

Elektrochemie

FS 2025 – Mario Graf

Autoren:

Fabian Suter

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	3
1.1	Grundlagen	2	5.1	Säure-Base GGW	3
1.2	Valenzelektronen	2			
1.3	Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an	2	6	Redox-Reaktionen	3
			6.1	Grundlagen	3
2	Stoffklassen	2	6.2	Redoxpotential	3
2.1	Metalle und Halbmetalle	2			
2.2	Dotierung von Halbmetallen	2	7	Anwendungen der Redox-Reaktionen	3
2.3	Bindungswinkel	2			
2.4	Löslichkeit	2	8	Korrosion	3
3	Flüssigkristalle	2	8.1	Korrosionsarten	3
3.1	TN-Zelle	2	8.2	Oxidschichten	3
			8.3	Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen	3
4	Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)	2	8.4	Passivatoren und Depassivatoren	3
4.1	Enthalpie H / Reaktionsenthalpie ΔH_R	2	8.5	Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie	3
4.2	Entropie S / Reaktionsentropie ΔS	2	8.6	Kontaktkorrosion	3
4.3	Freie Enthalpie ΔG	2	8.7	Lochfrasskorrosion	3
4.4	Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren	2	8.8	Belüftungselemente	3
			9	Emotional support meme	4

1 Aufbau der Stoffe

1.1 Grundlagen

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

Atome sind aufgebaut aus Protonen und Neutronen im Kern sowie Elektronen in der Hülle.

1.2 Valenzelektronen

Die Anzahl Valenzelektronen (V.e.) kann anhand der Hauptgruppen aus dem PSE ausgelesen werden:

- Natrium(Na); erste Hauptgruppe = 1 V.e.
- Kohlenstoff(C); 4. Hauptgruppe = 4 V.e.

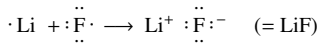
Für die Elemente der Nebengruppe wird die bestimmung der V.e.-Anzahl komplizierter/unmöglich da diese in verschiedenen Formen vorkommen können.

Die chemischen Eigenschaften der Elemente sind stark abhängig von der Anzahl-V.e.

Atome streben die Oktett-Regel an!

Das bedeutet das die äusserste Schale (Valenz-Schale) voll haben möchten. Um diesen Zustand zu erreichen werden Elektronen aufgenommen oder abgegeben(chemische Reaktion).

1.3 Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an



2 Stoffklassen

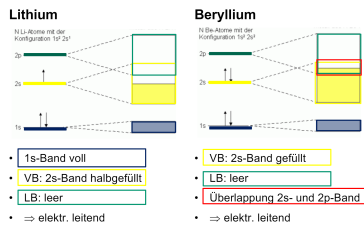
Stoffe lassen sich in 3 Arten einteilen:

- molekulare Stoffe:
Abgeschlossener Atomverband aus Nichtmetallen (Molekül).
Formel: genaue Anzahl Atome pro Molekül. Z.B
Nicht elektrisch Leitend, da keine freien Ladungsträger vorhanden.
- Metalle und Halbmetalle:
unendlicher Verband aus metallischen Atomkernen umgebend von delokalisierten (Valenz-) Elektronen (Elektronen-Wolke).
Formel: Verhältnis der Atome im Gitter. Z.B. Fe
- Salze:
unendlicher Verband aus Ionen(Kation(+); Anion(-)).
metallische Kationen und nichtmetallische Kationen
(können auch molekulare Kationen sein(SO₄⁻)).
Formel: Verhältnis der Kationen und Anionen. Z.B. KCl
Besitzt in Schmelze und in Lösung frei Ladungsträger (Ionen) leiten in diesen Zuständen dementsprechend gut Strom.

2.1 Metalle und Halbmetalle

Metalle besitzen durch die delokalisierten Valenzelektronen (Elektronenwolke) frei Ladungsträger, leiten sehr gut Strom und Wärme.

- Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.
Die Bewegung der Atomrümpfe erhöht sich wodurch weniger Platz für die Elektronen um sich zu bewegen bleibt.



Allgemein sind Stoffe leitfähig wenn sie entweder wie Lithium:

- das Valenzband (spez. Energieniveau) nicht ganz gefüllt haben und sich dadurch Elektronen in jenem Band bewegen können.

oder wenn sie wie Beryllium:

- das Valenzband komplett gefüllt haben dieses jedoch mit einem leeren Leitungsband überlappt. Wodurch wiederum die beweglichkeit der Elektronen gewährleistet ist.

Halbmetalle haben weder Elektronenwolken noch überlappende Energieniveaus jedoch sind Valenz- und Leitungsband so nahe bei einander das ein überspringen ermöglicht wird.

- Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur stark zu.
Die Elektronen springen viel zahlreicher auf das Leitungsband über wodurch im Leitungsband wiederum Platz für Elektronenbewegung geschaffen wird.

2.2 Dotierung von Halbmetallen

Unter Dotierung versteht man das einbringen von Fremdatomen ins Atomgitter eines Halbleiters. Man unterscheidet 2 Arten von dotierung:

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

2.3 Bindungswinkel

Stoff	Methan	Ammoniak	Wasser
Summenformel	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Modell der räumlichen Struktur			
Strukturformel			
Geometrie	Tetraeder	trigonale Pyramide	gewinkelt
Bindungswinkel	109.5°	107°	105°

2.4 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:	oft schwer löslich sind:
• alle Alkalisalze (NaCl, KOH, ...)	• viele Sulfidsalze (PbS, ...)
• alle Ammoniumsalze (NH ₄ Cl, ...)	• viele Phosphatsalze (AlPO ₄ , ...)
• alle Nitratsalze (Pb(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , ...)	• viele Carbonatsalze (CaCO ₃ , ...)
• alle Hydrogencalze (Ca(HCO ₃) ₂ , ...)	

3 Flüssigkristalle

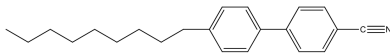
Flüssigkristalle haben zwischen den Aggregatzuständen "fest" und "flüssig" einen weiteren Aggregatzustand. Der "flüssigkristalline" Aggregatzustand macht sich erkennbar durch die trübe Farbe.

Es wird in 3 verschiedene flüssigkristalline-Phasen unterschieden:

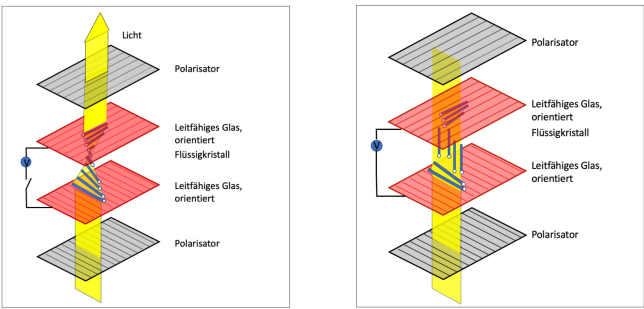
- smektische Phase
- nematische Phase
- cholesterische Phase

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

- lange, stäbchenartige Moleküle (4x - 6x Molekülbreite)
- starre Atomgruppen wie z.B. Benzen-Ringe, Doppel- Dreifachbindungen
- Funktionellegruppe mit sehr starken Dipolmoment (-CN-, -COOH)



3.1 TN-Zelle



ohne angelegte Spannung

mit angelegter Spannung

4 Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)

4.1 Enthalpie H / Reaktionsenthalpie ΔH_R

Prinzip Energieminimum: Stoff will energiearmen Zustand erreichen!

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

4.2 Entropie S / Reaktionsentropie ΔS

Prinzip Energiemax: Stoffe eines Sys. mögl. grosse Unordnung an!

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

S⁰: Molare Standartentropie (1mol des Stoffs bei Std.Bedingungen)

4.3 Freie Enthalpie ΔG

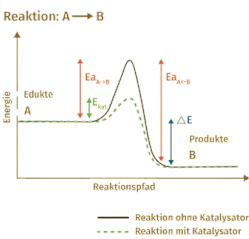
Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$[\Delta G] = \frac{kJ}{mol}$

- ΔG < 0 : Exergon (freiwillige Reaktion)
- ΔG > 0 : Endergon(unfreiwillige Reaktion)

4.4 Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren



- RGT-Regel: Δ T = 10 → RG · 2
- Katalysator = Stoff nimmt an Reaktion teil, wird nicht verbraucht
- Beschleunigt Reaktion: E_{AKat} << E_{ANorm}
- Δ G sowie ΔH_R bleiben gleich
- Selektiv (wirkt nicht mit allen Stoffen)

5 Säure-Base-Reaktionen

pKs + pKb = 14

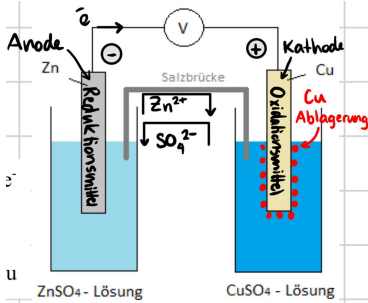
5.1 Säure-Base GGW

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

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 **Zn⁰** wird an der Anode zu **Zn²⁺** oxidiert (e⁻-Abgabe), **Zn⁰** dient somit als Reduktionsmittel. Die Elektronen werden an die Kathode abgegeben, wo **Cu²⁺** aus der Lösung zu **Cu⁰** reduziert (e⁻-Aufnahme) wird. **Cu²⁺** dient somit als Oxidationsmittel. Damit die Lösungen jeweils ungeladen bleiben, wandern über die Salzbrücke **Zn²⁺-Ionen** und **SO₄²⁻-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. Potenziale 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
- [OM] = konz. OM in mol/L
- [RM] = konz. RM in mol/L

Inkl. pH-Wert:

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

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

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

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

7 Anwendungen der Redox-Reaktionen

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

8 Korrosion

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

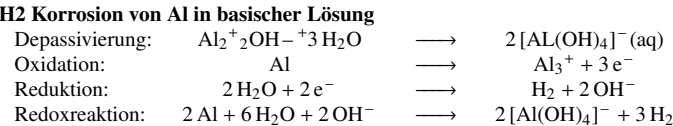
8.1.2 O2-Typ-Korrosion

$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-$
 $2 \text{Fe} + \frac{3}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{FeOOH}$
Voraussetzung ist Vorhandensein von O_2 und H_2O ; RG relativ langsam!

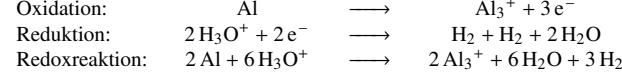
8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

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

8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

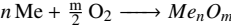


H2 Korrosion von Al in saurer Lösung



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:

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

- $PBV \ll 1$: Rissige, nicht schützende Schicht (MG(0.8), Na (0.3))
- $PBV \sim 1$ - 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: OH^- , CrO_4^{2-} , NO_2^-
- Al: NO_3^-

8.4.2 Depassivatoren

⇒ **zerstören Passivoxidfilm**, 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)

