

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

1	Aufbau der Stoffe	2	5	Säure-Base-Reaktionen $pK_s + pK_b = 14$	3
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			
2	Stoffklassen	2	6	Redox-Reaktionen	3
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	7	Anwendungen der Redox-Reaktionen	3
2.5	Löslichkeit	2			
3	Flüssigkristalle	2	8	Korrosion	3
3.1	TN-Zelle (Twisted Nematic)	2	8.1	Korrosionsarten	3
4	Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)	2	8.2	Oxidschichten	3
4.1	Enthalpie H / Reaktionsenthalpie (Wärme) ΔH_R	2	8.3	Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen	3
4.2	Entropie S (Unordnung) / Reaktionsentropie ΔS_R	2	8.4	Passivatoren und Depassivatoren	3
4.3	Freie Enthalpie ΔG	2	8.5	Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie	3
4.4	Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw. RG/Katalysatoren	2	8.6	Kontaktkorrosion	3
			8.7	Lochfrasskorrosion	3
			8.8	Belüftungselemente	3
			9	Emotional support meme	4

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

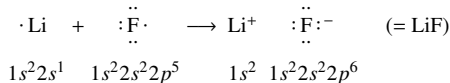
- Ordnungszahl = Protonenzahl
- Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
- Ladung = Summe Protonen & Elektronen

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. 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^-))
 - **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

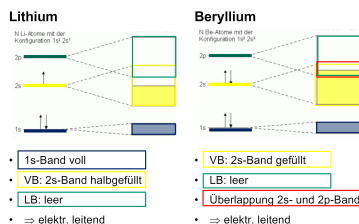
Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger

→ 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

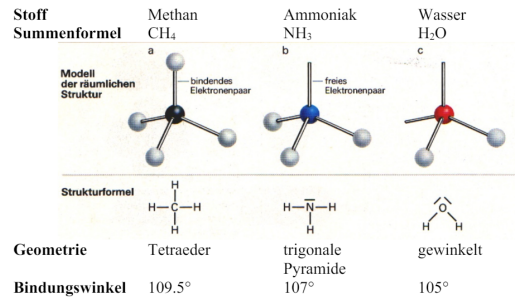
- Leitfähigkeit bei Halbmetallen
 - nimmt mit steigender Temperatur stark zu
→ Die Elektronen springen viel zahlreicher auf das Leitungsband über
⇒ Platz für Elektronenbewegung im Leitungsband

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

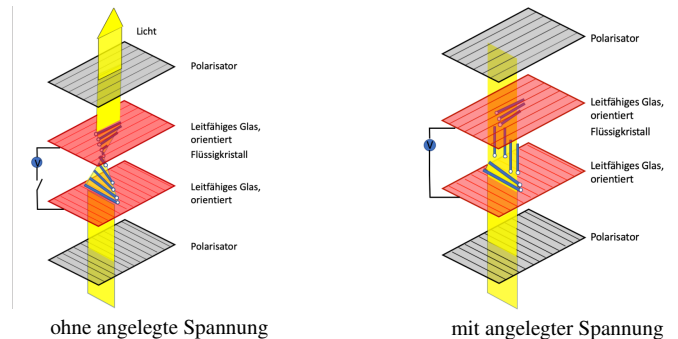
Es werden 3 verschiedene flüssigkristalline Phasen unterschieden:

- 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

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

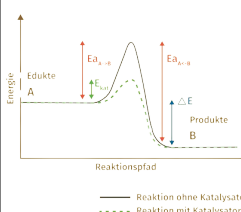
S^0 : Molare Standardentropie (1mol des Stoff's bei Std.Bedingungen)

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: $E_{\text{AKat}} \ll E_{\text{ANorm}}$
- ΔG sowie ΔH_R bleiben gleich
- Selektiv (wirkt nicht mit allen Stoffen)

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

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

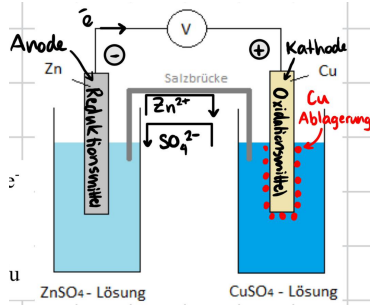
5.2 pH-Wert

- Aussage über **Gehalt** von 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: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{2H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + \text{Na}^+$
Salzsäure Natronlauge Wasser Kochsalz-Lsg.

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 Zn^0 wird an der Anode zu Zn^{2+} oxidiert (e^- -Abgabe), Zn^0 dient somit als Reduktionsmittel. Die Elektronen werden an die Kathode abgegeben, wo Cu^{2+} aus der Lösung zu Cu^0 reduziert (e^- -Aufnahme) wird. Cu^{2+} dient somit als Oxidationsmittel. Damit die Lösungen jeweils ungeladen bleiben, wandern über die Salzbrücke Zn^{2+} -Ionen und 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: $\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{2H}_3\text{O}^+ + 2 e^-$

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

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

8 Korrosion

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

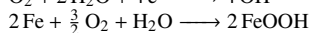
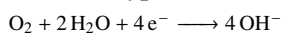
Möglich wenn $\Delta G < 0$ & v.a. $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ (OM) vorhanden

8.1 Korrosionsarten

8.1.1 Elchem Korrosion

⇒ Bildung galvanische Zelle

8.1.2 O2-Typ-Korrosion



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

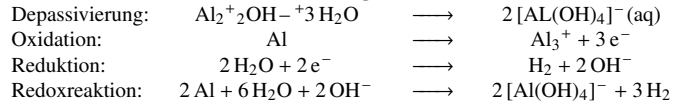
8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig:

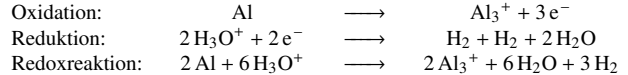
- Sauer: $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Basisch: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

H2 Korrosion von Al in basischer Lösung

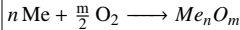


H2 Korrosion von Al in saurer Lösung



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 $\gg 2$: 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

Depassivierung hängt vom Gehalt von Passivatoren und Depassivatoren in Elektrolytlösung ab

8.4.1 Passivatoren

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

- Fe: OH^- , CrO_4^{2-} , NO_2^-
- Al: NO_3^-

8.4.2 Depassivatoren

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

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

8.5 Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie

Wann korrodieren Metalle nach H_2/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 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 O_2 notwendig
- An engen Stellen kann O_2 -Zufuhr erschwert werden → Depassivierung ⇒ Lochfrass
- Zusätzlich Flächenregel (Spalt → kleine Anode, Passivoxidschicht → grosse Kathode)

