

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

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

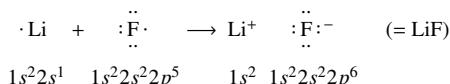
- Ordnungszahl = Protonenzahl
- Atommasse = Summe Protonen & Neutronen
- Ladung = Summe Protonen & Elektronen

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. H₂O 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(SO₄^{2−}))
 - **Formel:** Verhältnis der Kationen und Anionen, z.B. Al₂O₃ = Al³⁺ und O^{2−}
 - Besitzt in Schmelze und in Lösung freie Ladungsträger (Ionen)
 - leitet in diesen Zuständen dementsprechend gut Strom

2.1 Metalle und Halbmetalle

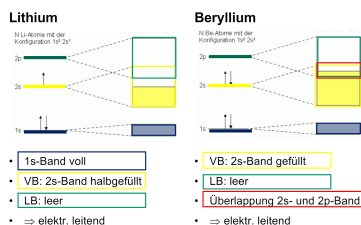
Metalle besitzen durch delokalisierte Ve (Elektronenwolke) freie Ladungsträger

→ 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

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

2.4 Zwischenmolekularkräfte ZMK

- ... beeinflussen Schmelztp., 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:	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

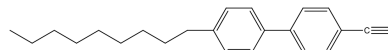
Flüssigkristalle haben zwischen den Aggregatzuständen "fest" und "flüssig" einen weiteren Aggregatzustand. Der "flüssigkristalline" Aggregatzustand macht sich erkennbar durch die trübe Farbe.

Es wird in 3 verschiedene flüssigkristalline-Phasen unterschieden:

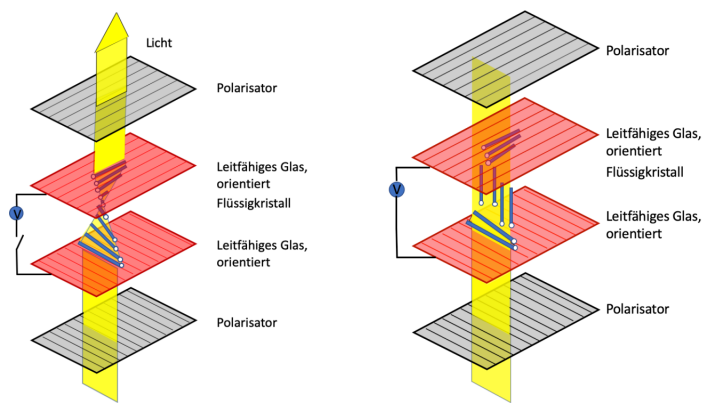
- smektische Phase
- nematische Phase
- cholesterische Phase

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
- Funktionelle Gruppe 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!

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

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

4.3 Freie Enthalpie ΔG

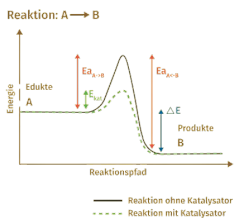
Beschreibt Freiwilligkeit der Reaktion:

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

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

- 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: $E_{Akt} \ll E_{ANorm}$
- 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

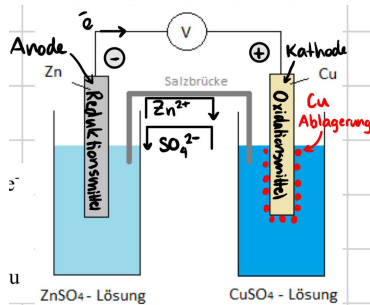
Bergab = GGW rechts: $HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$

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: $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + z e^-$

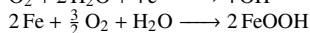
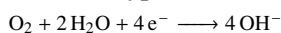
Möglich wenn $\Delta G < 0$ & v.a. $O_2, H_2O/H_3O^+$ (OM) vorhanden

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!

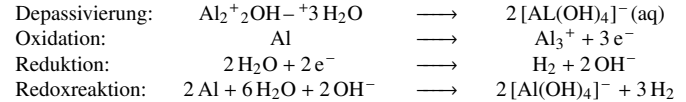
8.1.3 Säure/Wasserstoffkorrosion

Ist pH-Abhängig:

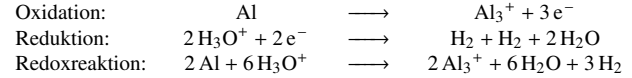
- Sauer: $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$
- Basisch: $2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$

8.1.4 Beispiele Al H-Typ-Korrosion

H2 Korrosion von Al in basischer Lösung

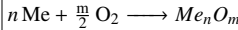


H2 Korrosion von Al in saurer Lösung



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:

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

- $PBV \ll 1$: 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)

