

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	6	Redox-Reaktionen	3
1.1	Grundlagen	2	6.1	Grundlagen	3
1.2	Valenzelektronen	2	6.2	Redoxpotential	3
1.3	Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an	2			
2	Stoffklassen	2	7	Anwendungen der Redox-Reaktionen	3
2.1	Metalle und Halbmatalle	2	8	Korrosion	3
2.2	Dotierung von Halbmatalen	2	8.1	Korrosionsarten	3
2.3	Bindungswinkel	2	8.2	Oxidschichten	3
2.4	Löslichkeit	2	8.3	Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen	3
3	Flüssigkristalle	2	8.4	Passivatoren und Depassivatoren	3
3.1	Grundlagen	2	8.5	Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie	3
4	Ablauf chemischer Reaktionen	2	8.6	Kontaktkorrosion	4
4.1	Freiwilligkeit der Reaktionen	2	8.7	Lochfrasskorrosion	4
5	Säure-Base-Reaktionen	3	8.8	Belüftungselemente	4
5.1	Säure-Base GGW	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.

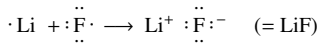
Für die Elemente der Nebengruppe wird die bestimmung der V.e.-Anzahl komplizierter/unmöglich da diese in verschiedenen Formen vorkommen können.

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

Atome streben die Oktett-Regel an!

Das bedeutet das die Atome steht 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

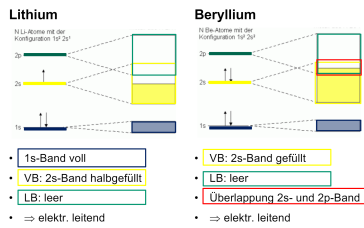
Stoffe lassen sich in 3 Arten einteilen:

- 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 Hydrogensalze (Ca(HCO ₃) ₂ , ...)	

3 Flüssigkristalle

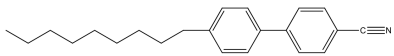
3.1 Grundlagen

Flüssigkristalle haben zwischen den Aggregatzuständen "fest" und "flüssig" einen weiteren Aggregatzustand. Der "flüssigkristalline" Es wird in 3 verschiedenen Aggregatzustand macht sich erkennbar durch die trübe Farbe. verschiedene flüssigkristalline-Phasen unterschieden:

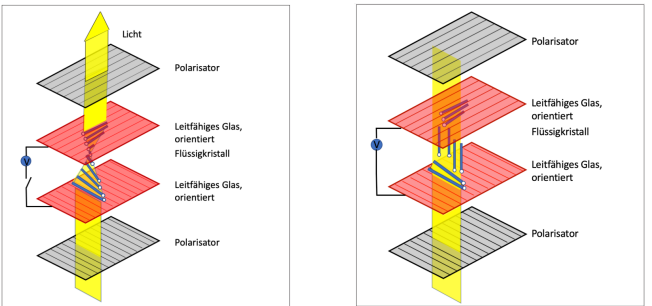
- smektische Phase
- nematische Phase
- cholesterische Phase

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
- Funktionelle Gruppe mit sehr starken Dipolmoment (-CN-, -COOH)



3.1.1 TN-Zelle



ohne angelegter Spannung

mit angelegter Spannung

4 Ablauf chemischer Reaktionen

4.1 Freiwilligkeit der Reaktionen

4.1.1 Enthalpie H / Reaktionsenthalpie ΔH_R

Prinzip Energieminimum: Stoff will energiearmen Zustand erreichen!

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

4.1.2 Entropie S / Reaktionsentropie ΔS

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

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

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

4.1.3 Freie Enthalpie ΔG

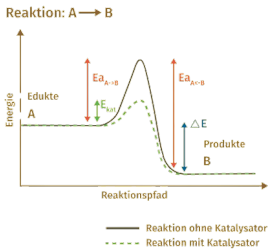
Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

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

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

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

4.1.4 Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren



RGT-Regel: Δ T von 10 = verdoppelung der RG!
Katalysator = Stoff welcher an reakt. Teilnimmt, jedoch nicht verbraucht wird.
Beschleunigt Reaktion: $E_{AKat} \ll E_{ANorm}$
Δ G sowie ΔH_R bleiben gleich!
Sind selektiv (wirken nicht mit allen stoffen)

5 Säure-Base-Reaktionen

$pK_s + pK_b = 14$

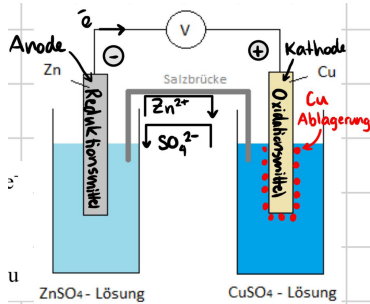
5.1 Säure-Base GGW

Bergab = GGW rechts: $HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$
Bergauf = GGW links: $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S_2^- + H_3O^+$

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 **Stadnartpotenziale** der Metalle Zn und Cu herrscht eine SSpannung"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 Standart-Wasserstoff-Elektrode gemessen.
Das Redoxpotential ist jedoch von pH, Druck, Ionenkonz und Temperatur abhängig. Potenziale bei nichtstandart bedingungen können mit folgender GLeichung berechnet werden.
Nernst-Gleichung:

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

z = Anz. e⁻ die pro Atom übergeben werden.
[OM] = konz. OM in mol/L
[RM] = konz. RM in mol/L
Sehr ähnlich wird die Berechnung wenn der pH-Wert berücksichtigt wird:

• Redoxpaar: $H_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 H_3O^+ + 2 e^-$
$$E_{H_2/H_3O^+} = 0 + \frac{0.059V}{2} \cdot \lg \left(\frac{[H_3O^+]^2}{p(H_2) \cdot [H_2O]^2} \right) = -0.059V \cdot pH$$

• Redoxpaar: $4 OH^- / O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$
$$E_{OH^-/O_2} = E_{OH^-/O_2}^0 + \frac{0.059V}{4} \cdot \lg \left(\frac{p(O_2) \cdot [H_2O]^2}{[OH^-]^4} \right) = 1.23 - 0.059V \cdot pH$$

7 Anwendungen der Redox-Reaktionen

Berechnung der Spannung einer Galvanischenzelle:

Spannung $U = E^{Kathode} - E^{Anode} V$

8 Korrosion

Metall reagiert als RM: $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + z e^-$, Möglich wenn $\Delta G < 0$ & v.a. $O_2, H_2O/H_3O^+$ (OM) vorhanden.

8.1 Korrosionsarten

8.1.1 Elchem Korrosion

⇒ Bildung galvanische Zelle

8.1.2 O2-Typ-Korrosion

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

8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig: - Sauer: $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$
- Basisch: $2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$

8.1.4 Beispiele Al H-Typ-korrosion

H2 Korrosion von Al in basischer Lösung

Depassivierung: $Al_2 + 2 OH^- + 3 H_2O \longrightarrow 2 [Al(OH)_4]^- (aq)$
Oxidation: $Al \longrightarrow Al_3^+ + 3 e^-$
Reduktion: $2 H_2O + 2 e^- \longrightarrow H_2 + 2 OH^-$
Redoxreaktion: $2 Al + 6 H_2O + 2 OH^- \longrightarrow 2 [Al(OH)_4]^- + 3 H_2$

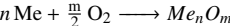
H2 Korrosion

von Al in saurer Lösung

Oxidation: $Al \longrightarrow Al_3^+ + 3 e^-$
Reduktion: $2 H_3O^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2 + 2 H_2O$
Redoxreaktion: $2 Al + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Al_3^+ + 6 H_2O + 3 H_2$

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:

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

- $PBV \ll 1$: Rissige, nicht schützende Schicht
bsp. MG($PBV = 0.8$), Na (0.3)
- $PBV 1 - ca.2$: Kompakte, schützende Oxidschicht
bsp. Al(1.3), Ni(1.5), Ti(1.7), Cu(1.7), Cr(2.1), Fe(2.1)
- $PBV \gg 2$: Ablätende nicht schützende Schicht
bsp. 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 bedekt.
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

Ob Depassivierung eines met. werkstoffes möglich ist ist vom Gehalt von Passivatoren und Depassivatoren in Elektrolytlösung.

8.4.1 Passivatoren

⇒ bieten **anodischen Schutz**(E_A wird vergrößert)
Passivatoren für Fe: OH^- , CrO_4^{2-} , NO_2^-
Passivator für Al: NO_3^-

8.4.2 Depassivatoren

⇒ **zerstören Passivoxidfilm**, bewirken (oft lokale **Depassivierung**(E_A wird verkleinert)
Depassivatoren für Fe: Cl^- , H_3O^+ , SO_4^{2-}
Depassivatoren für Al: Cl^- , H_3O^+ , OH^-
Depassivatoren für Cu: Cl^- , H_3O^+ , NH_3
Depassivatoren für Ni: Cl^- , H_3O^+

8.5 Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie

Wann korrodieren Metalle nach H_2/O_2 -Typ?
⇒ $\Delta G < 0$
⇒ Korrosion abhängig von $E(M/M^{z+})$ und $E(OM)$
 $E(OM)$ ist pH-abhängig:
 $E_{H_2} = -0.059 \cdot pH$
 $E_{O_2} = 1.23 - 0.059 \cdot pH$

8.6 Kontaktkorrosion

Reduktion von O_2 an gesamter Oberfläche Oxidation nur an unedlerem Metall → verstärkte Korrosion

Edleres Metall → keine Korrosion (kathodisch geschützt)

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

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. Dies bewirkt lokale Depassivierung → Lochfrass

Zusätzlich Flächenregel (Spalt = kleine Anode, Passivoxidschicht = grosse Kathode)

9 Emotional support meme

