

# 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</b>               | <b>3</b> |
| 1.1      | Grundlagen   | 2        | 5.1      | Säure-Base GGW                             | 3        |
| 1.2      | Valenzelektronen (Ve) ...                            | 2        | <b>6</b> | <b>Redox-Reaktionen</b>                    | <b>3</b> |
| 1.3      | Lewis-Formel → gibt nur Valenzelektronen an          | 2        | 6.1      | Grundlagen                                 | 3        |
| <b>2</b> | <b>Stoffklassen</b>                                  | <b>2</b> | 6.2      | Redoxpotential                             | 3        |
| 2.1      | Metalle und Halbmetalle                              | 2        | <b>7</b> | <b>Anwendungen der Redox-Reaktionen</b>    | <b>3</b> |
| 2.2      | Dotierung von Halbmetallen                           | 2        | <b>8</b> | <b>Korrosion</b>                           | <b>3</b> |
| 2.3      | Bindungswinkel                                       | 2        | 8.1      | Korrosionsarten                            | 3        |
| 2.4      | Zwischenmolekularkräfte ZMK                          | 2        | 8.2      | Oxidschichten                              | 3        |
| 2.5      | Löslichkeit  | 2        | 8.3      | Ablauf der Korrosion in wässrigen Lösungen | 3        |
| <b>3</b> | <b>Flüssigkristalle</b>                              | <b>2</b> | 8.4      | Passivatoren und Depassivatoren            | 3        |
| 3.1      | TN-Zelle (Twisted Nematic)                           | 2        | 8.5      | Potentialverhältnisse/Aktivierungsenergie  | 3        |
| <b>4</b> | <b>Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)</b> | <b>2</b> | 8.6      | Kontaktkorrosion                           | 3        |
| 4.1      | Enthalpie H / Reaktionsenthalpie $\Delta H_R$        | 2        | 8.7      | Lochfrasskorrosion                         | 3        |
| 4.2      | Entropie S / Reaktionsentropie $\Delta S$            | 2        | 8.8      | Belüftungselemente                         | 3        |
| 4.3      | Freie Enthalpie $\Delta G$                           | 2        | <b>9</b> | <b>Emotional support meme</b>              | <b>4</b> |
| 4.4      | Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren   | 3        |          |  |          |

# 1 Aufbau der Stoffe

## 1.1 Grundlagen

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

Atommasse  $\times$  Ladung  
Ordnungszahl

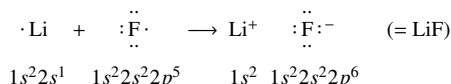
- Ordnungszahl = Protonenzahl
- Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
- Ladung = Summe Protonen & Elektronen

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<sub>2</sub>O 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<sub>4</sub><sup>2−</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

## 2.1 Metalle und Halbmetalle

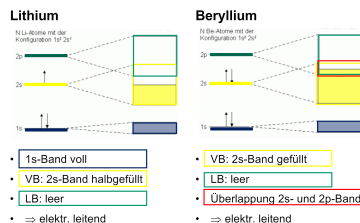
Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger

→ 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

| Stoff                          | Summenformel | Methan<br>CH <sub>4</sub> | Ammoniak<br>NH <sub>3</sub> | Wasser<br>H <sub>2</sub> O |
|--------------------------------|--------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Modell der räumlichen Struktur |              |                           |                             |                            |
| Strukturformel                 |              |                           |                             |                            |
| Geometrie                      |              | Tetraeder                 | trigonale Pyramide          | gewinkelt                  |
| Bindungswinkel                 |              | 109.5°                    | 107°                        | 105°                       |

## 2.4 Zwischenmolekularkräfte ZMK

- ... beeinflussen Schmelzpt., Siedep., Löslichkeit, Viskosität, Oberflächenspannung, ...
- Van der Waals (asymm. e<sup>−</sup>-Verteilung, abh. Anzahl e<sup>−</sup>) **sehr schwach**
- Dipol-Dipol (Partialladung, δ<sup>+</sup>, δ<sup>−</sup>, 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:  | oft schwer löslich sind:                        |
|--|---|
| • alle Alkalisalze (NaCl, KOH, ...)  | • viele Sulfidsalze (PbS, ...)                  |
| • alle Ammoniumsalze (NH <sub>4</sub> Cl, ...)   | • viele Phosphatsalze (AlPO <sub>4</sub> , ...) |
| • alle Nitratsalze (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ...) | • viele Carbonatsalze (CaCO <sub>3</sub> , ...) |
| • alle Hydrogensalze (Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ...)                                  |   |

## 3 Flüssigkristalle

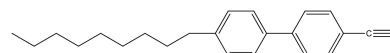
Flüssigkristalle haben zwischen den Aggregatzuständen "fest" und "flüssig" einen weiteren Aggregatzustand: Der "flüssigkristalline" Aggregatzustand macht sich erkennbar durch die trübe Farbe.

Es werden 3 verschiedene flüssigkristalline Phasen unterschieden:

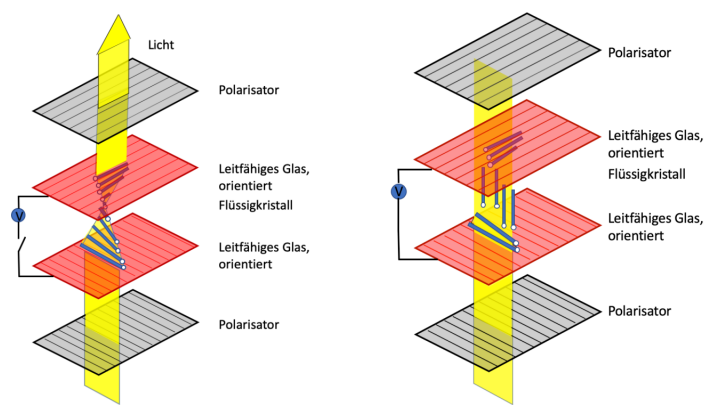
- smektische Phase (kein Vorbeigleiten, Schichten)
- nematische Phase (Vorbeigleiten möglich, nicht geordnet)
- cholesterische Phase (Schichten mit nem. Phase, jede Schicht dreht)

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)



ohne angelegte Spannung

mit angelegter Spannung

## 4 Ablauf chemischer Reaktionen (Freiwilligkeit)

### 4.1 Enthalpie H / Reaktionsenthalpie ΔH<sub>R</sub>

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!

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

S<sup>0</sup>: Molare Standardentropie (1mol des Stoffs bei Std.Bedingungen)

### 4.3 Freie Enthalpie ΔG

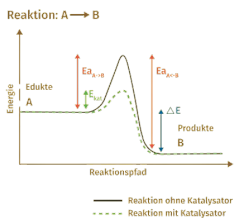
Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

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

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

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

## 4.4 Aktivierungsenergie/Reaktionsgeschw./Katalysatoren



- RGT-Regel:  $\Delta T = 10 \rightarrow RG \cdot 2$
- 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

$$pK_s + pK_b = 14$$

### 5.1 Säure-Base GGW

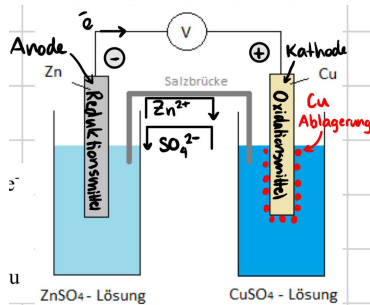
Bergab = GGW rechts:  $HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$

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 **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. Potenziale bei Nicht-Standardbedingungen können mit folgender Gleichung berechnet werden. Nernst-Gleichung:

$$E_{RM/OM}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg \frac{[OM]}{[RM]} \quad \begin{array}{l} \bullet z = \text{Anz. } e^- \text{ die pro Atom übergeben werden} \\ \bullet [OM] = \text{konz. OM in mol/L} \\ \bullet [RM] = \text{konz. RM in mol/L} \end{array}$$

Inkl. pH-Wert:

- 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

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

### 8 Korrosion

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

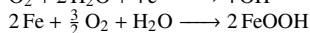
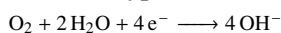
Möglich wenn  $\Delta G < 0$  & v.a.  $O_2, H_2O/H_3O^+$  (OM) vorhanden

### 8.1 Korrosionsarten

#### 8.1.1 Elchem Korrosion

$\Rightarrow$  Bildung galvanische Zelle

#### 8.1.2 O2-Typ-Korrosion



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

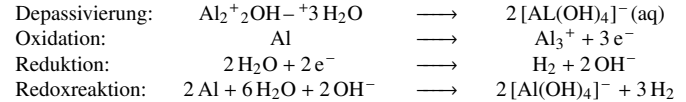
### 8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig:

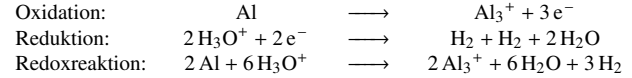
- Sauer:  $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$
- Basisch:  $2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$

### 8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

#### H2 Korrosion von Al in basischer Lösung

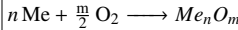


#### H2 Korrosion von Al in saurer Lösung



### 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:

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

- $PBV \ll 1$ : Rissige, nicht schützende Schicht (MG(0.8), Na (0.3))
- $PBV \sim 1$ : 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

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

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

#### 8.4.2 Depassivatoren

$\Rightarrow$  **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?

$$\Rightarrow \Delta G < 0$$

$\Rightarrow$  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  $\rightarrow$  verstärkte Korrosion
- Edleres Metall  $\rightarrow$  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  $\rightarrow$  Depassivierung  $\Rightarrow$  Lochfrass
- Zusätzlich Flächenregel (Spalt  $\rightarrow$  kleine Anode, Passivoxidschicht  $\rightarrow$  grosse Kathode)

