünnte, wässrige Lösungen ( $\geq 1\text{ mol/L}$ )
  - $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$
- Neutralisation:  $\text{H}_3\text{O}^+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

- R1** OZ elementarer Stoffe ist Null  
 $\text{O}_2^0, \text{Cl}_2^0$
- R2** OZ einatomiger Ionen = Ionenladung  
 $\text{Na}^+ : +\text{I}, \text{Fe}^{2+} : +\text{II}$
- R3** Bei Molekülen;  
Bindungselektr. beim neg. Atom
- R4** Summe aller OZ = Ladung des Teilchens

### 6.2 Redoxpotential

Redoxpotential → auslesen aus Redoxreihe ganz rechts

Gemessen gegenüber Wasserstoff-Elektrode

Abhängig von: pH, Druck, Ionenkonzentration, Temperatur → **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
- [OM] = konz. OM in mol/L
- [RM] = konz. RM in mol/L, bei Metallen 1

Inkl. pH-Wert:

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

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

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

## 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:  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze^-$

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 → Reaktionsgeschwindigkeit klein (siehe auch 4.4)

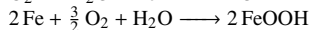
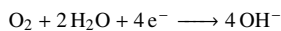
### 8.1 Korrosionsarten

#### 8.1.1 Elchem Korrosion

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

⇒ Bildung galvanische Zelle

#### 8.1.2 O2-Typ-Korrosion → 8.2



Voraussetzung ist Vorhandensein von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , RG relativ langsam!

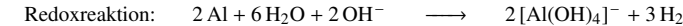
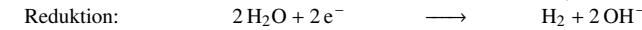
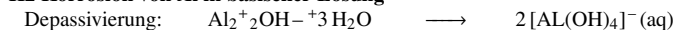
#### 8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig:

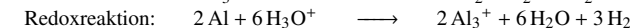
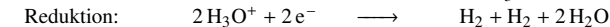
- Sauer:  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
  - Basisch:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- ⇒ es bildet stets Wasserstoff  $\text{H}_2$

#### 8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

**H2 Korrosion von Al in basischer Lösung**

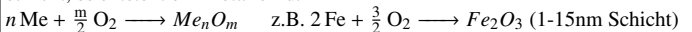


**H2 Korrosion von Al in saurer Lösung**



## 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:

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

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

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))

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 bedeckt.  
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

⇒ bieten **anodischen Schutz** ( $E_A$  wird vergrößert)

- Fe:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$
- Al:  $\text{NO}_3^-$

### 8.4.2 Depassivatoren

⇒ **zerstören Passivoxidschicht**, bewirken oft lokale **Depassivierung** ( $E_A$  wird verkleinert)

- Fe:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$
- Al:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Base  $\text{OH}^-$
- Cu:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Ammoniak  $\text{NH}_3$
- Ni:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

## 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  $\text{O}_2$  an gesamter Oberfläche
- Oxidation nur an unedlerem Metall → verstärkte Korrosion
- Edleres Metall → keine Korrosion (kathodisch geschützt)
- Flächenregel:  $\frac{v_k(\text{Zn})}{v_k(\text{Zn}+\text{Fe})} = \frac{A(\text{Zn})}{A(\text{Zn}+\text{Fe})}$   
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 → **gefährlich**

## 8.8 Belüftungselemente

- Kann nur bei passivierbaren Metallen auftreten!
- Für Passivschicht ist  $\text{O}_2$  notwendig
- An engen Stellen kann  $\text{O}_2$ -Zufuhr erschwert werden → Depassivierung ⇒ Lochfrass
- Zusätzlich Flächenregel (Spalt → kleine Anode, Passivoxidschicht → grosse Kathode)

## 8.9 Potentialverhältnisse / Aktivierungsenergie

Wann korrodieren Metalle nach  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Typ?

⇒  $\Delta G < 0$

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

- $E(\text{OM})$  ist pH-abhängig:

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

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