

# Elektrochemie

FS 2025 – Mario Graf

Autoren:

Fabian Suter & Steiner,

Vorlage: Yves Looser, Nino Briker, Sandro Heidrich

Version:

1.0.1

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



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufbau der Stoffe</b>	<b>ii</b>	<b>5</b>	<b>Säure-Base-Reaktionen <math>pK_s + pK_b = 14</math></b>	<b>iii</b>
1.1	Grundlagen	ii	5.1	Säure-Base GGW	iii
1.2	Aggregatzustand	ii	5.2	pH-Wert	iii
1.3	Valenzelektronen (Ve) ...	ii	5.3	Protolyse - Säure, Base Reaktion	iii
1.4	Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an	ii			
<b>2</b>	<b>Stoffklassen</b>	<b>ii</b>	<b>6</b>	<b>Redox-Reaktionen</b>	<b>iii</b>
2.1	Overview	ii	6.1	Grundlagen (Daniell-Element)	iii
2.2	Metalle und Halbmetalle	ii	6.2	Redoxzahl Bestimmen	iii
2.3	Dotierung von Halbmetallen	ii	6.3	Redoxpotential	iii
2.4	Bindungswinkel	ii			
2.5	Zwischenmolekularkräfte ZMK	ii	<b>7</b>	<b>Anwendungen der Redox-Reaktionen</b>	<b>iii</b>
2.6	Löslichkeit	ii			
<b>3</b>	<b>Flüssigkristalle</b>	<b>ii</b>	<b>8</b>	<b>Korrosion</b>	<b>iii</b>
3.1	TN-Zelle (Twisted Nematic)	ii	8.1	Korrosionsarten	iii
<b>4</b>	<b>Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)</b>	<b>ii</b>	8.2	Oxidschichten	iii
4.1	Enthalpie H / Reaktionsenthalpie (Wärme) $\Delta H_R$	ii	8.3	Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen	iii
4.2	Entropie S (Unordnung) / Reaktionsentropie $\Delta S_R$	iii	8.4	Passivatoren und Depassivatoren	iii
4.3	Freie Enthalpie $\Delta G$	iii	8.5	Flächenkorrosion	iv
4.4	Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw. RG/Katalysatoren	iii	8.6	Kontaktkorrosion	iv
			8.7	Lochfrasskorrosion	iv
			8.8	Belüftungselemente	iv
			8.9	Potentialverhältnisse / Aktivierungsenergie	iv

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  $X$  Ladung  
Ordnungszahl
- Ordnungszahl = Protonenzahl
  - Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
  - Ladung = Summe Protonen & Elektronen
- Bausteine: Protonen & Neutronen im Kern, Elektronen in der Hülle

1.2 Aggregatzustand

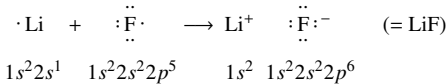
Aggregatzustand	Dispersierter Stoff	Dispersitätsgrad	Homogen
Dispersionsmittel		Heterogen	
gasförmig (g)	gasförmig (g)	-	Gasmisch
gasförmig (g)	flüssig (l)	-	-
gasförmig (g)	fest (s)	-	-
flüssig (l)	gasförmig (g)	-	Gaslösung
flüssig (l)	flüssig (l)	wenig haltbarer Schaum	Flüssigkeitslösung
flüssig (l)	fest (s)	wenig haltbare Emulsion	feststofflösung
fest (s)	gasförmig (g)	fester Schaum*	
fest (s)	flüssig (l)	brei	
fest (s)	fest (s)	Feststoffgemische	legierung zweier Metalle

\* (z.B. Schaumstoff)

1.3 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

1.4 Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an



2 Stoffklassen

2.1 Overview

- **molekulare Stoffe & Edelgase:**
  - Abgeschlossener Atomverband aus Nichtmetallen (Molekül)
  - **Formel:** genaue Anzahl Atome pro Molekül, z.B. H<sub>2</sub>O oder He
  - Nicht elektrisch Leitend, da keine freien Ladungsträger vorhanden
- **Metalle und Halbmatalle:**
  - 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<sub>4</sub><sup>-</sup>))
  - **Formel:** Verhältnis der Kationen und Anionen, z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sup>3+</sup> und O<sup>2-</sup>
  - Besitzt in Schmelze und in Lösung freie Ladungsträger (Ionen)
  - leitet in diesen Zuständen dementsprechend gut Strom

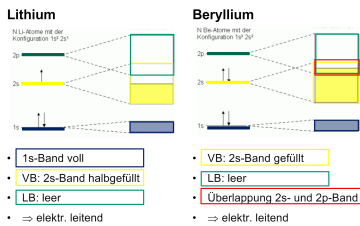
2.2 Metalle und Halbmatalle

Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger. Sie reagieren chemisch vor allem als Elektronenspendeur.

→ 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



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

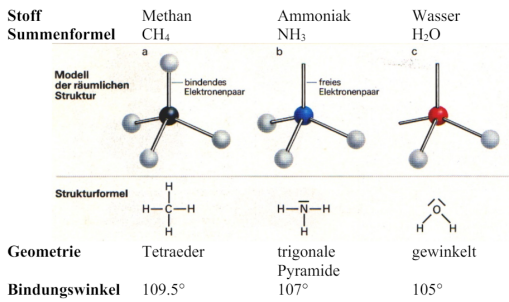
- Leitfähigkeit bei Halbmatalen
  - nimmt mit steigender Temperatur stark zu
  - Die Elektronen springen viel zahlreicher auf das Leitungsband über
  - ⇒ Platz für Elektronenbewegung im Leitungsband
- Geringe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

2.3 Dotierung von Halbmatalen

Dotierung → Einbringen von Fremdatomen ins Atomgitter eines Halbleiters. (Beider sind elektrisch neutral)

- **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

2.4 Bindungswinkel



2.5 Zwischenmolekularkräfte ZMK

Art	Eigenschaft	Grad
Van der Waals	wirken zwischen allen Molekülen (asymm. e <sup>-</sup> -Verteilung, abh. Anzahl e <sup>-</sup> )	sehr schwach
Dipol-Dipol	ein permanenter Dipol (Polar und Asymmetrisch) (Partialladung, δ <sup>+</sup> , δ <sup>-</sup> , ΔEN)	schwach
Wasserstoffbrücken	freies Elektron vom H-Atom an N, O, F Atom gebunden	stark

Ein molekularer Stoff ist löslich, wenn er dieselben ZMKs wie das Lösungsmittel aufweist.

2.6 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<sub>4</sub>Cl, ...)
- **alle** Nitratsalze (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
- **alle** Hydrogensalze (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**Oft schwer löslich sind:**

- **viele** Sulfidsalze (PbS, ...)
- **viele** Phosphatsalze (AlPO<sub>4</sub>, ...)
- **viele** Carbonatsalze (CaCO<sub>3</sub>, ...)
- **viele** Erdalkalisalze (MgCl<sub>2</sub>, ...)

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

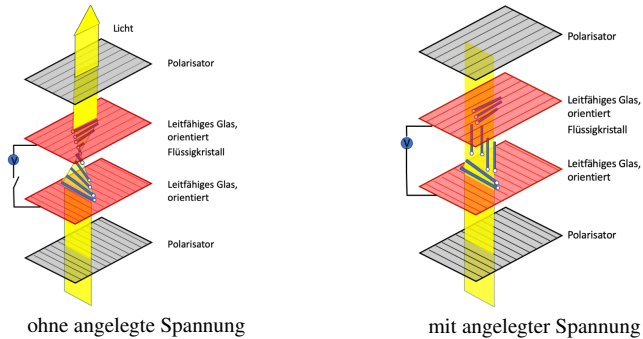
Es werden 3 verschiedene flüssigkristalline Phasen unterschieden:

- 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<sub>R</sub>

Prinzip Energieminimum (Wärmeinhalt eines Systems): Stoff will energiearmen Zustand erreichen!

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

$\Delta H_R < 0 \Rightarrow$  **exotherm, Energieabgabe**       $\Delta H_R > 0 \Rightarrow$  **endotherm, Energieaufnahme**

## 4.2 Entropie S (Unordnung) / Reaktionsentropie $\Delta S_R$

Prinzip Energiemax: alle Stoffe und Systeme wollen möglichst grosse Entropie

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

$S^0$ : Molare Standardentropie (1mol des Stoffs bei Std.Bedingungen)

$\Delta S_R < 0$  **Unordnung nimmt ab** z.B. wenn ein Gas zu Flüssigkeit wird

$\Delta S_R > 0$  **Unordnung nimmt zu** z.B. wenn ein Feststoff zu Gas wird

$\Delta S_R$  abschätzen: Teilchenzahl und Aggregatzustände der Edukte und Produkte beachten

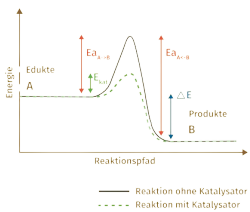
## 4.3 Freie Enthalpie $\Delta G$

Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

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

$\Delta G < 0$ : Exergon (freiwillige Reaktion)  $\Delta G > 0$ : Endergon (unfreiwillige Reaktion)

## 4.4 Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw. $R_G$ /Katalysatoren



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

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

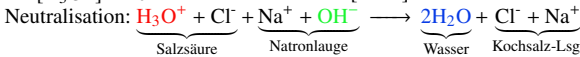
Ein **Ampholyt** ist ein Teilchen das sowohl als Säure, wie auch als Base Wirken kann. Z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HS}^-$

## 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

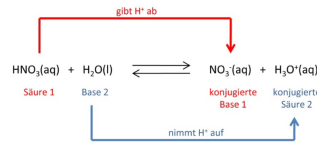
## 5.2 pH-Wert

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



## 5.3 Protolyse - Säure, Base Reaktion

1. Welche ist Säure, welche Base? (welches nimmt H, welches gibt H)
2. Reagiert es? -> Säure und Base reagieren dann miteinander, wenn sie in Bergab-Stellung stehen (GGW rechts), ansonsten ist sie nicht stark.
3. Reaktionsgleichung aufstellen
4. H zur konjugierten Säure hinzufügen und von Säure entziehen.
5. Ladungen überprüfen (negative Ladung = mehr Elektronen als Protonen und positive Ladung = weniger Elektronen als Protonen)



## 6 Redox-Reaktionen

### 6.1 Grundlagen (Daniell-Element)

Reduktionsmittel (RM) =  $e^-$ -Spender

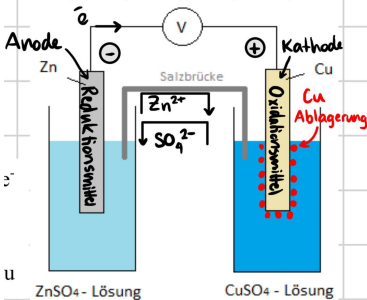
Oxidation =  $e^-$ -Abgabe

= Erhöhung der OZ

Oxidationsmittel (OM) =  $e^-$ -Akzeptor

Reduktion =  $e^-$ -Aufnahme

= Erniedrigung der OZ



Beispiel: Zu gelöstem NaCl und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wird eine Eisenplatte hineingehalten:

- $\text{Na}^+$  zu Fe bergauf, Keine freiwillige Reaktion
- $\text{Pb}^{2+}$  zu Fe bergab, freiwillige Reaktion
  - Oxidation:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$
  - Reduktion:  $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$

### 6.2 Redoxzahl Bestimmen

Es gibt folgende Regeln für das Bestimmen der Oxidationszahlen:

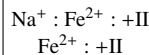
**R1** OZ elementarer Stoffe ist Null

**R2** OZ einatomiger Ionen = Ionenladung

**R3** Bei Molekülen: Bindungselektron beim negativerem Atom

**R4** Summe aller OZ = Ladung des Teilchens

**R5** Atome aus der ersten Hauptgruppe sind meist auch +1



F: immer -I  
O: meist -II  
H: Meist +I

(Li, Na, K, ...)

## 6.3 Redoxpotential

Redoxpotential  $\rightarrow$  auslesen aus Redoxreihe ganz rechts

Gemessen gegenüber Wasserstoff-Elektrode

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

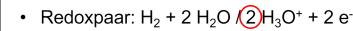
$$E_{\text{RM/OM}}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{[\text{OM}]}{[\text{RM}]}$$

•  $z$  = 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:



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

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

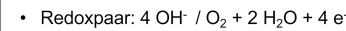
• Gold, Silber

• Platin, Palladium

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

• Natrium, Lithium

• Eisen, Zink



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

## 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  $\rightarrow$  Reaktionsgeschwindigkeit klein (siehe auch 4.4)

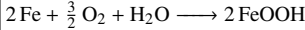
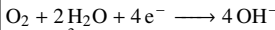
### 8.1 Korrosionsarten

#### 8.1.1 Elchem Korrosion

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

$\Rightarrow$  Bildung galvanische Zelle

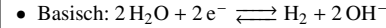
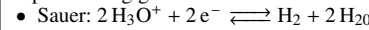
#### 8.1.2 O2-Typ-Korrosion $\rightarrow$ 8.2



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

#### 8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

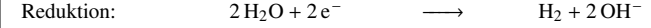
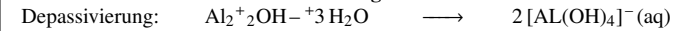
Ist pH-Abhängig:



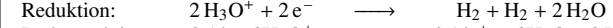
$\Rightarrow$  es bildet stets Wasserstoff  $\text{H}_2$

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

**H2 Korrosion von Al in basischer Lösung**

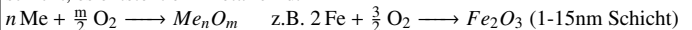


**H2 Korrosion von Al in saurer Lösung**



### 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:

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

$\text{PBV} \ll 1$  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

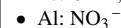
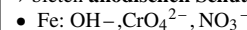
Voraussetzungen für Korrosion:

- Metall ist in Elektrolytlösung eingetaucht
- Metall ist von dünnem Flüssigkeitsfilm 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

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



### 8.4.2 Depassivatoren

⇒ zerstören Passivoxidfilm, 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
- Korrosionsgeschw. 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:  $\frac{v_k(\text{Zn})}{v_k(\text{Zn}+\text{Fe})} = \frac{A(\text{Zn})}{A(\text{Zn}+\text{Fe})} = \frac{\text{Anodenfläche}}{\text{Kathodenfläche}}$   
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 → 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:

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

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

Korrosion wenn  $E_{\text{Stoff}} \leq E_{\text{O}_2}$  oder  $E_{\text{H}_2}$