

# 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>3</b>	<b>Flüssigkristalle</b>	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>Korrosion</b>	<b>3</b>
3.1	TN-Zelle (Twisted Nematic)	2	8.1	Korrosionsarten	3
<b>4</b>	<b>Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)</b>	<b>2</b>	8.2	Oxidschichten	3
4.1	Enthalpie H / Reaktionsenthalpie (Wärme) $\Delta H_R$	2	8.3	Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen	3
4.2	Entropie S (Unordnung) / Reaktionsentropie $\Delta S_R$	2	8.4	Passivatoren und Depassivatoren	3
4.3	Freie Enthalpie $\Delta G$	2	8.5	Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie	3
4.4	Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren	2	8.6	Kontaktkorrosion	3
			8.7	Lochfrasskorrosion	3
			8.8	Belüftungselemente	3
			<b>9</b>	<b>Emotional support meme</b>	<b>4</b>

# 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

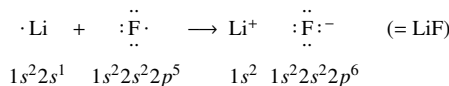
- Ordnungszahl = Protonenzahl
- Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
- Ladung = Summe Protonen & Elektronen

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

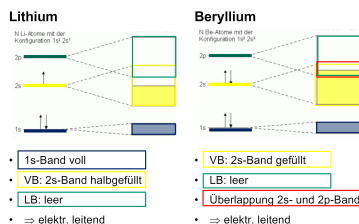
Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger

→ 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

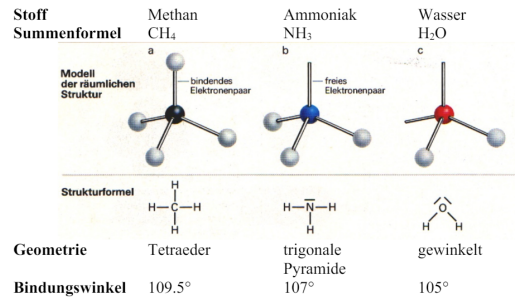
- Leitfähigkeit bei Halbmetallen
  - nimmt mit steigender Temperatur stark zu  
→ Die Elektronen springen viel zahlreicher auf das Leitungsband über  
⇒ Platz für Elektronenbewegung im Leitungsband

## 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.

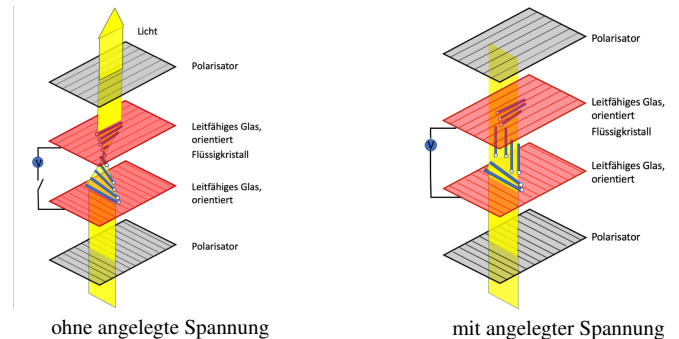
Es werden 3 verschiedene flüssigkristalline Phasen unterschieden:

- 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!

$$\Delta H_R = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}} \quad [H] = \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$
$$\Delta H_R < 0 \Rightarrow \text{exotherm} \quad \Delta H_R > 0 \Rightarrow \text{endotherm}$$

### 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 Stoffs bei Std.Bedingungen)

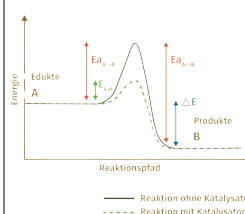
### 4.3 Freie Enthalpie $\Delta G$

Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

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

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

### 4.4 Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren



- RGT-Regel:  $\Delta T = 10 \rightarrow \text{RG} \cdot 2$
- 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 $pK_s + pK_b = 14$

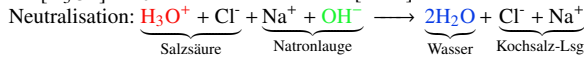
### 5.1 Säure-Base GGW

Bergab = GGW rechts:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Bergauf = GGW links:  $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

### 5.2 pH-Wert

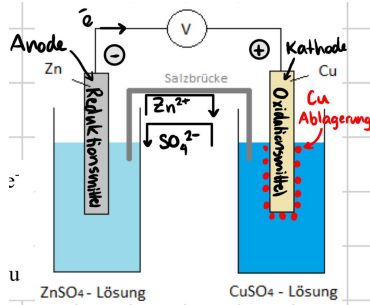
- Aussage über **Gehalt** von  $\text{H}_3\text{O}^+$
- liegt zwischen 0 und 14
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
- keine** Aussage über Säurestärke
- gilt für verdünnte, wässrige Lösungen ( $\geq 1 \text{ mol/L}$ )
- $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$



## 6 Redox-Reaktionen

### 6.1 Grundlagen

Eine Reaktion ist eine Redox-Reaktion, wenn die Oxidationszahlen der Atome der Edukte nicht die selben sind wie die Oxidationszahlen der Atome der Produkte.



Aufgrund der **Standardpotenziale** der Metalle Zn und Cu herrscht eine "Spannung", welche die Reaktion ermöglicht. Das  $\text{Zn}^0$  wird an der Anode zu  $\text{Zn}^{2+}$  oxidiert ( $e^-$ -Abgabe),  $\text{Zn}^0$  dient somit als Reduktionsmittel. Die Elektronen werden an die Kathode abgegeben, wo  $\text{Cu}^{2+}$  aus der Lösung zu  $\text{Cu}^0$  reduziert ( $e^-$ -Aufnahme) wird.  $\text{Cu}^{2+}$  dient somit als Oxidationsmittel. Damit die Lösungen jeweils ungeladen bleiben, wandern über die Salzbrücke  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen.

### 6.2 Redoxpotential

Das Redoxpotential einer Halbzelle kann aus der Redox-Reihe ausgelesen werden (ganz rechts). Dieses Potenzial wurde jeweils gegenüber einer Standard-Wasserstoff-Elektrode gemessen.

Das Redoxpotential ist jedoch von pH, Druck, Ionenkonz und Temperatur abhängig. Potentiale bei Nicht-Standardbedingungen können mit folgender Gleichung berechnet werden. 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

Inkl. pH-Wert:

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

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

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

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

## 7 Anwendungen der Redox-Reaktionen

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

## 8 Korrosion

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

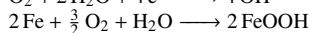
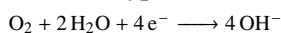
Möglich wenn  $\Delta G < 0$  & v.a.  $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$  (OM) vorhanden

### 8.1 Korrosionsarten

#### 8.1.1 Elchem Korrosion

⇒ Bildung galvanische Zelle

#### 8.1.2 O2-Typ-Korrosion



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

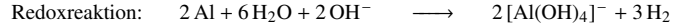
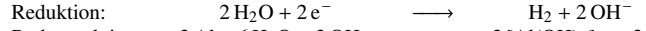
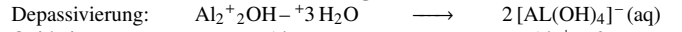
#### 8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig:

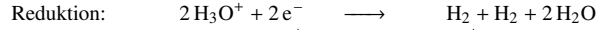
- Sauer:  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Basisch:  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

## 8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

### H2 Korrosion von Al in basischer Lösung

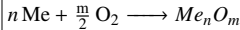


### H2 Korrosion von Al in saurer Lösung



## 8.2 Oxidschichten

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



Der Schutzfaktor kann mittels PBV 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- 2: Kompakte, schützende Oxidschicht (Al(1.3), Ni(1.5), Ti(1.7), Cu(1.7), Cr(2.1), Fe(2.1))
- PBV  $\gg 2$ : Ablätternde 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

Depassivierung hängt vom Gehalt von Passivatoren und Depassivatoren in Elektrolytlösung ab

### 8.4.1 Passivatoren

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

- Fe:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$
- Al:  $\text{NO}_3^-$

### 8.4.2 Depassivatoren

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

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

## 8.5 Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie

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

⇒  $\Delta G < 0$

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

$E(\text{OM})$  ist pH-abhängig:

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

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

## 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:  $\frac{v_k(\text{Zn})}{v_k(\text{Zn}+\text{Fe})} = \frac{A(\text{Zn})}{A(\text{Zn}+\text{Fe})}$

## 8.7 Lochfrasskorrosion

- Stark lokalisierte Korrosion
- Bildung enger tiefer Löcher
- schwer erkennbar

## 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)

