

1.) bei elektrochem. Reaktionen findet ein Ladungsaustausch zwischen metallischen Leitern und Elektrolytlösungen statt.

- elektr. Leitungsvorgang ist an 2 Bedingungen geknüpft:

[1] Vorhandensein frei beweglicher positiver oder negativer Ladungsträger

[2] es muß ein elektrisches Feld bestehen,

→ ohne elektrisches Feld führen Ladungsträger ungeordnete Bewegungen aus

→ mit elektrischem Feld → → gerichtete Bewegung

→ Elektrischer Strom ist die gerichtete Bewegung von positiven oder negativen Ladungsträgern.

Primärelemente / Galvanische Elemente

- **Sind nicht reversibel!**

- kein Kontakt zwischen Elementen → räumliche Trennung zwischen Elektronenverbrauchende und Elektronenliefernde Reaktionen

- Erkennung mittels Spannungsreihe → wenn nicht vorhanden NERNSTsche Gleichung

- Metallion muß in Lösung vorliegen (Elektrolytlösung)

- bei Auswahl: 1 Stoff mit sehr neg. Standardpotential
1 Stoff mit sehr pos. Standardpotential
→ Kompromiss aber große Spannung

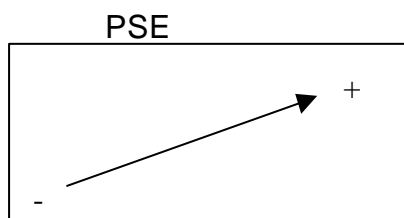
a) Daniell-Element

b) Leclanchi-Element

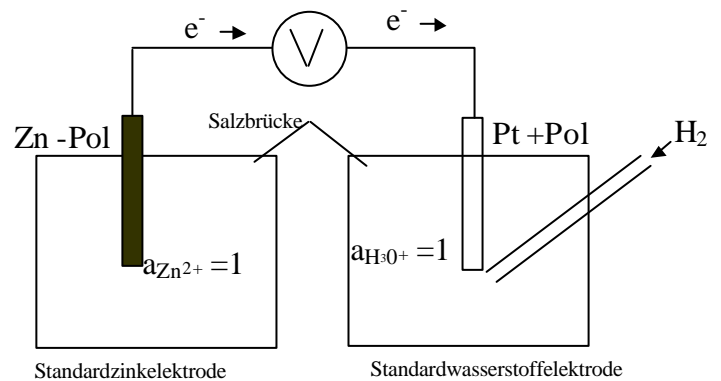
→ Nutzsparnungen lassen sich aus der Spannungsreihe berechnen

Wie Konzentrationen der beteiligten Redoxsysteme, verändern sich auch oxidierende bzw. reduzierende Kraft im Laufe der Reaktion.

E⁻ liefernd: mit negativeren Potential



Potential



Senkundärelemente / Bsp. Bleiakku

- **Sind reversibel!**
- → aufladbar und entladbar
- Bleiplatten werden in Schwefelsäure getaucht (20-30%ig) und überziehen sich mit einer Bleisulfatschicht

Brennstoffzellen

sind galvanische Elemente, die mit festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen (Wasserstoff, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe) betrieben werden.

- chemische Energie wird direkt in elektrische Energie umgewandelt.
- Vgl. Wärmekraftmaschinen dreifache Energieausbeute
- während der Arbeit dieser Zelle entsteht kein Lärm, Erschütterungen und keine Wärme (KALTE VERBRENNUNG)
- arbeiten solange wie Brennstoff zugeführt wird

2.) Prinzip der Elektrolyse

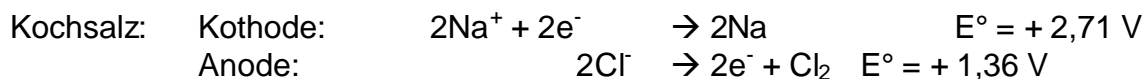
Bei der Elektrolyse läuft (unter dem Einfluß des elektrischen Stromes) eine Redoxreaktion ab. (ERZWUNGEN → Unterschied zum galv. Element) Oxidation und Reduktion finden räumlich getrennt an den Elektroden statt.

an Kathode Reduktion

an Anode Oxidation

Schmelzflußelektrolysen (Ausschluß von Wasser):

→ zur Gewinnung von "reinen" Metalle aus unedlen Metallen



Gesamtpotential: $E = + 4,07 \text{ V}$, diese Spannung muß mindestens aufgebracht werden.

Aluminiumoxid: siehe Vorlesung

Chloralkalielektrolyse im Wasser:



Vgl. galv. El. mit Elektrolyse (Zink & Kupfer):

	<u>galv. Element</u>	<u>Elektrolyse</u>
laufen	von alleine ab	nur unter Zwang ab
in Lsg geht:	Zink	Kupfer
zum Metall	Kupfer	Zink

3.) Metalle

- Die Gitterpunkte eines Metallgitters sind von Metallatomen und Metallkationen besetzt, zwischen den Gitterpunkten sind freibewegliche Elektronen (verantwortlich für elektrische Leitfähigkeit)
- besondere Eigenschaften:
 - großes Reflexionsvermögen (metallischer Glanz)
 - gute Wärmeleitfähigkeit
 - gute elektrische Leitfähigkeit
 - gute Legierungsfähigkeit
 - Undurchsichtigkeit
 - Dehnbarkeit u. plastische Verformbarkeit
 - je unedler das Metall, desto größer das Oxidationsbestreben
 - Edelmetalle reagieren nicht mit Sauerstoff
 - Edelmetalle kommen in der Natur auch rein vor
 - Unedle Metalle liegen in der Natur in Verbindung vor

Zunahme des metallischen Charakter im PSE:

innerhalb der Gruppe: nach unten
 innerhalb der Periode: nach links

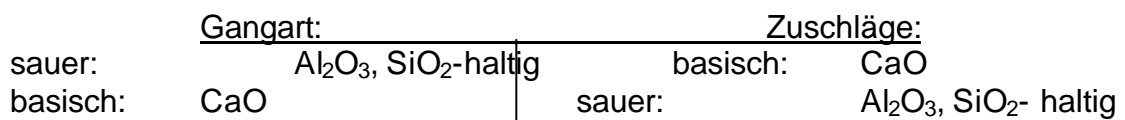
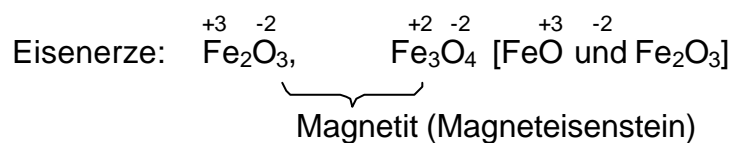
Oxidationsstufen:

→ Oxidation ist stets mit Elektronenabgabe und somit für Elektronen abgebenden Stoff mit einem Übergang in eine höhere Oxidationsstufe (Gruppe) verbunden.

4.) wichtige Verf. d. Metaldarstellung aus Oxidischen und sulfidischen Rohstoffen

- elektrolytisches Verrahren
- Reduktion mit H₂
- mittels einem unedleren Metalls (z.B.: $2Al + Fe_2O_3 \leftrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$)
- Herstellung von Eisen nach dem Hochofenprozeß (Bsp.)

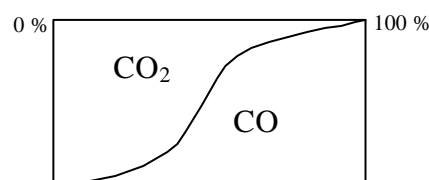
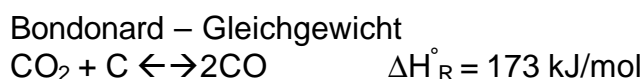
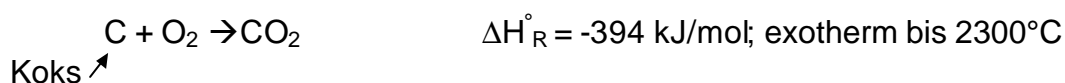
→ Beschickung : von oben mit Koks und Eisenerz



INFO: Schlacke ist Ca-Al-Silikat

Reaktion:

Düsenebene: Luft (Heißwind) einblasen (von unten)



→ Grund: bei nur CO₂ kann FeO nicht mehr reduziert werden

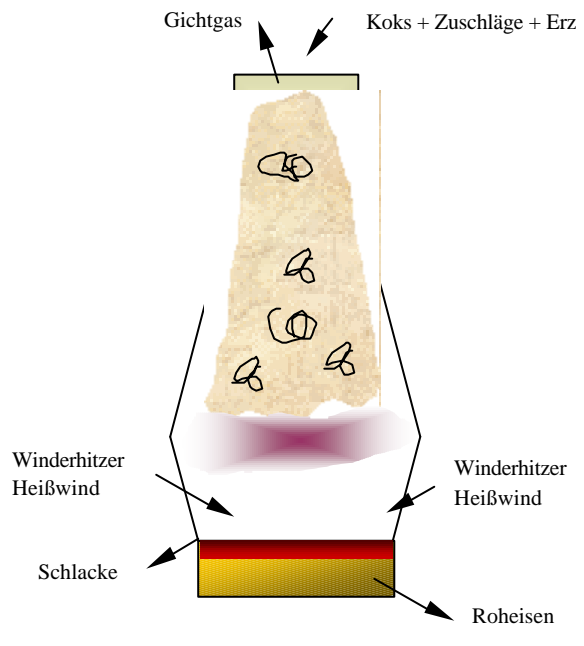
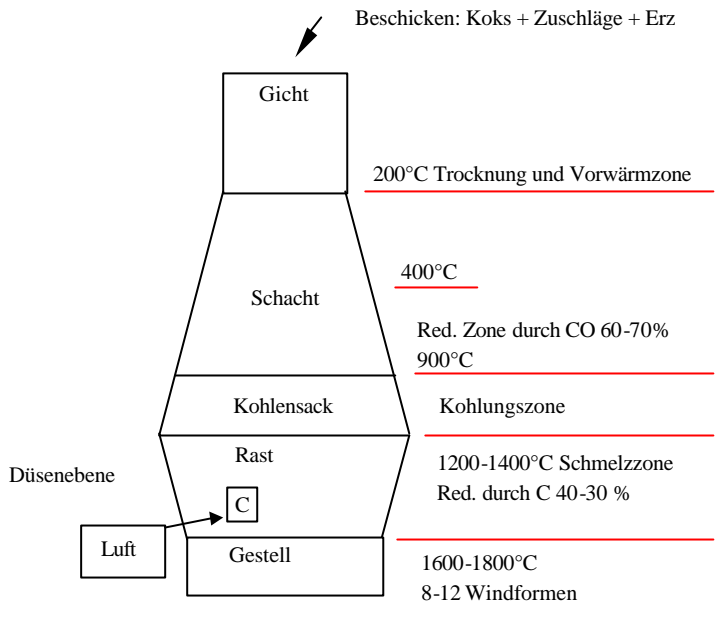
100 %

400 °C

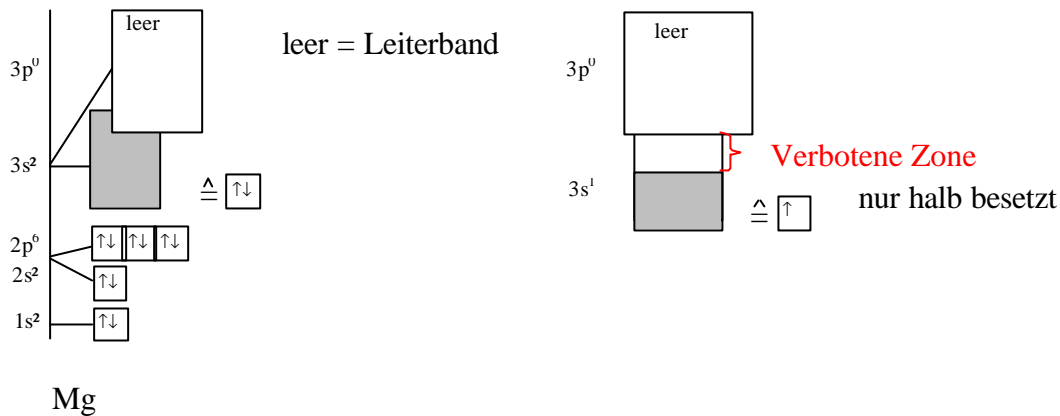
→ T →

0 %

1000 °C



5.) Bändermodell



- bei großen Bandabstand zwischen vollbesetzten Band und tiefsten Niveaus im nächsthöheren Band liegt ein **ISOLATOR** (Nichtleiter) vor
- kleine bis mittlere Bandabstände führen zum **HALBLEITER** (Eigenhalbleiter)
- die unmeßbar geringen Niveauunterschiede innerhalb eines teilgefüllten Bandes ermöglichen eine Elektronenleitung, vorausgesetzt die verbleibende Bandbreite ist groß genug für einen **LEITER** (bei allen edlen Metallen ist dies der Fall)

wenn die Temperatur steigt...

bei Metallen: e^- schwingen stärker und treffen öfters aufeinander
(Leitfähigkeit nimmt ab)

bei Halbleitern: e^- schwingen stärker und können besser über die "Verbotene Zone" springen
(Leitfähigkeit nimmt zu)

→ Begriffe des Bändermodells:

- wenn Energieunterschiede der Atomorbitale groß genug sind, liegt das höchste Niveau eines gebildeten Bandes beträchtlich unter dem tiefsten des nachfolgenden
- zwischen 1s und 2s befindet sich deshalb eine Bandlücke (und höheren Bändern)
- bei kleinen Energiedifferenzen der Atomorbitale und starker Aufspaltung, die zu erheblicher Bandbreite führen kann, kann eine Überschneidung der Bandbereiche eintreten (z.B.: 2s, 2p)

6.) Korrosion und ihre Hauptursachen

- Korrosion ist von der Oberfläche ausgehende unerwünschte Zerstörung von Metallen und Metalllegierungen durch elektrochemische Reaktionen mit Stoffen der Umgebung
- hervorgerufen z.B. durch Verunreinigung der Metalloberfläche mit Fremdmetallen, durch Sauerstoff der Luft

Schutzmaßnahmen:

durch Überzüge (z.B. Lacke), metallische Überzüge (mittels Eintauchen in Metallschmelzen, Aufdampfen, Elektrolyse, Aufspritzen) uvm.

7.)

- Korrosion des Eisens verläuft unter Energieabgabe.
- Reaktion tritt ein, wenn Sauerstoff an die Oberfläche gelangen kann.

I.) Sauerstoffadsorption: $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$ (Eisen(II)Oxid)

→ FeO hat gegenüber Fe positiveres Elektrodenpotential, bildet deshalb Kathode

II.) → im Bereich Fe Anode
→ Auflösung des Eisens: $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

III.) weiter reagieren Fe(II)ionen mit Hydroxidionen des Wassers und bilden Eisen(II)hydroxid $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

IV.) Löslichkeitsprodukt des Eisen(II)hydroxids wird überschritten → Abscheidung als Niederschlag, weitere Oxidation durch Sauerstoff
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

V.) durch Lockerheit und Porösität weitere Oxidation des Eisens!