

Elektrochemie

Mit Aufgaben und Lösungen

Eine Zusammenfassung von Levin, dem Ewig Schwingenden

Sommersemester 2019

Vorwort

Diese Zusammenfassung basiert auf den Vorlesungsfolien von Prof. Stefano Passerini und Dr. Dominic Bresser, und wurde durch zusätzliche Informationen aus geprüften Quellen wie Wikipedia ergänzt. Sie entstand während meiner eigenen Vorbereitung auf die Klausur. Im Wesentlichen sollte sie drei Zwecke erfüllen:

- Das Erfassen des gesamten Lernstoffs, ohne wichtige Aspekte zu übersehen.
- Das Aufbereiten in einer für mich verständlichen Form, damit ich die Informationen auch dann noch verstehe, wenn ich mich länger nicht mehr damit beschäftigt habe.
- Die Möglichkeit, die Zusammenfassung als alleiniges Nachschlagewerk nutzen zu können, während ich mich mit Übungsaufgaben und Altklausuren auf die Prüfung vorbereitet habe.

Zwar ist eine solche Art der Vorbereitung sehr aufwändig, doch sie hat sich bezahlt gemacht, da ich die Klausur als Jahrgangsbester bestanden habe. Vielleicht hilft sie auch zukünftigen Student:innen bei der Vorbereitung.

Vollständigkeit und Fehlerfreiheit können bei einem solchen Projekt nicht garantiert werden, ich habe jedoch nach bestem Wissen und Gewissen gearbeitet. Alle verwendeten Grafiken wurden basierend auf den Vorlesungsfolien von mir selbst gezeichnet, entweder von Hand oder mit Hilfe von Inkscape.

Levin K., im Sommer 2019

Inhaltsverzeichnis

1. Grundlagen	4
1.1. Redox-Reaktion	4
1.2. Historischer Exkurs: Geschichte der Batterie	5
2. Elektrochemische Zellen	6
2.1. Elektromotorische Kraft	6
2.2. Guggenheim-Quadrat	7
2.3. Standardreferenzzustände	8
2.4. Reaktionsquotient	10
2.5. Weston-Element	11
2.6. Daniell-Element	11
2.7. Nernst-Gleichung	12
2.8. Konzentrationszelle	13
2.9. Halbzellenpotentiale	13
2.10. Energiebänder	14
2.11. Welche Elektroden unterscheidet man?	15
2.12. Elektrodenpotential	16
2.13. Standardwasserstoffelektrode (SHE)	16
3. Elektrolyte und Ionen	19
3.1. Gesamtfluss	19
3.2. Stoff- und Ladungsübertragung	22
3.3. Beweglichkeit	23
3.4. Leitwert	23
3.5. Überföhrungszahl	24
3.6. Starke, mittlere und schwache Elektrolyte	25
4. Debye-Hückel-Theorie	26
4.1. Verdünnte Elektrolyte	26
4.2. Elektrolyte ohne Lösungen	26
5. Oberflächen und Grenzflächen	28
5.1. Gibbs-Adsorptionsisotherme	28
5.2. Lippmann-Gleichung	30
5.3. Polarisierete Elektroden	32
5.4. Vier Doppelschicht-Modelle	33
5.5. Doppelschichten an realen (nichtidealen) Elektroden	34
5.6. Wasserspaltung	34
5.7. Heterogener Elektronentransfer / Butler-Volmer-Gleichung	35
5.8. Homogener Elektronentransfer / Marcus-Theorie	36
5.9. Elektronentransfer	38
5.10. Diffusionskontrolle	39

5.11. Mikroelektroden	39
5.12. Konzentrationsgradient	39
6. Messmethoden	40
6.1. Rotierende Scheibenelektrode	40
6.1.1. Aufbau	40
6.1.2. Welches Material?	41
6.1.3. Stromdichte	42
6.1.4. Vier Messmodi	42
6.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	42
6.2.1. Widerstand und Impedanz	42
6.2.2. Voltas Gesetze	43
6.2.3. Unterschied zwischen metallischen und ionischen Leitern	43
A. Übungsaufgaben	46
A.1. Lektion 1 (14.05.19)	46
A.2. Lektion 2 (21.05.19)	47
A.3. Lektion 3 (28.05.19)	49
A.4. Lektion 4 (04.06.19)	52
A.5. Lektion 5 (11.06.19)	55
A.6. Lektion 6 (18.06.19)	57
A.7. Lektion 7 (25.06.19)	58
A.8. Lektion 8 (02.07.19)	60
A.9. Lektion 9 (09.07.19)	62
A.10. Lektion 10 (16.07.19)	63
B. Lösungen	66
B.1. Lektion 1 (14.05.19)	66
B.2. Lektion 2 (21.05.19)	67
B.3. Lektion 3 (28.05.19)	68
B.4. Lektion 4 (04.06.19)	71
B.5. Lektion 5 (11.06.19)	73
B.6. Lektion 6 (18.06.19)	74
B.7. Lektion 7 (25.06.19)	75
B.8. Lektion 8 (02.07.19)	76
B.9. Lektion 9 (09.07.19)	77
B.10. Lektion 10 (16.07.19)	78

1. Grundlagen

1.1. Redox-Reaktion

Elektrochemie = Gegenseitige Auswirkungen von Elektrizität (= Elektronenfluss) und chemischen Reaktionen.

Natürlich denken wir hierbei vor allem an Redox-Reaktionen, d.h. Reaktionen, bei denen e^- ausgetauscht werden. Diese können spontan oder unter Energiezufuhr ablaufen.

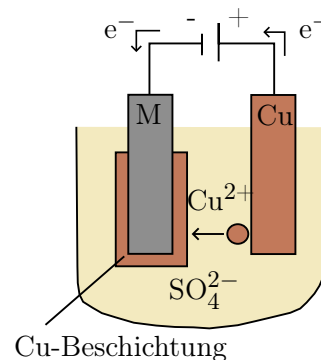
Beispiele:

- Korrosion
- Electroplating: Metallisches Beschichten durch Elektrolyse
 - ↳ Galvanisieren, verzinken, verkupfern (z.B. bei Nägeln), dünne Beschichtungen von Edelmetallen
- Aluminiumherstellung

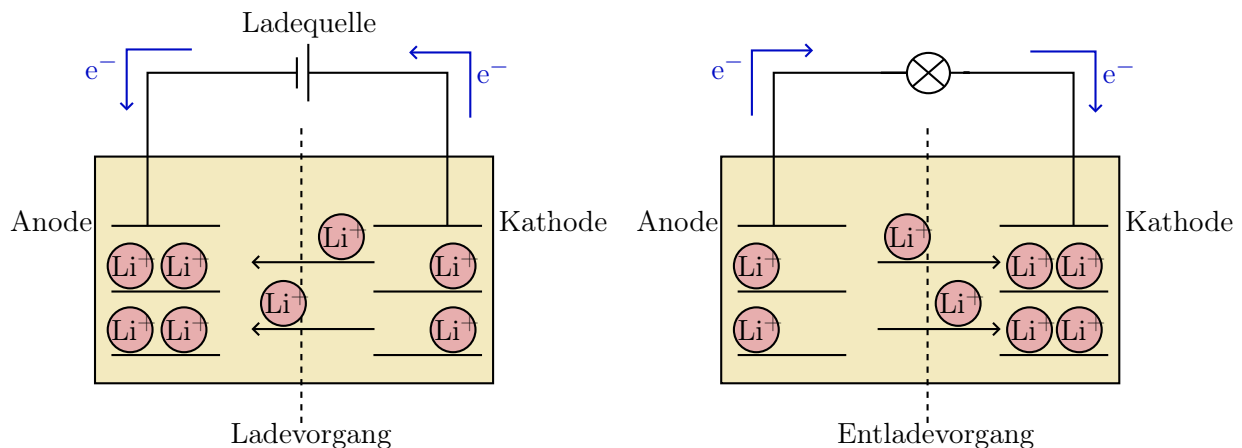
Kathode: $Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$

Anode: $2 O^{2-} + C \rightarrow CO_2 + 4 e^-$

Gesamt: $2 Al_2O_3 + 3 C \rightarrow 4 Al + 3 CO_2$



- Lithiumionenbatterien



Ziel der Elektrochemieforschung: Effiziente Erzeugung erneuerbarer Energie, ohne auf Verbrennungsenergie angewiesen zu sein.

- ↳ Speicherung von Wind- und Solarenergie in Batterien
- ↳ Elektro- und Hybridautos statt Verbrennungsmotoren

1.2. Historischer Exkurs: Geschichte der Batterie

- 1791: Luigi Galvanis Frosch-Experiment.
Froschschenkel zuckt, wenn er mit zwei unterschiedlichen (!) Metallen berührt wird
↳ Stromfluss!
- 1799: Volta-Säule → Turm aus Kupfer- und Zinkplatten.
Elektrolyt: H_2SO_4
 $\text{H}_2\text{SO}_4 : 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Problem: Wohin mit dem entstehenden H_2 -Gas?
- 1820: Lösung durch Daniell-Zelle: Elektroden in getrennten Zellen, Ionen-
austausch über Brücke.
- 1860: Blei-Säure-Batterie
↳ erstmals wiederaufladbar!
Anode: $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Kathode: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Weiterentwicklungen: Nickel-Cadmium, Nickel-Metallhydrid, Zink-Schwefel und
schließlich die Lithium-Ionen-Batterie.
Diese hat bislang die vorteilhafteste Energiedichte, ist also kleiner und leichter als ihre
Vorgängermodelle bei gleicher Energie.

2. Elektrochemische Zellen

2.1. Elektromotorische Kraft

Man unterscheidet zwei verschiedene Arten von Zellen:

Galvanische Zelle

- Redox-Reaktion läuft spontan ab, d.h. $G < 0$
- Anode: -
Oxidation:
 $Y \longrightarrow Y^+ + e^-$
- Kathode: +
Reduktion:
 $Z + e^- \longrightarrow Z^-$
- Gesamt:
 $Y + Z \longrightarrow Y^+ + Z^- \quad (G < 0)$
- Halbzellen: separate Behälter

Elektrolytische Zelle

- Energiezufuhr ermöglicht nichtspontane Redox-Reaktion, d.h. $G > 0$
 - Anode: +
Oxidation:
 $Z^- \longrightarrow Z + e^-$
 - Kathode: -
Reduktion:
 $Y^+ + e^- \longrightarrow Y$
 - Gesamt:
 $Y^+ + Z^- \longrightarrow Y + Z \quad (G > 0)$
 - beide Elektroden in einem Behälter
- Anwendung: um Bestandteile einer Lösung zu trennen, z.B. NaCl.
- Red: $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$
- Ox: $2 Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2 e^-$

Wie **spontan** ist eine Redox-Reaktion?

↳ Maß dafür: Spannung zwischen Elektroden in $V = \frac{J}{As}$

Maximale Potentialdifferenz einer Zelle: **Elektromotorische Kraft (EMK)**

Trotz der Bezeichnung „Kraft“ handelt es sich um eine Spannung.

EMK positiv: Reaktion spontan.

EMK negativ: Reaktion nicht spontan; (Halbzellen)Potential muss überwunden werden.

Fragen:

- Was bestimmt die EMK?
- Warum laufen einige Redox-Reaktionen spontan ab und andere nicht?
- Was versteht man unter Ionenmigration?
- Warum verwenden wir bei galvanische Zellen eine Salzbrücke?

Fangen wir ganz am Anfang an:

Jeder Stoff hat eine einzigartige Materialeigenschaft, inwiefern er Energie zu einem System beiträgt: das **chemische Potential** μ .

Falls wir von einem geladenen Teilchen (z.B. einem Ion) sprechen, kommt noch die Reaktion des Teilchens auf ein elektrisches Feld hinzu.

$$\bar{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \varphi$$

$\bar{\mu}$: Elektrochem. Potential
 μ : Chem. Potential
 z : Ladungszahl
 F : Faraday-Konstante
 φ : elektr. Potential

Das chemische Potential (bzw. elektrochemisch, wenn geladen) ist zugleich ein Maß dafür, wie sich gewisse thermodynamische Größen ändern, wenn wir die Stoffmenge des Materials im System ändern:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

G : Gibbs-Energie
 F : Freie Energie
 H : Enthalpie
 U : Innere Energie

Konstant bleiben die beiden „Nachbarn“ im Guggenheim-Quadrat.

2.2. Guggenheim-Quadrat

Wie leitet man eine thermodynamische Größe mittels Ableitung / Integration aus anderen Größen her?

↳ Schreibe die Größen $-S$, U , V , F , T , G , $-p$, H in ein Tic-Tac-Toe-Feld.

Merkspruch: „Schon unsere Vorfahren favorisierten Trinkgelage gegenüber physikalischen Herleitungen.“

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Um eine gesuchte Größe zu berechnen, die in einer der Ecken des Quadrats steht, benötigt man:

- ① Gegenüber liegende Größe (Nenner)
- ② Nachbar von ① (Zähler)
- ③ Nachbar von ② (Bleibt erhalten)

Dann wird die Größe durch Ableiten bestimmt: $\text{Größe} = \left(\frac{d \textcircled{2}}{d \textcircled{1}} \right)_{\textcircled{3}}$

Beispiel: $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$

Falls die gesuchte Größe stattdessen am Rand steht, also die Rolle ② einnimmt, kann man die gesuchte Integration zusammensetzen:

$$\left. \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \rightarrow dU = T dS + \dots \\ -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \rightarrow dU = -p dV + \dots \end{array} \right\} dU = T dS - p dV$$

Die **Gibbs-Energie G** nennt man auch Freie Enthalpie. Sie sagt uns, wie spontan eine Reaktion abläuft.

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA + f dl$$

$$= \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{solange } T, p, A, l \text{ konstant.}$$

Nicht zu verwechseln mit der Freien Energie (auch Helmholtz-Energie) H.

Wir erinnern uns an die Innere Energie U und den 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU = dq + dw \quad \begin{cases} \text{Wärme : } dq = T dS \\ \text{Arbeit : } dw = -P dV + dw_{el} \end{cases} \quad \begin{array}{l} q \text{ wird hier kleingeschrieben,} \\ \text{um es nicht mit dem Reaktions-} \\ \text{koeffizienten zu verwechseln.} \end{array}$$

$$\hookrightarrow dU = T dS - P dV + dw_{el}$$

Mit $dG_T = dH_T - T dS$ und $dH_p = dU_p + P dV$ folgt:

$$\boxed{dG_{T,p} = dw_{el}}$$

Somit ist die Gibbs-Funktion das Herzstück der Elektrochemie, da sie uns den elektrischen Arbeitsaufwand angibt, der aus einem elektrochemischen System entnommen werden kann.

Und was war nochmal w_{el} ?

$$w_{el} = \int V \cdot A dt = V \cdot Q = n \cdot F \cdot E \quad \begin{array}{l} \text{mit } Q = n \cdot F \\ E: \text{ (Gesamtzellen)Potential} \end{array}$$

Wenn negatives Vorzeichen: Arbeit wird zugeführt.

$$\text{Also: } \Delta G_{T,p} = -w_{el} = -n \cdot F \cdot E$$

Negatives ΔG wiederum bedeutet einen spontanen Prozess.

Also: $\Delta G_{T,p}$ und w_{el} größenmäßig gleich, auf die Richtung kommt es an!

2.3. Standardreferenzzustände

In der Thermodynamik können wir keine absoluten Werte für die Zustandsgrößen messen (außer Entropie), sondern nur deren **Änderungen**. Damit wir das Ganze quantifizieren können, wählen wir einen Referenzzustand, und zwar bei...

$$T = 298 \text{ K (25 } ^\circ\text{C)}$$

$$p = 1 \text{ bar (105 Pa)}$$

$$c = 1 \text{ mol/l} \quad \leftarrow \text{Molarität mit l statt kg, weil } V \sim T, \\ \text{und weil man meist Wasser verwendet.}$$

An einem „ $^\circ$ “ erkennt man den Referenzzustand, z.B. C° oder P° .

Wie „aktiv“, also wie „beitragend zu einer Reaktion“ ist eine Substanz im Vergleich zum Standardzustand?

↳ $a \sim \frac{c}{c^\circ}$ oder $a \sim \frac{p}{p^\circ}$ aber: C und p können sich gegenseitig beeinflussen.

$a = \gamma \frac{c}{c^\circ}$ und $a = \gamma \frac{p}{p^\circ}$ mit Aktivitätskoeffizient $\gamma \approx 1$
für niedrige Konzentrationen / Drücke.

Aktivität a ist einheitenlos und ändert sich nicht mit der Menge des Materials. D.h. wenn man die Materialmenge erhöht, läuft die Reaktion dadurch nicht schneller ab.

Wie hängt die Aktivität nun mit dem chemischen Potential zusammen?

$$\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln(a) \quad (\text{folgt aus Integration von } G)$$

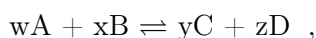
D.h. wenn wir μ° (d.h. Referenzzustand) haben, können wir Änderungen berechnen, die aus der Änderung der Materialmenge resultieren.

↳ Daraus folgt Gleichgewichtsposition → dazu später!

2.4. Reaktionsquotient

Wenn eine Reaktion stattfindet

A, B: Edukte



C, D: Produkte

ist der Prozess dann im Gleichgewicht?

w,x,y,z: Mengenangabe

Der einheitenlose **Reaktionsquotient** Q gibt Auskunft darüber, ob sich ein Reaktionsprozess im Gleichgewicht befindet, oder ob eine Richtung bevorzugt abläuft.

$$Q = \frac{a_C^y \cdot a_D^z}{a_A^w \cdot a_B^x}$$

Zähler: Produkte

Nenner: Edukte

Potenzen: Menge / stöchiometrischer Koeffizient

Man betrachtet also die jeweiligen Aktivitäten.

Bei Feststoffen, reinen Flüssigkeiten und reinen Lösungsmitteln ist $a = 1$, kann also weggelassen werden. Es zählen also nur gelöste Stoffe (als Konzentration) und gelöste Gase (als Partialdruck).

Wie wirkt sich die Aktivität / Konzentration nun auf die Gibbs-Energie aus?

↳ Auf die gleiche Weise wie auf μ :

$$G = G^\circ + RT \cdot \ln(a)$$

Wenn wir dies auf eine Reaktion anwenden, kommt der Koeffizient ins Spiel:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$

Wenn alle Teilnehmer die Einheitsaktivität $a = 1$ haben:

↳ $Q = 1$, und damit ist $\ln(Q) = 0$.

$$\text{Dann ist } \Delta G = \Delta G^\circ + \underbrace{RT \cdot \ln(1)}_0$$

Wir erinnern uns: Wenn $\Delta G = 0$: Gleichgewicht, Reaktion „stoppt“.

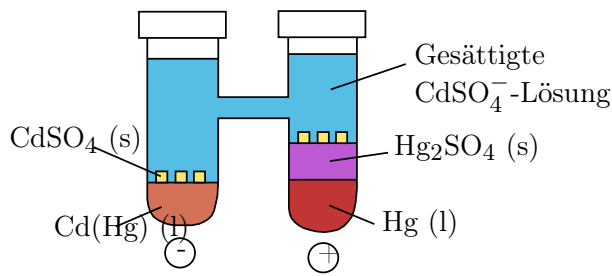
$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q^*)$$

Was ist Q^* ?

$$\hookrightarrow \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(Q^*)$$

↳ Gleichgewichtskonstante K_{eq}

2.5. Weston-Element



- Links: Anode aus CdHg (Cadmiumamalgam).
 $\text{Cd}_{(\text{Hg})} \rightarrow \text{Cd}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$
 $\hookrightarrow \text{Cd}$ wird oxidiert ($0 \rightarrow 2$)
- Rechts: Kathode aus Hg
 $\text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg}_{(\text{l})} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 $\hookrightarrow \text{Hg}$ wird reduziert (jeweils $1 \rightarrow 0$)

- Gesamt: $\text{Cd}_{(\text{Hg})} + \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})} \rightarrow \text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Hg}_{(\text{l})} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Diese Reaktion erfolgt spontan.

Das bedeutet: ΔG negativ, (Zell)Potential E positiv.

Kurzschreibweise:

$\text{Cd (12,5 \% Hg Amalgam)} \mid \text{CdSO}_{4(\text{aq,sat})} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})} \mid \text{Hg}_{(\text{l})}$

Komponenten in einer Reihe; Phasen werden mit \mid getrennt.

Salzbrücke oder Membran: \parallel

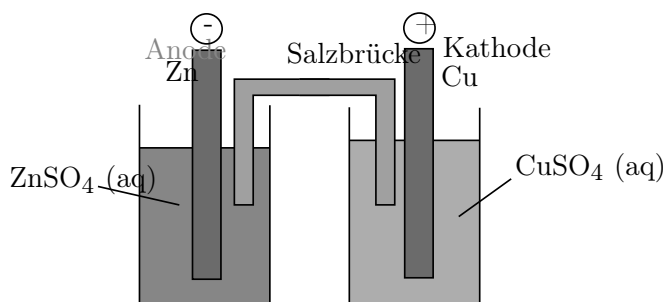
Konzentration wird durch „sat“ o.ä. spezifiziert.

CdSO_4 wird auch aufgeführt, wenn es nicht selbst an der Zellreaktion beteiligt ist.

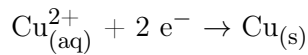
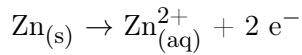
Was man sich über Elektroden merken sollte

- Anode \rightarrow Oxidation; steht links.
- Kathode \rightarrow Reduktion; steht rechts.
- Wenn Zelle spontan arbeitet: Gesamtzellpotential E positiv.
- Verkabeln mit Voltmeter: Pluspol am Plus Elektrode \rightarrow positives Potential, sonst sind Kathode und Anode falsch zugeordnet.
- Galvanische Zelle: Kathode $+$, Anode $-$
- Elektrolysezelle: Kathode $-$, Anode $+$

2.6. Daniell-Element



Diesmal sind die beiden Seiten getrennt, doch durch eine Salzbrücke verbunden. Diese gewährt den Ionenaustausch, aber verhindert, dass sich die beiden Lösungen mischen.



Salzbrücke enthält wässrige KCl^{-} - oder KNO_3 -Lösung; viskos, damit sie sich nicht mit Elektrolyten vermischt; außerdem: Beweglichkeit der Ionen muss ähnlich sein, um Übergangspotentiale zu minimieren.

Wie fließt der Strom durch die Zelle?

(Hier die Grafik zum Daniell-Stromfluss einfügen!)

Alle Pfeile umgekehrt, wenn Elektrolyse durchgeführt wird.

Wenn alle $c = 1 \text{ M}$:

Standardbedingungen; $E = + 1,10 \text{ V}$

Bei Elektrolyse muss Gegenspannung größer der selbst erzeugten Spannung von $1,10 \text{ V}$ angelegt werden.

2.7. Nernst-Gleichung

Wir erinnern uns: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(Q)$

Mit Definition von ΔG : $-nFE = -nFE^0 + RT \cdot \ln(Q)$

Aufgelöst nach E :

bzw.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln(Q)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}\right)$$

Nernst-Gleichung

Wer an dieser Stelle bereits die Vorlesung „Batterien und Brennstoffzellen“ gehört hat, wird sich an die Formel für die theoretische Zellspannung erinnern:

$$E_{\text{th}} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = -\left(\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(Q)\right)$$

Oder auch ($T = 25^\circ\text{C}$, R und F sind Konstanten):

$$E = E^\circ - \frac{0,0257}{n_e} \ln(Q) \quad \leftarrow \text{Unterschied?}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n_e} \log(Q) \quad \leftarrow \text{ln vs. log}$$

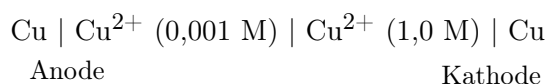
Wie sieht das nun bei den beiden bereits erwähnten Zellen aus?

Daniell-Element:

Weston-Element:

2.8. Konzentrationszelle

Wenn das Potential also von der Konzentration abhängt, dann könnte man doch auch eine Zelle mit jeweils dem gleichen Material auf beiden Seiten, aber unterschiedlichen Konzentrationen bauen.



Fragen: • Wie groß ist dann das Standardelektrodenpotential?

$$\hookrightarrow E^\circ = 0$$

- Was ist „n“, die Anzahl der übertragenen e^- ?

\hookrightarrow „Cu²⁺“, also $n = 2$

- Welche Elektrode befindet sich im Zähler und welche im Nenner?

↳ Anode Zähler, Kathode Nenner.

Somit: $E = E^\circ - \frac{0,0257}{n} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Cu}_{\text{An}}^{2+}]}{[\text{Cu}_{\text{Kat}}^{2+}]} \right)$

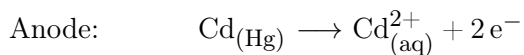
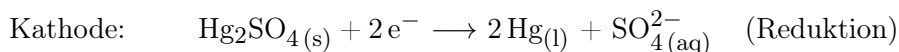
$$= 0 - \frac{0,0257}{2} \cdot \underbrace{\ln \left(\frac{0,001}{1,0} \right)}_{\text{negativ!}}$$

$$= + 0,089 \text{ V}$$

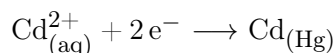
2.9. Halbzellenpotentiale

Wenn wir die Abläufe an den beiden einzelnen Elektroden getrennt betrachten, haben wir es beim Klassifizieren und Tabellieren von Daten einfacher.

Beispiel Weston-Element:



(Oxidation; wir müssen also den umgekehrten Fall betrachten:)



Auf die Halbzellen lässt sich ebenfalls wieder die Nernst-Gleichung anwenden, und zwar auch wieder nach der Regel „Produkte geteilt durch Edukte“.

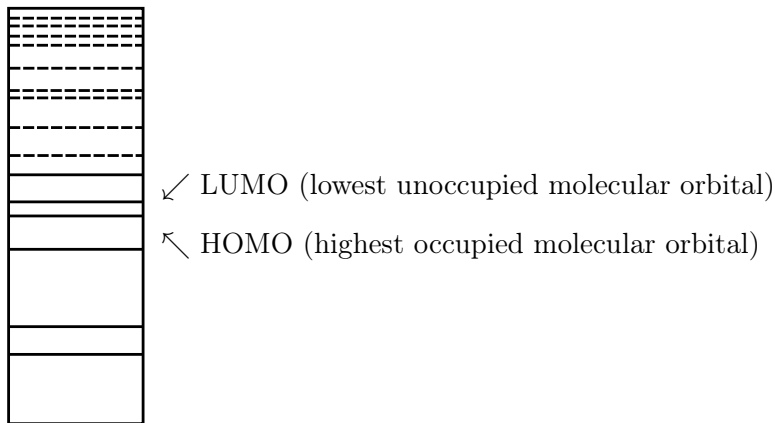
$$\begin{aligned}
 E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} &= E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4(s)}} \right) \\
 &= E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^0 - \frac{0,0257}{2} \cdot \ln \left(a_{\text{SO}_4^{2-}} \right)
 \end{aligned}$$

Analog: $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \right)$

Nun müsste man noch jeweils den Potentialunterschied zwischen Elektrode und Lösung kennen, um das Potential vollständig berechnen zu können → dazu später mehr.

2.10. Energiebänder

Woher kommt die EMK, und wie definiert man das Potential einer Einzelelektrode?



In der Chemie interessieren uns hauptsächlich die Zustände nahe des „besetzt / unbesetzt“-Übergangs.

Wie war das nochmal mit den Energieniveaus?

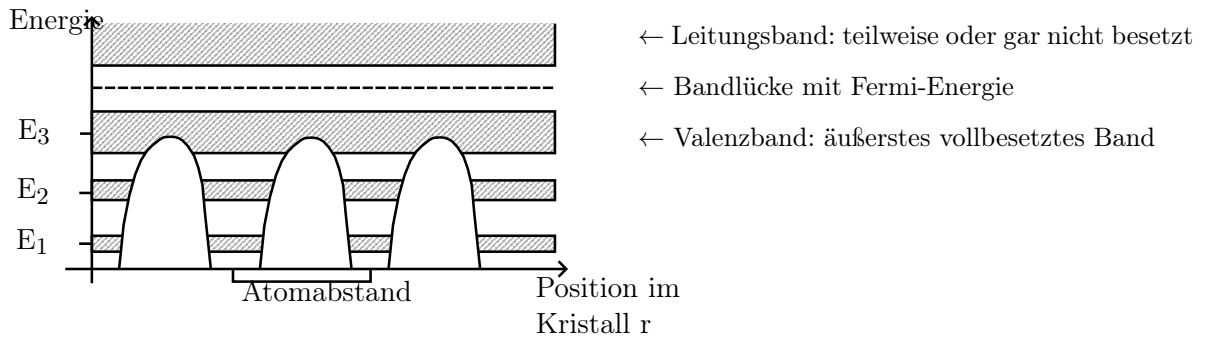
↳ Im Kristall: Periodische Abstände zwischen den Atomen.

Bloch-Elektronen mit $\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r})$

Energieeigenwerte: $E_1(\vec{k}) \leq E_2(\vec{k}) \leq \dots \leq E_n(\vec{k}) \rightarrow$ Energiebänder

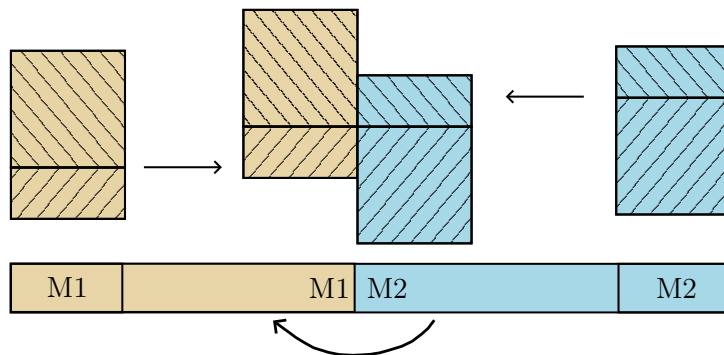
Warum Bänder? → Energien nicht diskrete Werte, sondern „verschmiert“ durch Überlagerungseffekte der Orbitale.

Jedes Energieband kann bis zu $2 \cdot N$ e^- aufnehmen (N: Anzahl der Elementarzellen).



Bandlücke (in eV gemessen): infinitesimal bei Leitern,
 0,1 – 4 eV bei Halbleitern,
 > 4 eV bei Leitern.

Fermi-Energie: höchste mögliche Energie, die ein Teilchen im Grundzustand haben kann.



Elektronen fließen, um die Fermineiveaus anzugleichen.

Analog dazu funktioniert auch die Lücke zwischen HOMO und LUMO.

2.11. Welche Elektroden unterscheidet man?

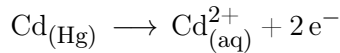
- 1) **Elektroden 1. Art:** Reversible Metall-Ion-Elektroden, bei denen das Metall in Form von Ionen in die Lösung eintritt, wobei es gelöst wird und entsprechend e^- in der Elektrode zurückbleiben.
 Also praktische eine Elektrode, die in eine Lösung ihrer eigenen Ionen getaucht ist.
- 2) **Elektroden 2. Art:** Hier gehen die herausgelösten Ionen nicht bzw. nur teilweise in die Lösung ein, sondern gehen mit Anionen aus dem Elektrolyten eine schwer lösliche Verbindung ein, die als Salz ausfällt.
 Es kann sie hier also in drei Phasen geben: Metallisch, als gelöste Ionen und/oder als Salz.

3) Elektroden 3. Art: Wenn mehrere Stoffe des Elektrolyten mit der Elektrode reagieren können, laufen mehrere Redoxsysteme parallel ab.

Dann gibt es sogar noch Elektroden 0. Art - mit denen passiert gar nichts bei einer Elektrolyse - z.B. bei der Trennung von Wasser -, wobei ja die Elektroden selbst weder oxidiert noch reduziert werden.

Wie sieht das z.B. bei der Weston-Zelle aus?

- Links:

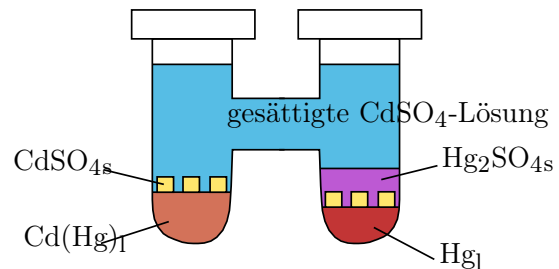


↳ 1. Ordnung

- Rechts:

↳ 2. Ordnung

- Gesamt:



2.12. Elektrodenpotential

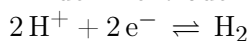
Elektrodenpotentiale können nur als Spannung gemessen werden, d.h. man braucht eine zweite Elektrode.

Ohne eine Metall-Elektrolyt-Phasengrenze - z.B. als Differenz der elektrischen Energie im Metall und einem unendlich weiten Punkt - lässt es nicht messen, sondern nur berechnen. Dies ist das **absolute Elektrodenpotential**, es beinhaltet aber eine größere Unsicherheit als die Messung gegenüber der Referenzelektrode.

2.13. Standardwasserstoffelektrode (SHE)

Die Standardwasserstoffelektrode wird bei Potentialmessungen als Referenzelektrode verwendet.

An der Elektrode läuft eine Reaktion ab, bei der Wasserstoff ionisiert wird:



Warum „Standard“? Weil normiert auf $a(\text{H}_2) = a(\text{H}^{+}) = 1$

$$c(\text{H}_{(\text{aq})}^{+}) = 1 \text{ mol/l}$$

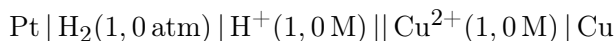
Standardelektroden gibt es auch für andere Materialien, z.B. die Standard-Calomel-Elektrode (Calomel: HgCl), aber das nur am Rande.

Was macht man nun mit der SHE?

- ↳ Man weist ihrem Potential einen Wert von 0 V zu und benutzt sie beim Messen als Referenzelektrode (genauer gesagt als Anode, denn wir wollen ja das **Reduktionspotential** der anderen Elektrode herausfinden).

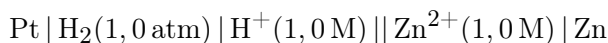
Beispiele:

Betrachten wir nun eine Kupferelektrode, schließen die Zelle zusammen



und messen das Potential von $+0,34 \text{ V}$, so muss $0,34 \text{ V}$ das Standard-Reduktionspotential des Cu^{2+}/Cu -Paares sein.

Wenn wir stattdessen eine Zinkelektrode verwenden,



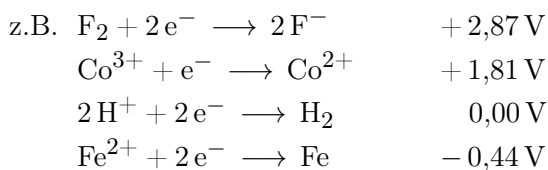
messen wir ein Potential von $-0,76 \text{ V}$, also negativ?!

Das bedeutet, dass hier in Wirklichkeit oxidiert wurde. Die Oxidation als „negative Reduktion“ bewirkt ein negatives Vorzeichen beim Potential.

Der Haken an der Standardelektrode: Aktivitätskoeffizienten γ lassen sich nur unterhalb einer Konzentration von 10^{-2} mol/l berechnen.

↳ $a_i = \gamma_i \cdot x_i$: Aktivität a als Produkt des Aktivitätskoeffizienten und dem Stoffmengenanteil

Alle elektrochemischen Gleichgewichtsdaten sind in **Standardreduktionspotentialtabellen** angegeben.



Höheres Potential: „oxidative Stärke“, je höher der Wert, desto stärker wirkt es als Oxidant und kann mit allem „niedrigerem“ reagieren. (Oxidant **wird** reduziert!)

Niedrigeres Potential: analog dazu die „reduktive Stärke“ als Reduktant.

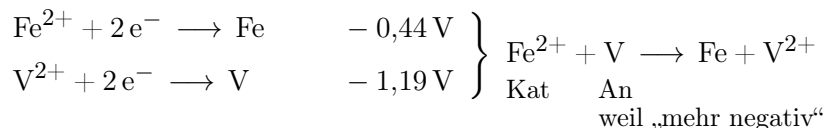
Das gesamte Zellpotential ist somit

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}}$$

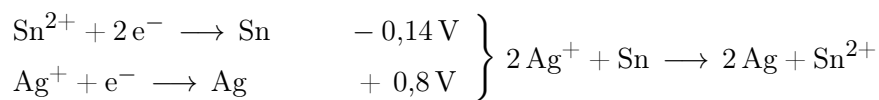
↑

Minus: Anode = Oxidation.

Wir arbeiten mit **Reduktionstabellen**, $(-)$ und $(-)$ ergibt also $(+)$.

Beispiele:

$$\hookrightarrow E_{\text{Zelle}} = -0,44 \text{ V} - (-1,19 \text{ V}) = +0,75 \text{ V}$$



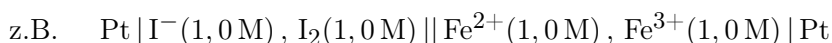
$$\hookrightarrow E_{\text{Zelle}} = 0,8\text{ V} - (-0,14\text{ V}) = 0,94\text{ V}$$

Die Ag-Reaktion wird also mit 2 multipliziert, damit die Reaktion aufgeht, das Zellpotential allerdings **nicht**.

Wir erinnern uns an die Änderung der Gibbs-Energie ΔG , die uns sagt, ob eine Reaktion von selbst abläuft: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$



können wir nun aus den Tabellen ausrechnen!



Aus Tabelle: $E^\circ = 0,771\text{ V} - 0,536\text{ V} = 0,235\text{ V}$

Hier: $n = 2$ (d.h. 2e^- werden übertragen)

$$\hookrightarrow \Delta G^\circ = -2 \cdot 96\,285 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0,235\text{ V} = -45\,348 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Aus der Änderung der Gibbs-Energie können wir nun letztendlich den **Gleichgewichtskoeffizienten** K_{eq} berechnen.

$$\Delta G = 0 \text{ mit } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(K_{\text{eq}})$$

\hookrightarrow Aufgelöst nach K_{eq} :

$$K_{\text{eq}} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 8,89 \cdot 10^7 \quad \text{bei Zimmertemperatur, d.h. } T = 298\text{ K}$$

3. Elektrolyte und Ionen

3.1. Gesamtfluss

Elektrolyt als „Ionenleiter“:

Stoffübertragung von einem Ort in der Lösung zu einem anderen kommt durch Unterschiede im chemischen Potential, elektrischen Potential oder Volumenbewegung der Lösung zustande.

Es geht also um einen Fluss J_i (manchmal auch I_i oder N_i) einer bestimmten Spezies in Mol innerhalb einer bestimmten Zeit t entlang einer Länge l .

Also: Anzahl der Mole, die in einer bestimmten Zeit eine Fläche durchlaufen.

Dazu nötig:

- (a) Gradient des elektrochemischen Potentials
und/oder
- (b) Bewegung senkrecht zur Oberfläche A .

Insgesamt gibt es drei Beiträge zum Massentransport /-transfer in einer elektr. Zelle:

- Diffusion
- Migration
- Konvektion

Der Gesamtfluss eines Reaktanden i an einer flachen Elektrode ist die **Nernst-Planck-Gleichung**:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

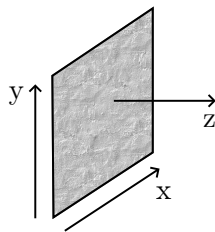
Diffusion mit
dem Diffusions-
koeffizienten D_i
in $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

Migrationsanteil mit
 z = Ladungszahl und
 $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ = Gradient des
elektrischen Potentials.

Diffusion

Diffusionskoeffizient: $D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}$, Einheit $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ oder $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

Nach dem Ersten Fickschen Gesetz ist dies der lineare Zusammenhang zwischen den Fluss der Menge eines Materials zu ihrem Konzentrationsgradienten:

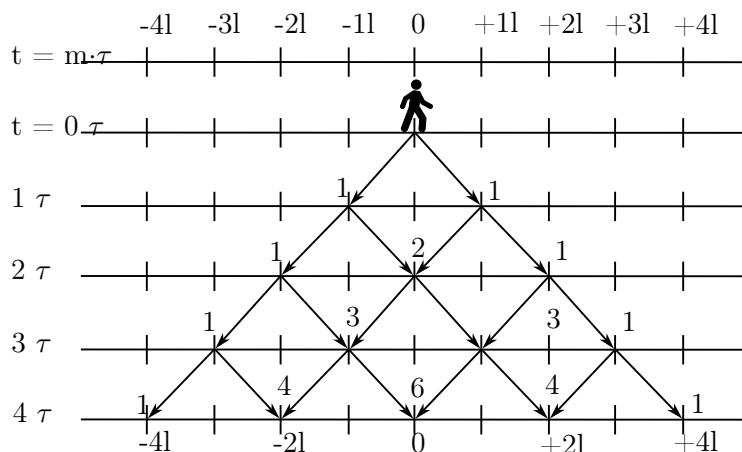


$$J_z = D_z \underbrace{\frac{dc}{dz}}_{\text{in 1d; in 3d wäre es ein Gradient.}}$$

D zeigt übrigens Arrhenius-Verhalten: $D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$
(D_0 = Maximum; Arrhenius: $\ln(D)$ aufgetragen über $1/T$ ergibt Gerade)

Diffusion kann man sich wie einen „Zufallslauf“ vorstellen:

Von oben nach unten auf einer Art Pascalschem Dreieck, wie viele Möglichkeiten gibt es (d.h. wie groß ist die Wahrscheinlichkeit), nach n Schritten einen bestimmten Punkt zu erreichen)?



Zum Beispiel nach 4τ ,
Wahrscheinlichkeit für:

$$\begin{aligned} x = 0: & \quad 6/16 \\ x = \pm 2l: & \quad \text{je } 4/16 \\ x = \pm 4l: & \quad \text{je } 1/16 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Varianz: } \overline{\Delta^2} &= m l^2 = \frac{t}{\tau} l^2 \quad \text{mit } D = \frac{l^2}{2\tau} \\ &= 2 D t \end{aligned}$$

Also je nach Anzahl der Dimensionen (d):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{(2d) D t}$$

$$1d: \quad \bar{\Delta}_{1d} = \sqrt{2 D t}$$

$$2d: \quad \bar{\Delta}_{2d} = \sqrt{4 D t}$$

$$3d: \quad \bar{\Delta}_{3d} = \sqrt{6 D t}$$

Einheit: $\left[\bar{\Delta} = \sqrt{(2d)Dt}\right] = \sqrt{\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot \text{s}} = \text{cm}$ als charakteristische Gesamtlänge.

Größenordnung von D in Flüssigkeiten: $\sim 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, also $\sim 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.

Die beiden schnellsten Ionen sind übrigens H^+ und OH^- , da sie nicht wie bei der Brown-Bewegung diffundieren, sondern von H_2O - zu H_2O -Molekül hüpfen (Grotthuss-Mechanismus, bedeutet dann auch höhere Leitfähigkeit.)

Drift / Migration

Wie können wir den Ladungstransport beim Zufallslauf lenken?

↳ Durch Anlegen eines externen Feldes. Auf einmal nicht mehr so „zufällig“, da z.B. e^- von der positiven Seite angezogen werden.

Mobilität μ in $\frac{\text{m}}{\text{Vs}}$ bzw. $\frac{\text{cm}}{\text{Vs}}$: Proportionalitätskonstante zwischen Feldstärke E und Drift- bzw. Ionengeschwindigkeit v_D .

$$\mu = \frac{|\vec{v}_D|}{|\vec{E}|} \quad \text{bzw.} \quad \vec{v}_D = \mu \cdot \vec{E}.$$

Kraft: $F = m \cdot a$

e: Elementarladung

E: elektrisches Feld in $\frac{\text{V}}{\text{m}}$ bzw. $\frac{\text{V}}{\text{cm}}$

$$q \cdot E = \overbrace{|z| \cdot e \cdot E}^{\swarrow \quad \searrow} = m \cdot \frac{v_D}{\tau}$$

v_D : durchschnittliche Driftgeschwindigkeit /
Migrationsbewegung durch Kollision

$$\downarrow$$

$$\frac{1}{E} = \frac{|z| e \tau}{m v_D}$$

Aus $\mu = \frac{v_D}{E}$ folgt: $\mu = |z| e \frac{\tau}{m}$

Oder auch nach dem Satz von Stokes:

Reibungswiderstand Elektrische Anziehung

$$\overleftarrow{F_{\text{RW}}} = 6\pi\eta r v \quad \text{Teilchen im E-Feld} \quad \text{Elektrische Anziehung} \quad \overrightarrow{F_{\text{el}}} = |z_i| e E$$

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r v}$$

η : Viskosität

r: Hydrodynamischer Radius

Oder auch - um den Diffusionskoeffizienten nochmal zu verwenden:

$$\mu_i = \frac{|z_i| F D_i}{RT}$$

...was uns auf die **Nernst-Planck-Gleichung** führt, indem wir

$$N(x) = -D \cdot \frac{dc}{dx} \mp \mu c \cdot \frac{d\Phi}{dx} + cv \quad \text{mit} \quad \mu_i = \frac{|z_i| F D_i}{RT} ; \quad D_i = \frac{RT \mu_i}{|z_i| F}$$

nun in Abhängigkeit von D_i angeben:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i}{RT} D_i c_i \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} + c_i v(x) \quad \text{Nernst-Planck-Gleichung}$$

3.2. Stoff- und Ladungsübertragung

Was ist eigentlich ein Elektrolyt?

↳ Eine Phase, durch die sich Ladung in Form von Ionen bewegt.

- Flüssige Lösungen
- Salzschnmelzen
- Leitende Feststoffe

Was uns interessiert: Prozesse, die...

- Stoffübertragung → durch die Bewegung von e^- / Löchern in Elektroden
- Ladungsaustausch → durch Bewegung von Ionen im Elektrolyten betreffen.

Stoffübertragung: Bewegung von Material im Elektrolyten durch Unterschiede im elektrischen / chemischen Potential oder durch Volumenbewegung. Im Wesentlichen auf drei Arten:

- Diffusion: Bewegung eines Materials unter Einfluss eines **chemischen** Potentialgradienten (= Konzentrationsgradienten)
- Migration: Bewegung eines Ladungskörpers (Ion, e^-) unter Einfluss eines **elektrischen** Potentialgradienten (Teilchenwanderung im E-Feld)
- Konvektion: ein hydrodynamischer Transport, entweder durch einen Dichtegradienten (natürlich) oder durch externe Mittel wie Rühren (erzwungen)

Maßgebliche Gleichung für den Stofftransfer ist die **Nernst-Planck-Gleichung**:

$$J_i(x) = \underbrace{-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}}_{J_{\text{Diffusion}}} - \underbrace{\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x}}_{J_{\text{Migration}}} + \underbrace{C_i v(x)}_{J_{\text{Konvektion}}}$$

Allerdings kann - je nach Kontext - eines oder mehrere davon vernachlässigt werden.

- 1. Fall: Gleichförmige Stoffübertragung

Hier: Keine Migration, keine Konvektion.

$$\hookrightarrow \boxed{J_i(x) = -D \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}} \quad (1. \text{ Ficksches Gesetz})$$

- 2. Fall: Zeitabhängige Stoffübertragung

Betrachten wir das Ganze zeitabhängig:

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C} \quad (2. \text{ Ficksches Gesetz})$$

- Stokes-Einstein-Gleichung

Vereinfachung, die für sehr kleine gelöste Moleküle gilt.

↳ Leichte Abweichung vom Fickschen Gesetz: Osmotischer Druck übt Kraft auf ein Teilchen aus und beschleunigt es auf die Endgeschwindigkeit v .

$F = v \cdot f$ f : Reibungskoeffizient

In unendlich verdünnter Lösung gilt dann:


$D^\circ = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$

(Stokes-Einstein-Gleichung)

3.3. Beweglichkeit

Wenn wir ein elektrisches Feld anlegen, erfährt das Teilchen eine elektrische Kraft, aber auch einen Reibungswiderstand, es ist also in seiner Endgeschwindigkeit limitiert. Sobald es diese erreicht hat, können wir die Beweglichkeit μ berechnen:

Reibungswiderstand Elektrische Anziehung

$\xleftarrow{\quad}$

 $\xrightarrow{\quad}$

Teilchen im E-Feld

Wenn $v = v_{\max}$: $F_{RW} = F_{el}$

$$\mu_i = \frac{v}{E} = \frac{|z_i|e}{6\pi n r}$$

$$\text{Mit } D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \text{ folgt: } \mu_i = \frac{|z_i| F D_i}{RT} \quad \text{bzw.} \quad D_i = \frac{RT}{|z_i| F} \mu_i$$

und damit vereinfacht sich die Nernst-Planck-Gleichung von

$$J_i(\mathbf{x}) = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{x}} - \frac{z_i}{RT} D_i c_i \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}} + c_i \mathbf{v}(\mathbf{x})$$

$$\text{zu } N = -D \cdot \frac{dc}{dx} \mp \mu c \cdot \frac{d\Phi}{dx} + cv$$


3.4. Leitwert

Der Leitwert ist quasi das Gegenstück zum Widerstand:

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad , \quad \text{Einheit } \frac{1}{\Omega} \text{ bzw. S (Siemens)}$$

\uparrow Leitwert \nwarrow Leitfähigkeit; Einheit $\frac{\text{S}}{\text{m}}$

Da verschiedene Ionen den Strom unterschiedlich gut leiten, betrachtet man oft die **molare Leitfähigkeit** Λ_{m} in $\frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$.

Umrechnung: $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$  Konzentration in mol/m³

3.5. Überföhrungszahl

Der Anteil an Strom, der von jedem Ion getragen wird, wird Überföhrungszahl t_i genannt.

$$t_i = \frac{|I_i|}{\sum_i |I_i|} \quad ; \quad \sum_i t_i = 1$$

Wir erinnern uns an die Beweglichkeit: $\mu_i = \frac{v}{E} = \frac{|Z_i|e}{6\pi\eta r}$

Wie hängt die Leitfähigkeit mit Ladung, Beweglichkeit und Konzentration zusammen?

↳ Faraday-Konstante F

$$\boxed{\kappa = F \cdot \sum_i |Z_i| \mu_i c_i} \quad ; \quad \boxed{t_i = \frac{|Z_i| \mu_i c_i}{\sum_i |Z_i| \mu_i c_i}}$$

Meistens hat man allerdings sowohl positive als auch negative Ladungsträger, dann verwendet man die **Äquivalenzleitfähigkeit** Λ

$$\boxed{\Lambda = \frac{\kappa}{c_{eq}} = \lambda_+ - \lambda_- = F(\mu_+ + \mu_-)} \quad \text{mit } \lambda_i = F\mu_i.$$

$$\hookrightarrow t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} = \frac{\mu_i}{\mu_+ + \mu_-} \quad \text{bzw.} \quad t_i = \frac{|Z_i| \lambda_i c_i}{\sum_j |Z_j| \lambda_j c_j}$$

λ_i und t_i hängen von der Konzentration des reinen Elektrolyten ab. Allerdings können Wechselwirkungen zwischen Ionen die Beweglichkeit mit zunehmender Konzentration verändern.

Leitfähigkeit einer Lösung hängt von der Anzahl tatsächlich vorhandener Ionen ab. Daher verwendet man die molare Leitfähigkeit:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

Warum nimmt die Leitfähigkeit nicht proportional mit der Ionenkonzentration zu? Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bedeutet doch mehr Leitfähigkeit - oder?

↳ Das wäre das ideale Verhalten, aber das passiert in der Praxis nicht. Die Leitfähigkeit aller Arten von Elektrolyten nimmt mit steigender Konzentration ab.

Ideale Lösungen hätten keine Wechselwirkungen zwischen Ionen.

Tatsächliche Ionen interagieren natürlich untereinander und mit dem Elektrolyten, weil...

- ... positive und negative Ionen nahe beieinander, was sie weniger durch das Migrationsfeld wandern lässt - weil es weniger anziehend wirkt als ein direkt benachbartes Ion.
- ... Gegenionenwolke nicht mithält: An der Vorderkante der Bewegung werden ständig Ionen erfasst und aufgelöst, während sich immer mehr Gegenionen an der hinteren Kante befinden → Asymmetrie des Feldes, geringere Migrationsrate für das Zentralion.

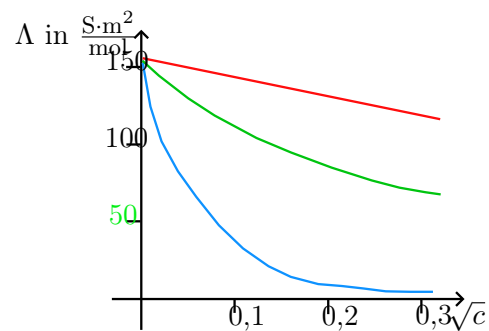
3.6. Starke, mittlere und schwache Elektrolyte

Äquivalenzleitfähigkeit nimmt mit c (bzw. \sqrt{c}) ab - warum?

- Ion-Ion-Wechselwirkung $\gamma_I \neq 1$.
- Elektrolyt trennt / löst sich nicht vollständig auf.

Starke Elektrolyte: Λ_m hängt nur geringfügig von \sqrt{c} ab. Beispiele: NaCl, starke Säuren. Wird vollständig dissoziiert.

Mittlere Elektrolyte: Entsprechen nicht ganz der linearen Gleichung, Leitwerte können aber auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden.



Schwache Elektrolyte: Λ_m fällt bei zunehmender Konzentration stark ab. Bemerkenswerterweise besitzen sie bei unendlicher Verdünnung eine unendliche Äquivalenzleitfähigkeit.

Das Diagramm beginnt bei $c = 0$ – das ist natürlich unmöglich zu messen, kann man aber bei starken und mittleren Elektrolyten extrapolieren. Äquivalenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, auch **Grenzleitfähigkeit** genannt, kürzt man mit Λ° ab.

4. Debye-Hückel-Theorie

4.1. Verdünnte Elektrolyte

Wie beeinträchtigen Ion-Ion-Wechselwirkungen die molare Leitfähigkeit?

- ↳ Debye-Hückel-Theorie; funktioniert jedoch nur für geringe Konzentrationen, d.h. $c < 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Voraussetzungen:

- Starker Elektrolyt, geringe Konzentration.
- Ionen: Kugeln, nicht polarisiert durch Feld, ändern Form nicht durch Feld, besitzen Ionenatmosphäre.

Debye-Hückel-Onsager-Gleichung:

$$\Lambda_m(c) = \Lambda_0 - A \cdot \sqrt{c}$$

A: Konstante; abhängig vom Ion.

Unterhalb von $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$: Plot linear, + und - Ionen völlig unabhängig;

$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$ lässt sich extrapolieren (Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung).

Schwacher Elektrolyt: Krümmung der Kurve (\rightarrow Le Chatelier; Gewicht der Reaktion verschiebt sich).

Elektrolyt lässt sich nicht vollständig dissoziieren \rightarrow **Dissoziationsgrad** α nötig.

$$\alpha = \frac{\text{dissoziierter Anteil}}{\text{Gesamtmenge der in Lösung gebrachten Elektronen}}$$

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Säuredissoziationskonstante: $K_a \xrightarrow{\text{verdünnt}} K_c = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{HA}}$

Bei unendlicher Verdünnung: Schwache Säure ist vollständig dissoziiert, also $\alpha = 100\%$ bzw. $\alpha = 1$. Grenzleitfähigkeit = ?

4.2. Elektrolyte ohne Lösungen

Gibt es außer Lösungen auch andere Elektrolyte?

- (1) Kristalline Ionenleiter
- (2) Ionische Flüssigkeiten (sind zwar auch flüssig, aber es sind Salzschnmelzen und keine Lösungen)
- (1) **Feststoffe** leiten meist entweder Elektronen oder gar nichts, es gibt jedoch auch Materialien, die (oft sogar schon bei Raumtemperatur) Ionen leiten können. Man nennt sie **Festelektrolyte** oder **schnelle Ionenleiter**.

Transportmechanismen:

- Leerstellenmigration

Ionensprünge von Kristallgitterplätzen zu benachbarten Leerplätzen, wodurch neue Leerplätze erzeugt werden → Kettenreaktion.

Name ist eigentlich irreführend, da sich ja die Ionen bewegen und nicht die Leerplätze.

- **Zwischengittermigration**

Analog: Bewegung von einem benachbarten Zwischengitterplatz zu einem freien, wodurch wieder ein freier entsteht.

Mögliche Defekte:

- **Schottky-Defekt** → Paare von Leerstellen, d.h. Fehlstellen beider Art.
- **Frenkel-Defekt** → Ion bewegt sich von Gitterplatz (wo es hingehört) auf Zwischengitterplatz und hinterlässt Leerstelle.

So oder so: Nicht alle Plätze, an denen Ionen vorkommen können, sind besetzt → Sprünge zwischen benachbarten Stellen, leitende Kanäle (können sich - je nach Materialstruktur - in 1-3 Raumrichtungen kreuzen.)

Ionen können angestammte Plätze durch thermische Einflüsse verlassen und sich von dort zurück oder weiter bewegen (Theorie der zufälligen Bewegung). Bei beiden Transportmechanismen muss eine Energiebarriere überwunden werden.

Aktivierungsenergie: ~ Struktur, Kanalbreite.

↳ Direkter Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit μ .

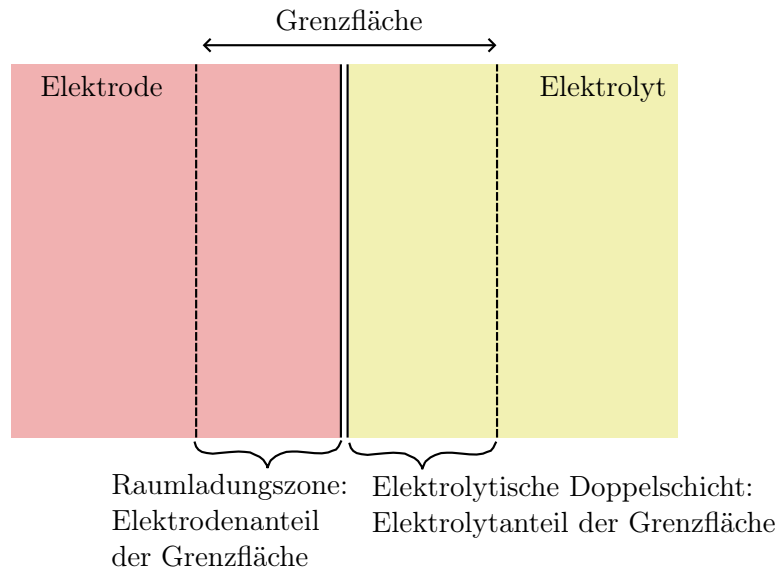
Dicht gepackt → weniger definierte Ionenkanäle → weniger Leitfähigkeit:

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot q$$

n: Konzentration der Ladungsträger pro Volumeneinheit

5. Oberflächen und Grenzflächen

Bislang haben wir nur den Elektrolyten selbst betrachtet, nicht jedoch die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode. Von ihrer Beschaffenheit hängen die thermodynamischen und kinetischen Prozesse sowie der Ablauf der Reaktion ab.

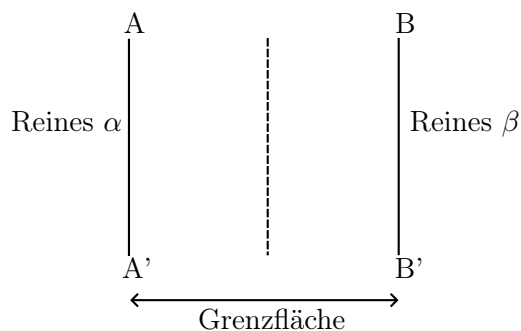


Von Interesse: **Grenzflächenkapazität, Oberflächenspannung.**

↳ wie wirken sich Potential und Aktivität darauf aus?

Da es hier um makroskopische Gleichgewichtseigenschaften geht, müsste uns ein thermodynamischer Ansatz weiterbringen.

5.1. Gibbs-Adsorptionsisotherme



Wir haben hier nun eine Grenzfläche (Oberfläche: A), die die Phasen α und β trennt.

Grenzflächendicke: einige 100 Å, da die intermolekularen Kräfte nur eine geringe Reichweite haben.

Gedankenexperiment: Imaginäre Referenz-Grenzflächenzone, in der sich eine Trennfläche befindet (gestrichelte Linie; Position ist egal). Jetzt stellen wir uns vor: links davon gibt es nur α , rechts davon nur β .

- ↳ Idee dahinter: Eigenschaften der Grenzfläche werden durch Überschüsse und Mängel bei der Konzentration der Komponenten bestimmt. (Warum? Weil uns bei den Konzentrationen innerhalb der tatsächlichen Grenzfläche interessiert, wie diese von den erwarteten Mengen - ohne die Grenzfläche - abweichen.)

Ein Beispiel dafür ist der Oberflächenüberschuss in der Anzahl der Mole:

$$\eta_i^\sigma = \eta_i^S - \eta_i^R \quad \begin{array}{l} \eta_i^\sigma: \text{Oberflächenüberschuss} \\ \eta_i^S: \text{Anzahl Mole im tatsächlichen System in der Grenzflächenschicht} \\ \eta_i^R: \text{Anzahl Mole im Referenzsystem in der Grenzflächenschicht} \end{array}$$

Oberflächenüberschussmengen können für jede extensive Größe (d.h. je mehr, desto mehr) definiert werden.

z.B. Freie Enthalpie:

Im Referenzsystem: $\bar{G}^R = \bar{G}^R(T, p, n_i^R)$

Wechselwirkungsenergien gibt es hier keine.

Beim tatsächlichen System muss aber auch die Oberfläche berücksichtigt werden.

Im System: $\bar{G}^S = \bar{G}^S(T, p, A, n_i^S)$

Wenn wir nun also jeweils $d\bar{G}$ bestimmen, haben wir im tatsächlichen System einen Term mehr - wir gehen allerdings von $T, p = \text{const.}$ aus.

Wir kennen bereits: $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \mu \quad \Rightarrow \quad \bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial n_i^R}\right) = \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial n_i^S}\right)$

Im tatsächlichen System bleibt die Oberflächenspannung $\gamma = \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial A}\right)$

Oberflächenspannung: Maß für den Energiebedarf, um eine neue Fläche zu bilden
 → denn: Oberflächenmoleküle haben weniger Bindungsinteraktionen mit „ihren“ Nachbarn, dafür möglicherweise mit „neuen“.

Aus $d\bar{G}^\sigma = d\bar{G}^S - d\bar{G}^R = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i d(n_i^S - n_i^R)$

und $n_i^\sigma = n_i^S - n_i^R$

folgt die **Freie Grenzflächenenthalpie**: $\boxed{d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma} \quad (1)$

Alles davon sind extensive Größen, d.h. $G \sim A$, $G \sim n$.

Nach dem Euler-Theorem dürfen wir bei linearer Abhängigkeit erweitern:

$$d\bar{G}(A) = \gamma dA = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial A}\right) \cdot A = \gamma A$$

↳ $\bar{G}^\sigma = \gamma A + \sum_i \bar{\mu}_i n_i^\sigma$

Totales Differential: $d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i$ (2)

$$(2) - (1): A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i = 0$$

Mit der **Oberflächenüberschusskonzentration** $\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$

folgt die **Gibbs-Adsorptionsgleichung**: $-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i$

5.2. Lippmann-Gleichung

Wir betrachten die Oberflächenspannung bzw. ihr Differential an einer Grenzfläche am Beispiel einer Quecksilber-Elektrode und einer KCl-Lösung. Dann stellen wir die Gibbs-Adsorptionsgleichung für alle betrachteten Komponenten auf:

Zunächst einmal sind die elektrochemischen Potentiale $\bar{\mu}$ hier gleich den chemischen μ , und $\bar{\mu}_{\text{KCl}} = \mu_{\text{KCl}} = \bar{\mu}_{\text{K}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}$, was uns einige der Komponenten vereinfacht.

Aber Vorsicht: die $\bar{\mu}$ sind nicht unabhängig voneinander. Wenn wir eines davon ändern (z.B. durch eine andere Konzentration), wirkt sich das auf die übrigen aus.

Und noch einmal Vorsicht: den Oberflächenüberschuss können wir nicht absolut messen. $\Gamma_{\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})} = \Gamma_{\text{K}^+} - \frac{X_{\text{KCl}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ bedeutet nicht „keine Adsorption von K^+ “, sondern nur, dass K^+ und H_2O im gleichen Maße adsorbiert wurden.

Was uns letztendlich zur **Elektrokapillargleichung** führt:

$$-d\gamma = \sigma^M dE_- + \Gamma_{\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{KCl}} + \Gamma_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{M}} \quad \begin{array}{l} \sigma: \text{Flächenladungsdichte} \\ E_- \text{ (bzw. } \varphi): \text{elektr. Potential} \end{array}$$

Hier nimmt man Wasser als Referenzkomponente, was praktisch ist, da seine Größen vernachlässigbar klein sind, sodass gemessene relative Oberflächenüberschüsse \approx absolute Oberflächenüberschüsse.

Die Elektrokapillargleichung ist ein ziemlich mächtiges Werkzeug, da sie nur steuerbare und messbare Größen enthält.

Warum eigentlich „Elektrokapillargleichung“?

↳ Der Name stammt vom Kapillarelektrometer, mit dem die ersten Messungen der Oberflächenspannung an Grenzflächen durchgeführt wurden.

Und zwar gemäß folgender Gleichung:

$$\gamma \cdot 2\pi r_c \cos(\Theta) = \pi r_c^2 \rho_{\text{Hg}} g$$

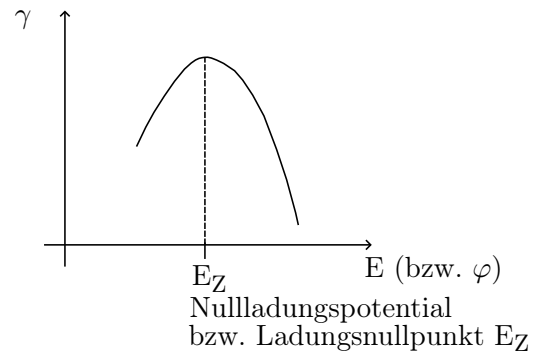
γ : Oberflächenspannung

r_c : Kapillarradius

Θ : Kontaktwinkel

h : Steighöhe Quecksilber

γ aufgetragen über E : Elektrokapillarkurve



Durch Ableiten erhalten wir die **Lippmann-Gleichung**:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta \varphi} = -\sigma_M = \sigma_S$$

γ : Oberflächenspannung

$\Delta \varphi$: Potentialunterschied $\varphi_M - \varphi_S$ (d.h. Metall / Lösung)

σ_M bzw. σ_S : Ladungsdichte in Metall bzw. Lösung; $\sigma_M - \sigma_S = 0$.

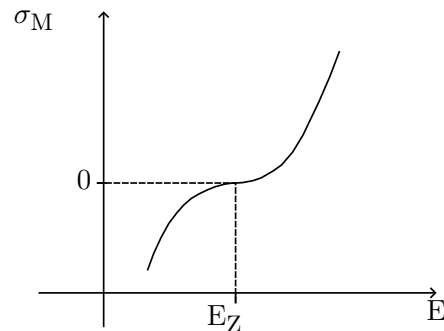
Bedeutung: elektr. Ladung pro Flächeneinheit an einer Grenzfläche.

Wenn wir ein beliebiges Bezugspotential definieren und unser Potential in Relation zu diesem als ∂E_Δ definieren, können wir schreiben:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E_\Delta} = -\sigma_M \rightarrow \text{Maximum bei } E_Z$$

Nochmal ableiten: $\sigma_M(E_Z) = 0$

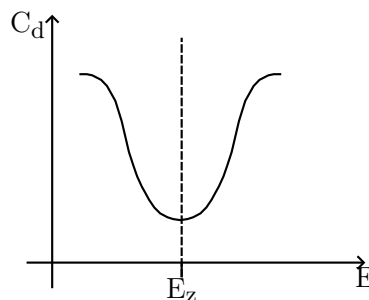
1. Ableitung der Elektrokapillarkurve: σ_M



2. Ableitung: Differentielle Kapazität

$$C_d = \frac{\partial \sigma_M}{\partial E_\Delta}$$

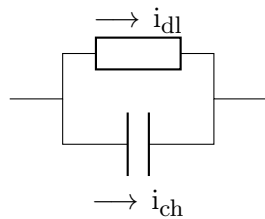
Minimum bei E_Z



5.3. Polarisierte Elektroden

Bis 1960 wurden hauptsächlich Quecksilberelektroden für diese Messungen verwendet, da sie eine ideale Polarisierbarkeit besitzen.

Ersatzschaltbild:



$$\text{Strom: } i = i_{dl} + i_{ec}$$

Ladung der
elektr. Doppelschicht
↳ Nicht-Faraday-Prozess

Elektrochem. Reaktion
↳ Faraday-Prozess

i_{dl} : double layer

i_{ec} : elektrochemisch

i_{ch} : charge

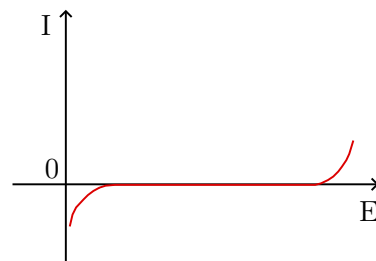
1) Ideal polarisierbare Elektrode

Kein Ladungstransfer an der Grenzfläche, unabhängig vom Potential

↳ kein elektrochemischer Strom, sondern nur Ladung an der Doppelschicht.

Beispiel: Hg

$$i = i_{ch}, \text{ denn } i_{ec} = 0.$$



2) Ideal nichtpolarisierbare Elektrode

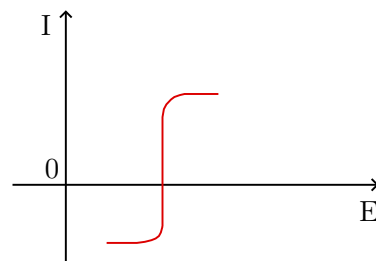
Elektrode mit fixem Potential, das sich bei Stromdurchgang nicht ändert.

$$i = i_{ec}, \text{ denn } i_{ch} = 0.$$



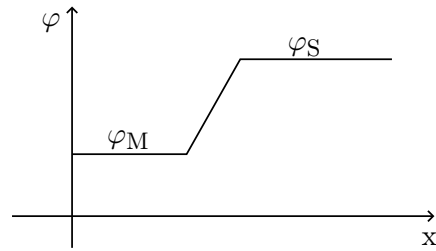
Also kein Ladungsstrom, nur elektrochemische Reaktion (Faraday-Strom).

Beispiel: Silberchlorid



Eine ideal polarisierte Elektrode bildet kaum bis keinen Faraday-Strom aus, man kann von einem Quasi-Gleichgewicht an der Grenzfläche ausgehen. Den Potentialunterschied zwischen Metall und Lösung erhält man, wenn man das E-Feld integriert:

$$\varphi_M - \varphi_S = \int_0^{\infty} E(x) dx$$



5.4. Vier Doppelschicht-Modelle

1) Helmholtz-Modell: Starre Schicht

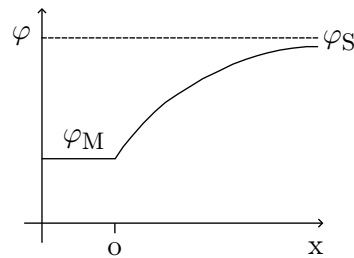
-	+	Starre Anordnung der Ladung auf den beiden Seiten der Grenzflächen → vgl. Kondensator $C_{D,H} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{a/2} = \text{const.}$
-	+	
-	+	
-	+	
-	+	
-	+	

2) Gouy-Chapman-Modell: Diffus

Ionen sind nicht starr, sondern bewegen sich in der Lösung

↳ Schichtdicke ist variabel.

Elektrostatische Anziehung würde die Ionen an der Grenzfläche halten, durch thermische Bewegung kommt jedoch keine starre Anordnung zustande: $C_d \sim \cosh(E)$



3) Stern-Modell: Beides

Kompakte Ionenschicht an der Elektrode, gefolgt von einer diffusen Schicht, die sich in den Elektrolyten erstreckt.

$$C_d \sim \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{Reihenschaltung})$$

4) Grahame-Modell

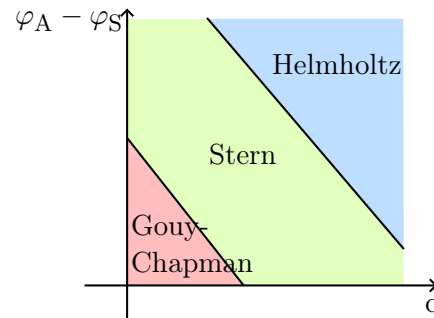
Unterschied zu Stern:

Es gibt auch die spezifische Adsorption; ein Ion verliert seine Solvation und nähert sich der Helmholtz-Oberfläche.

Es kann sowohl die gleiche Ladung wie die Elektrode haben, oder eine entgegengesetzte, oder es kann neutral sein.

Wann verwendet man welches Modell?

- Niedrige Potentiale und Konzentrationen:
Gouy-Chapman
- Hohe Potentiale und Konzentrationen:
Helmholtz
- Alles dazwischen:
Stern



5.5. Doppelschichten an realen (nichtidealen) Elektroden

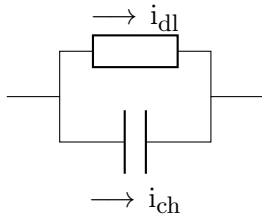
Metall: Abweichung vom idealen Verhalten aufgrund der Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen ein bestimmtes Niveau einnehmen (\rightarrow Fermi-Verteilung; temperaturabhängig; Zustandsdichte: $f = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}}$); sowie unterschiedlicher Kristallzusammensetzungen / Oberflächeneffekten.

Halbleiter: Bei großer Bandlücke: Potentialschwankungen in der Raumladungszone innerhalb des Halbleiters. Meist als Batterieelektrode verwendet.

Wir erinnern uns...

Wenn wir eine Elektrode polarisieren, benötigen wir dafür...

- einen Strom für den Ablauf einer (elektro)chemischen Reaktion i_{ec} (Faraday-Strom) und / oder
- einen Strom für die Ausbildung der Doppelschicht i_{dl} (Nicht-Faraday-Prozess)



Strom: $i = i_{dl} + i_{ec}$

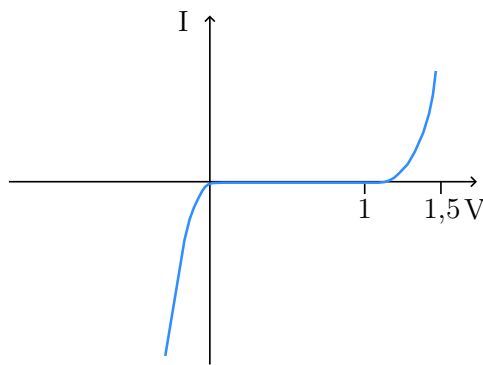
5.6. Wasserspaltung

Kathode:

0 V vs. SHE

Anode:

1,229 V vs. SHE



← Wie kommt diese Krümmung zustande?

↳ Betrachte Strom beim Elektronentransfer

5.7. Heterogener Elektronentransfer / Butler-Volmer-Gleichung

Allgemeiner Ablauf einer Oxidation und Reduktion: $O + ne^- \xrightleftharpoons[k_f]{k_b} R^{n-}$

Ablaufgeschwindigkeiten:

$$\left. \begin{aligned} v_f &= k_f c_O(0, t) = \frac{i_k}{nFA} \\ v_b &= k_b c_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Gesamtreaktionsrate:} \\ v_{\text{net}} &= v_f - v_b = k_f c_O(0, t) - k_b c_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \end{aligned}$$

Strom-Spannungs-Gleichung: $i(E) = -FAk^0 \left[c_O(0, t)e^{-\alpha f(E-E_0)} - c_R(0, t)e^{(1-\alpha)f(E-E_0)} \right]$

Mit $(E - E^0) \rightarrow \eta = (E - E_{\text{eq}})$

und $i_0 \rightarrow i_0 = FAk^0 c_O^{*(1-\alpha)} c_R^{*\alpha}$ folgt:

$$i = -i_0 \left[\frac{c_O(0, t)}{c_O^*} e^{-\alpha f\eta} - \frac{c_R(0, t)}{c_R^*} e^{(1-\alpha)f\eta} \right]$$

Wir betrachten den Prozess unter den folgenden Voraussetzungen:

- keine Stoffübertragung
- umrühren oder kleinen Strom anlegen

und erhalten die **Butler-Volmer-Gleichung**:

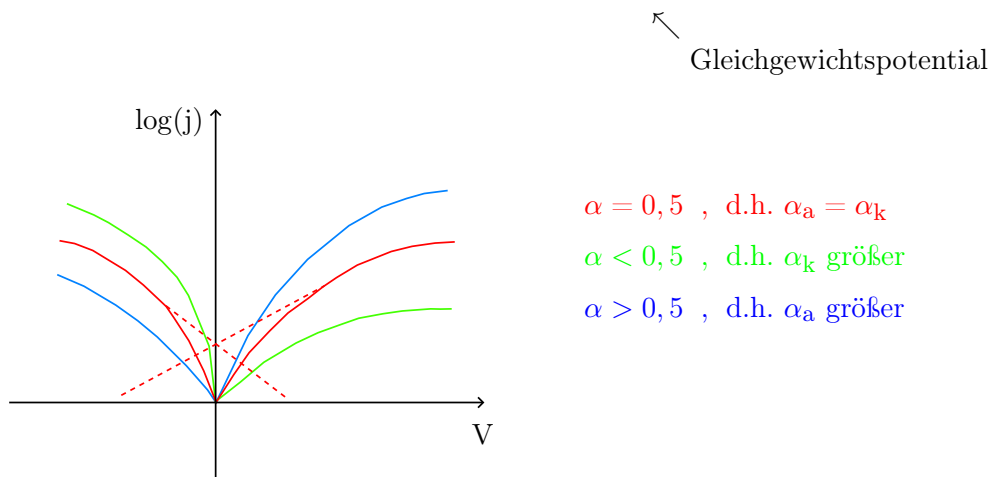
$$\frac{i}{\left[e^{-\alpha F\eta} - e^{(1-\alpha)F\eta} \right]} = \frac{-i_0}{1}$$

Anode Kathode

mit $\alpha_{a/k}$: Ladungstransferkoeffizient

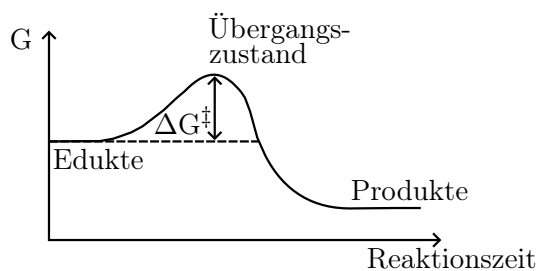
F: Faraday-Konstante

$\eta = E - E_{\text{eq}}$: „Durchtrittsspannung“



5.8. Homogener Elektronentransfer / Marcus-Theorie

Theorie des Übergangszustands: Edukte müssen erst Energiebarriere überwinden → in den Übergangszustand gehen.



Normalerweise hängen bei einer Reaktion Thermodynamik und Kinetik nicht zusammen - bei Elektrodenreaktionen jedoch schon.

$$k_{ET} = A \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

ΔG^\ddagger : freie Enthalpie für Bildung des Übergangszustandes

A: Übergangswahrscheinlichkeit

Bereits bekannt:

Reaktion läuft von selbst ab, wenn ΔG negativ → dann E positiv.

Neu:

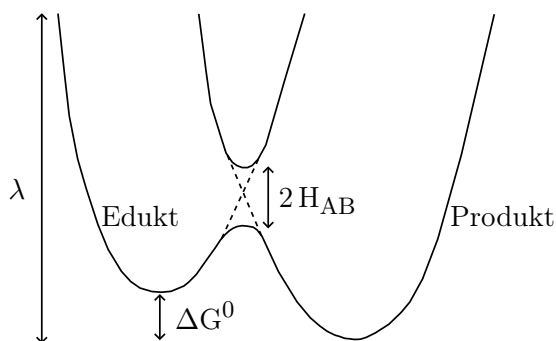
Kinetik einer Elektronentransfer-Reaktion hängt von der Antriebskraft der Gesamtreaktion (d.h. ΔG) ab.

Marcus-Theorie:

Redox-Reaktionen laufen meist in Lösungsmitteln ab, d.h., die beteiligten Reaktionspartner besitzen eine Solvathülle.

Outer-Sphere Redox-Reaktionen: **nur** e^- -Transfer, keine Bindungen gebrochen. Dennoch beobachtet man eine Aktivierungsenergie; warum?

- ↳ Weil sich das Lösungsmittel (äußere Sphäre) aufgrund des Ladungsunterschieds neu anordnen (Reorganisationsenergie λ).



Marcus-Gleichung:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{AB}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda k_B T}}$$

mit k_{ET} = Geschwindigkeitskonstante für Elektronentransfer

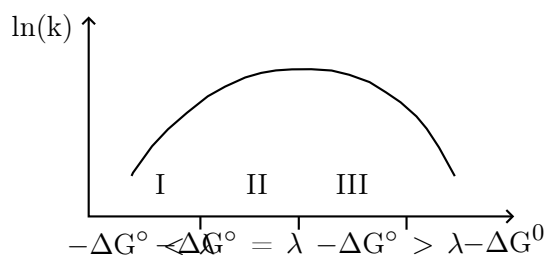
H_{AB} = elektron. Kopplung zwischen Anfangs- und Endzustand

λ = Reorganisationsenergie (innere und äußere Sphäre)

ΔG° = Gibbs-Energieänderung für e^- -Transferreaktion

Je nachdem, ob

- normal (Energiebarriere:): $-\Delta G < \lambda$
- barrierenfrei: $-\Delta G = \lambda$
- invertiert (negative Barriere): $-\Delta G > \lambda$



In der Marcus-Gleichung wird $(\lambda \pm \Delta G^\circ)$ quadriert (!); größeres ΔG° bedeutet also **nicht** schnellere Reaktion.

Wir erinnern uns an die Strom-Spannungs-Gleichung...

$$i = -FAk^0 \left[C_O(0, t)e^{-\alpha f(E-E^\circ)} - C_R(0, t)e^{(1-\alpha)f(E-E^\circ)} \right]$$

Was ist i ? \rightarrow Austauschstrom, bei einer im Gleichgewicht befindlichen Elektrode gleich und entgegengesetzt.

Wann können wir Massentransporteffekte vernachlässigen?

\hookrightarrow Schnelles Umrühren oder kleinen Strom anlegen.

$$\hookrightarrow \boxed{i = -i_0 \left[e^{-\alpha F\eta} - e^{(1-\alpha)F\eta} \right]} \quad \text{Butler-Volmer-Gleichung}$$

Wie war das nochmal mit Stoffübertragung?

$$J_i(x) = \underbrace{-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}}_{\substack{\text{Diffusion:} \\ \text{Bewegung} \\ \text{durch Kon-} \\ \text{zentrationen-} \\ \text{gradienten}}} - \underbrace{\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x}}_{\substack{\text{Migration:} \\ \text{Bewegung} \\ \text{geladener} \\ \text{Teilchen unter} \\ \text{Einfluss eines} \\ \text{elektr. Poten-} \\ \text{tialgradienten}}} + \underbrace{C_i v(x)}_{\substack{\text{Konvektion:} \\ \text{Bewegung durch Dichte-} \\ \text{gradienten oder externe} \\ \text{Einflüsse (Rühren)}}$$

Im Falle eines **gleichförmigen** Massetransfers:

Nur Diffusion, keine Migration oder Konvektion!

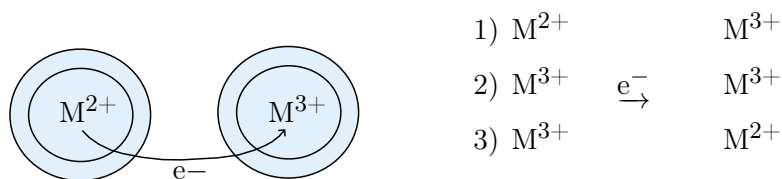
Daraus folgt das **1. Ficksche Gesetz**:

(...)

5.9. Elektronentransfer

Heterogen: Butler-Volmer, Strom-Spannungsgleichung \rightarrow Austausch von e^- zwischen einer chemischen Spezies und einer Festkörperelektrode

Homogen: Marcus-Theorie: Verlagerung eines e^- von einem Atom / Molekül zum anderen



Wichtiger Parameter: Reorganisationsenergie λ

Was war nochmal der Unterschied beim heterogenen Elektronentransfer?

- ↳ Elektronenenergie in Elektrode wird gesteuert → kann erhöht werden, bis Elektronentransfer günstig ist.

Wie läuft der Transfer bei der homogenen Marcus-Theorie ab?

- 1) Diffusion der Spezies zum Reaktionsort
- 2) Umlagerung der Ionenatmosphäre
- 3) Neuorientierung der Lösungsmitteldipole
- 4) Änderung der Abstände zwischen Zentralion und Liganden
- 5) Elektronentransfer
- 6) Entspannung im umgekehrten Sinne

Für die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion ist $k_a[R]_* - k_c[O]_*$ wichtig, wobei i.A. die Migration vernachlässigt werden kann, d.h. nur Diffusion und (erzwungene) Konvektion.

5.10. Diffusionskontrolle

Wir erinnern uns an Ficks 2. Gesetz: $\frac{\partial c_i(x)}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 c_i(x)}{\partial x^2}$

- ↳ Übertragung in ein dreidimensionales Koordinatensystem mit dem Laplace-Operator:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c}$$

Die Lösung von Ficks 2. Gesetz gibt uns die Variation des Flusses, d.h. den diffusionsbegrenzten Strom, über die Zeit an.

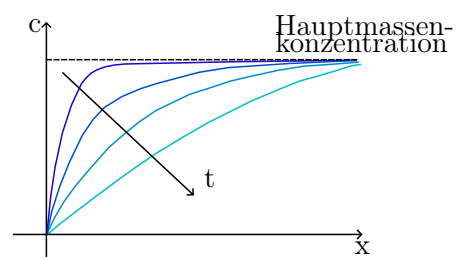
- ↳ Anlegen einer Potentialstufe:

5.11. Mikroelektroden

5.12. Konzentrationsgradient

Über die Zeit nimmt der Konzentrationsgradient ab. Insbesondere ist er nicht linear, doch es kann nützlich sein, ihn in Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke δ anzugeben:

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 = D \frac{(c_\infty - c_0)}{\delta}$$



6. Messmethoden

6.1. Rotierende Scheibenelektrode

6.1.1. Aufbau

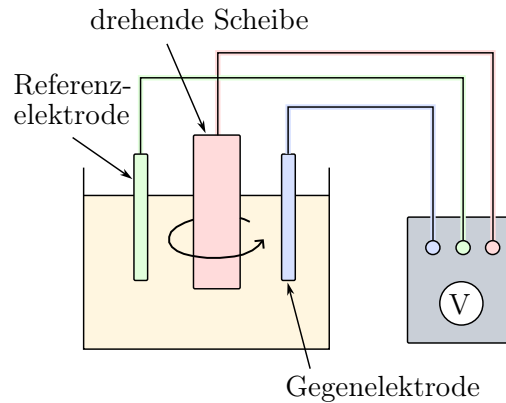
Die Lösung wird durch die Rotation in Richtung der Scheibe gesaugt und seitlich ausgebreitet. Der entstehende Grenzstrom ist direkt proportional zur Scheibenfläche.

Erzwungene Konvektion ist konstant:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

Keine Konvektion innerhalb der Diffusionsschicht.

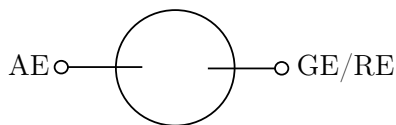
Anwendung: z.B. Ladung einer LiO_2 -Batterie



Zwei- oder Drei-Elektroden-Aufbau?

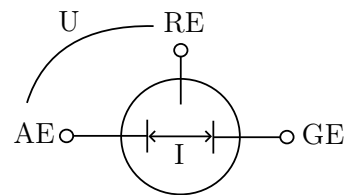
Zwei Elektroden

- Arbeitselektrode, Gegenelektrode (=Referenzelektrode)
- Wofür? → Wenn die Gesamtzellspannung von Interesse ist
- Gegenelektrode kann auch als Referenzelektrode dienen, wenn ihr Potential nicht während des Experiments abweicht



Drei Elektroden

- Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode
- Wofür? → Wenn nur die Reaktion an der Arbeitselektrode von Interesse ist
- Referenzelektrode mit bekanntem Potential
- Strom wird nur zwischen AE und GE übertragen



6.1.2. Welches Material?

→ Qualität und Reinheit? Potentialbereich der Elektrode im verwendeten Lösungsmittel?

1) Metall

- Vorteil: gute e^- -Leitfähigkeit → geringe Hintergrundströme, einfache Montage, leicht zu reinigen
- Werden meist zur kinetischen und thermodynamischen Untersuchung verwendet
- Mögliche katalytische Aktivität

2) Kohlenstoffelektroden (glas- oder graphitartig)

- Reaktionen langsamer als bei Metall
- Elektronenübertragungskinetik \sim Oberfläche, Struktur
- Hohe Oberflächenaktivität → anfälliger für Elektrodenvergiftung

3) Quecksilberelektroden

- Sehr hohes negatives Überpotential erreichbar, aber limitiert auf der positiven Seite
- Glatte, saubere Oberfläche leicht herstellbar
- Hohe Toxizität; häufige Reinigung erforderlich
- Gute Polarisierbarkeit

Was im Gleichgewicht passiert

- Nur zwei Elektroden benötigt: Indikatorelektrode sowie Referenzelektrode (mit konstantem Potential).

Im Gleichgewicht kein Strom → Abstand zwischen Elektroden nicht wichtig

Und außerhalb?

- Stromfluss
- Reaktionen werden durch Steuerung von Strom („galvanostatisch“) oder Spannung („potentiostatisch“) untersucht
 - ↳ daher drei Elektroden
- Nahe Positionierung verringert Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektroden

Im Grunde gibt es **zwei Messmethoden**, bei denen man entweder das Elektroden-/Zellpotential oder den angelegten Strom variiert.

- 1) Störung mit anschließendem „Abklingen“ im stationären oder Gleichgewichtszustand („Impulse“)
- 2) Periodische Störung (z.B. Sinusstrom und Spannungsantwort)

6.1.3. Stromdichte

Wodurch wird die Stromdichte j bestimmt?

- die Geschwindigkeit der Reaktion
 - den Materialtransport zur Grenzfläche
- } Beide Prozesse sind in Serie, daher fällt der langsamere mehr ins Gewicht.

Falls ein Prozess unendlich schnell abläuft, kann man ihn vernachlässigen.

6.1.4. Vier Messmodi

(A) **Voltammetrie**: Anlegen von zeitabhängigem Potential.

Gemessen wird Strom $I(U)$.

(B) **Potentiometrie**: Potential wird unter statischen Bedingungen gemessen, d.h.

Messung von U wenn $I \rightarrow 0$.

(C) **Amperometrie**: Messung von I bei konstantem (!) U .

(D) **Coulometrie**: Messung von Q beim Anlegen von U oder I .

Wie funktionieren diese vier Messmethoden nun:

Voltammetrie \rightarrow variierendes Potential anlegen

- \hookrightarrow Was passiert? 1) Elektrochemische Reaktionen \rightarrow Faraday-Prozesse
2) Kapazitiver Strom durch Doppelschichtladung

6.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

6.2.1. Widerstand und Impedanz

Widerstand: „Fähigkeit eines **Bauteils**, dem Fluss von elektrischem Strom zu widerstehen.“

$R = \frac{U}{I}$ für den idealen Widerstand.

Warum ist der Widerstand ideal?

- Er folgt dem o.g. Ohmschen Gesetz bei allen Strom- und Spannungspegeln.
- Sein R -Wert ist frequenzunabhängig.
- Wechselstromspannungs- und -stromsignale sind miteinander in Phase.

Impedanz: Widerstandsfähigkeit bezieht sich auf **Schaltkreis**.

Impedanzspektroskopie:

Wir legen einen kleinen Sinusstrom an $i(t) = i_0 \cdot \sin(\omega t) \rightarrow$ „Stromanregung“ und messen die zugehörige Spannung $u(t) = u_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \rightarrow$ „Spannungsantwort“ mit $\omega = 2\pi f$.	}	bzw. umgekehrt: Anlegen einer Sinusspannung, Messung einer Stromantwort
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	-------------------------------------------------------------------------

Das Antwortsignal ist phasenverschoben um φ .

Analog zum Ohmschen Gesetz - eben mit der Phasenverschiebung - berechnen wir die Impedanz:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{u_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)}{i_0 \cdot \sin(\omega t)} = \frac{u_0}{i_0} e^{i\Delta\varphi} = Z_0 e^{i\Delta\varphi}$$

Z_0 : Scheinwiderstand
 $\Delta\varphi$: Phasenverschiebung

Z besitzt somit i.A. einen Real- und Imaginärteil:

$$Z = Z_0 e^{i\Delta\varphi} = \operatorname{Re}\{Z\} + i \cdot \operatorname{Im}\{Z\} = Z' + iZ''$$

(...)

6.2.2. Voltas Gesetze

- 1) Bringt man zwei Metalle **verschiedener** Art, aber gleicher Temperatur in Kontakt, entsteht eine Potentialdifferenz, die unabhängig von der Kontaktfläche ist.
 - 2) Mehrere verschiedene Metalle in einer Reihe: Potentialdifferenz zwischen erstem und letztem Metall so, als würden sie sich direkt berühren.
↳ Gilt nur für elektrische Leiter, für ionische **nicht**!
 - 3) Zwei Metalle **gleicher** Art können ebenfalls eine Potentialdifferenz aufweisen, wenn zwischen ihnen Metalle **anderer** Art (zweiter Art) eingeschlossen werden.
- (...)

6.2.3. Unterschied zwischen metallischen und ionischen Leitern

Metallisch (1. Art)

- Übertragung von e^-
- nur physikalische Prozesse
- kein Materialtransport
- keine Zersetzung
- $\uparrow T \longrightarrow \sigma \downarrow$
- Widerstand durch Teilchenbewegung
- Metall, Graphit, ...

(...)

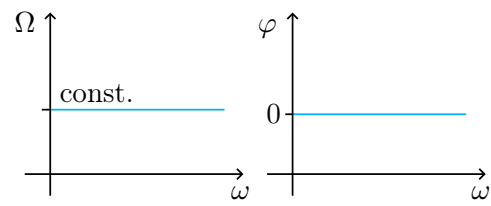
Ionisch (2. Art)

- Übertragung von Ionen
- physikalische und chem. Prozesse
- Materialtransport
- Zersetzung von Material
- $\uparrow T \longrightarrow \kappa \uparrow$
- Widerstand durch Wechselwirkung, Viskosität usw.
- Säure-, Base- oder Salzlösung sowie Salzschnmelzen



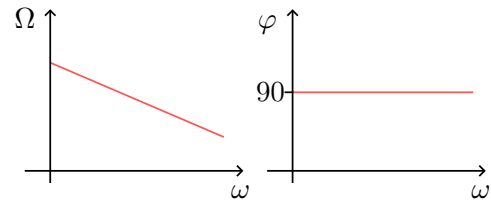
$$Z = R$$

$\hat{=}$ Punkt / Verschiebung auf x-Achse



$$Z = \frac{1}{i\omega C} = \frac{-i}{\omega C}, \quad \omega = 90^\circ$$

$\hat{=}$ Linie in $-Z''$ -Richtung



In Reihe: $Z = Z_1 + Z_2$

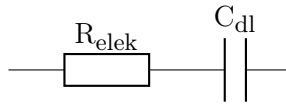
$$Z = R - \frac{i}{\omega C}$$

Parallel: $\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad \dots$

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - i \cdot \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2}$$

Messung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten

- 1) Symmetrische Zelle mit Sperrelektroden und **homogenem** Elektrolyten



Leitfähigkeit nach Vogel-Tammann-Fulcher:

- 2) Symmetrische Zelle mit Sperrelektroden und **heterogenem** Elektrolyten
3) Symmetrische Zelle **ohne** Sperrelektroden

Weitere Messmethoden für die Oberfläche

- Infrarot-Spektroskopie
- Röntgenbeugung
- Transmissionselektronenmikroskopie

1. (a) Zeichnen Sie eine elektrochemische Zelle mit einer spontanen elektrochemischen Reaktion, einschließlich der Richtung des Elektronenflusses, am Beispiel der Daniell-Zelle. Wie wird eine solche Zelle im Allgemeinen genannt? Zu welcher „Klasse“ gehören die beiden Elektroden?

- (b) Verwenden Sie im nächsten Schritt die Nernst-Gleichung, um die Zellspannung für $[\text{Cu}^{2+}] = (0,01 \text{ M})$ und $[\text{Zn}^{2+}] = (1,00 \text{ M})$ zu berechnen. Warum können Sie in diesem Fall einfach das Verhältnis der beiden Konzentrationen verwenden?

2. Stellen Sie schematisch die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) dar und geben Sie die elektrochemische Reaktion an. Welche Elektrodenklasse wird hier verwendet? Welche Aspekte machen diese Zelle zum „Standard“?

A.2. Lektion 2 (21.05.19)

1. (a) Nennen Sie die drei Grundarten des Stofftransfers in einer elektrochemischen Zelle. Zeichnen Sie die drei Stofftransfermodi schematisch auf.

- (b) Wie lautet die Gleichung für den Stofftransfer für eine Art i in einer Richtung x ? Bitte nennen und kommentieren Sie die Beiträge.

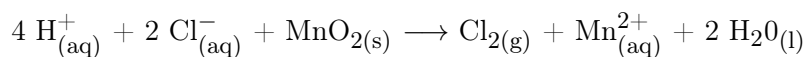
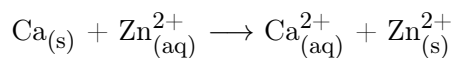
2. Nenne Sie einen Batterietyp, für den der Konvektionsmodus eine wichtige Rolle spielt.

3. (a) Definieren Sie den Diffusionskoeffizienten und seine Maßeinheiten.

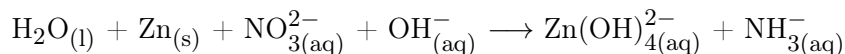
- (b) Geben Sie ein Beispiel für einen typischen Diffusionskoeffizienten von Ionen in Wasser bei 25 °C. Warum weisen H^+ -Ionen einen höheren Diffusionskoeffizienten auf?
4. (a) Wie können Ionen auf nicht-zufällige Weise migriert werden? Definieren Sie die Begriffe Ionenmigration und Beweglichkeit.
- (b) Welche Kräfte erfährt ein geladenes Teilchen in einem elektrischen Feld?
- (c) Leiten Sie die Stokes-Einstein-Gleichung her.

A.3. Lektion 3 (28.05.19)

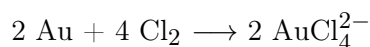
1. (a) Betrachten Sie die folgenden Reaktionen. Welche Substanz ist das Reduktionsmittel?



- (b) Welcher Stoff ist das Oxidationsmittel bei der folgenden Reaktion?



- (c) Welche Aussage von I–IV ist für die folgende Reaktion nicht richtig? Wenn mehr als eine davon nicht korrekt ist, antworten Sie V.



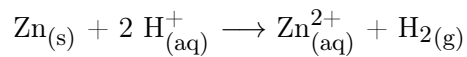
- I. Au ist das Reduktionsmittel.
- II. Cl_2 ist das Oxidationsmittel.
- III. Au wird oxidiert.
- IV. Die Gleichung ist voll ausbalanciert.
- V. Mehr als eine Aussage ist nicht korrekt.

2. Welche Metalle verdrängen in der Tabelle der Reduktionspotentiale Wasserstoffgas aus Säure? Begründen Sie Ihre Antwort.

Halbzellenreaktion	Potential
$\text{Li}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	−3,05 V
$\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	−2,93 V
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	−2,38 V
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	−1,66 V
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}_{(\text{aq})}^{-}$	−0,83 V
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	−0,76 V
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	−0,44 V
$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	−0,13 V
$2 \text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0,00 V
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,34 V
$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}_{(\text{l})}$	+0,79 V
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,80 V
$\text{Pd}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pd}_{(\text{s})}$	+0,92 V
$\text{Pt}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pt}_{(\text{s})}$	+1,20 V
$\text{Au}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Au}_{(\text{s})}$	+1,68 V

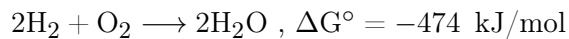
- I. Aluminium
- II. Palladium
- III. Kalium
- IV. Zink

3. Betrachten Sie die folgende Gleichung:



Kommentieren und beschreiben Sie das entsprechende Standardelektrodenpotential E_0 und die Standardänderung der freien Gibbs-Energie ΔG° . Sind sie positiv, negativ oder gleich Null?

4. Die Oxidation von Wasserstoff durch Sauerstoff ist eine der am häufigsten verwendeten Reaktionen in der Brennstoffzellentechnologie. Die unten angegebene Gesamtreaktion hat einen ΔG° -Wert von -474 kJ/mol . Wie groß ist das Standardzellenpotential für diese Brennstoffzelle?



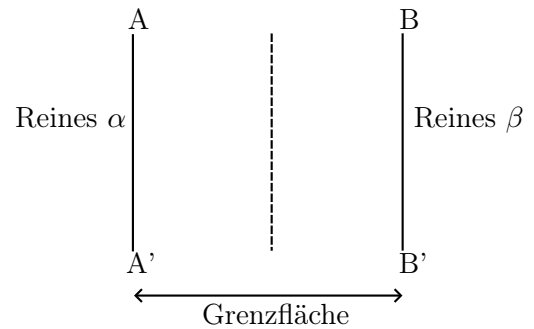
5. (a) Kupfermetall ($63,546 \text{ g/mol}$) wird durch Elektrolyse gereinigt. Wie viel Kupfermetall (in Gramm) könnte aus Kupfer(II)-oxid (CuO) durch Anlegen eines Stroms von 10 Ampere bei dem entsprechenden negativen Potential über einen Zeitraum von 12 Stunden erzeugt werden?

- (b) Wie lange würde es dauern, eine Querflöte mit 28,3 g Silber ($107,87 \text{ g/mol}$) bei einem konstanten Strom von 2 Ampere mit AgNO_3 zu galvanisieren?
- (c) Wenn zum Starten eines Autos eine Blei-Säure-Batterie verwendet wird, werden 1,0 g Blei ($207,2 \text{ g/mol}$) an der Anode verbraucht. Wie lange dauert es, bis die Batterie mit einem Strom von 0,5 A aufgeladen ist, der das erzeugte PbSO_4 wieder zu Pb umwandelt?
6. Der Diffusionskoeffizient von Na^+ -Ionen in Wasser bei 25°C beträgt $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Wenn Natriumionen über einen Abstand von 3 cm von einem Punkt, an dem die Konzentration $3,3 \cdot 10^3$ Einheiten beträgt, zu einem anderen diffundieren, an dem die Konzentration $1/3$ der ursprünglichen beträgt, wie lautet der Fluss der Natriumionen?
7. Betrachten Sie einen schwachen Elektrolyten, Zeigen Sie, wie Sie den Dissoziationsgrad α berechnen und wie Sie daraus die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bestimmen können (λ_0).

A.4. Lektion 4 (04.06.19)

1. Nehmen wir an, wir haben eine Grenzfläche der Oberfläche A, die zwei Phasen α und β trennt. Links von AA' gibt es nur reines α , rechts von BB' gibt es nur reines β .

Da die intermolekularen Kräfte nur über einen kurzen Bereich ausgeübt werden, beträgt die Grenzflächendicke nur einige hundert Angström, und wir können die Grenzflächenstörungen auf α und β als Eigenschaften der Oberfläche betrachten.



Wir werden nun eine imaginäre Referenzgrenzflächenzone innerhalb der realen Grenzflächenzone einführen. In diesem Bezugssystem stellen wir uns vor, dass sich die reine, ungestörte Phase α von links bis zur Trennfläche erstreckt, während sich die reine Phase β von rechts bis zur Trennfläche erstreckt.

Ausgehend von dieser Modellsituation leiten Sie bitte die Gibbs-Adsorptionsisothermengleichung her und erklären Sie, warum wir das Bezugssystem einführen müssen.

2. (a) Die Lippmann-Gleichung kann als Ableitung der Elektrokapillargleichung betrachtet werden. Notieren und kommentieren Sie die Lippmann-Gleichung. Welche Parameter korrelieren?
- (b) Welchen Parameter erhalten wir, wenn wir die Elektrokapillargleichung weiter differenzieren? Zeichnen Sie einen schematischen Graphen, der die Trends der Oberflächenspannung und der Ladung an der Grenzfläche beschreibt. Definieren Sie auch den Punkt der Nullladung.
3. Was passiert, wenn wir eine Elektrode polarisieren? Zeichnen Sie ein Ersatzschaltbild, das die beiden wichtigsten Beiträge zur Definition von faradayschen und nicht-faradayschen Prozessen darstellt. Was ist der Unterschied zwischen einer polarisierbaren und einer nicht-polarisierbaren Elektrode? Zeichnen Sie den Verlauf der Strom-Potential-Kurve für die beiden Elektrodentypen und nennen sie für jeden ein Beispiel.

4. Eine ideal polarisierte Elektrode kann über einen bestimmten Potentialbereich elektrisch aufgeladen werden, ohne einen faradayschen Strom zu erzeugen. Es ist davon auszugehen, dass sich die chemische Spezies im Grenzflächenbereich quasi im Gleichgewicht befindet.
- (a) Wie groß ist die Potentialdifferenz zwischen der metallischen Elektrode und der Lösung? Nennen Sie die Gleichung, und zeichnen Sie eine schematische Darstellung der Grenzfläche mit dem Potentialtrend über die Richtung x .
- (b) Welche elektrischen Doppelschichtmodelle wurden bisher vorgeschlagen? Skizzieren Sie den Trend des Potentials über die Grenzfläche und Lösung (entlang der Richtung x) der drei Modelle.
- (c) Zeichnen Sie gemäß der Beschreibung der vier Modelle die Trends der Differenzkapazität gegenüber dem elektrischen Feld.

A.5. Lektion 5 (11.06.19)

1. Es soll die Autoprotolysekonstante von Wasser bestimmt werden: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}^-$

(a) Welche Halbzellenreaktionen sind ausgehend von der obigen Gesamtreaktion möglich?

(b) Entwerfen Sie eine geeignete Zelle, um die Messung durchzuführen.

(c) Gibt es noch andere Prozesse der Redoxspezies, die die Zellen beeinflussen?

(d) Beschreiben Sie andere Redox-Reaktionen, die in der Zelle auftreten können, und ihre Auswirkungen auf die Strom-Potential-Kurve.

(e) Leiten Sie die Autoprotolysekonstante von Wasser aus dem Zellpotential ab. Was ist der Unterschied zwischen einer polarisierbaren und einer nicht polarisierbaren Elektrode? Zeichnen Sie den Verlauf der Strom-Potential-Kurve für die beiden Elektrodentypen und nennen Sie für jeden davon ein Beispiel.

2. Ausgehend von der allgemeinen Strom-Spannungs-Gleichung:

$$i = -FAk^0 \left[C_O(0, t)e^{-\alpha f(E - E^0)} - C_R(0, t)e^{(1 - \alpha)f(E - E^0)} \right]$$

(a) Führen Sie die Annahmen auf, die zur Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung erforderlich sind.

(b) Leiten Sie die Butler-Volmer-Gleichung her.

(c) Stellen Sie die Trends im Tafel-Plot für $\alpha = 0,5$, $\alpha < 0,5$ und $\alpha > 0,5$ grafisch dar.

A.6. Lektion 6 (18.06.19)

1. Homogener Elektronentransfer

Bitte erläutern Sie kurz die wichtigsten Aspekte der (ersten) Marcus-Theorie.

Was ist der „Hauptparameter“ in der Marcus-Gleichung und wie verbindet seine Korrelation mit der freien Gibbs-Energie Thermodynamik und Kinematik (Stichwort „invertierte Region“)?

2. Arten des Massentransfers

(a) Bitte stellen Sie die Nernst-Planck-Gleichung auf und definieren Sie die drei grundlegenden Arten des Massentransports in Lösung.

(b) Welche Vereinfachung kann im Falle eines stationären Stoffübergangs vorgenommen werden?

(c) Wie können Massentransporteffekte vernachlässigt werden und welche Auswirkungen hat dies?

3. Mehrschritt-Elektronentransfermechanismen

Welche zwei einfachen mehrstufigen Elektronentransfermechanismen kennen Sie aus der Vorlesung? Bitte schematisieren Sie die verschiedenen Schritte und heben Sie den Hauptunterschied zwischen diesen beiden hervor.

A.7. Lektion 7 (25.06.19)

1. Elektronentransfer

- (a) Welche Arten von Elektronentransfer kennen Sie aus der Vorlesung? Bitte benennen und beschreiben Sie sie kurz.

- (b) Bitte beschreiben Sie die verschiedenen Schritte für den Elektronentransfermechanismus, die Marcus ursprünglich in seiner berühmten Theorie beschrieben hat.

2. Wie kann man Ficks 2. Gesetz auf ein sphärisches Koordinatensystem erweitern? Bitte beschreiben Sie die verschiedenen Schritte und geben Sie die entsprechende Gleichung an.

3. Nennen und beschreiben Sie bitte (idealerweise mit einem kurzen Schema) das Experiment, das in der Vorlesung zur Bestimmung des diffusionsbegrenzten Stroms diskutiert wurde.

4. (a) Die Cottrell-Gleichung wurde ursprünglich für gleichmäßig zugängliche planare Elektroden abgeleitet. Bitte beschreiben Sie (unter Verwendung eines kurzen Schemas) den Zusammenhang zwischen der Konzentration der relevanten elektroaktiven Spezies und dem Abstand zur Elektrode vor und nach Beginn des Experiments. Wie entwickelt sich diese Beziehung mit der Zeit?

- (b) Welche Einschränkungen bestehen bei der Verwendung einer „großen“ planaren Elektrode?

- (c) Was sind mögliche Lösungen, um diese zu überwinden?

A.8. Lektion 8 (02.07.19)

1. (a) Was sind die Hauptunterschiede zwischen einer Zwei-Elektroden- und einer Drei-Elektroden-Konfiguration?

- (b) Welche allgemeinen Aspekte sind bei der Auswahl geeigneter Elektroden zu beachten? Was sind die allgemeinen Eigenschaften von Metallelektroden?

2. Elektrochemische Analysemethoden können im Allgemeinen in zwei Klassen unterteilt werden - abhängig von der „Frequenz“ der Störung. Bitte beschreiben Sie beide Methoden kurz und nennen Sie für jede Klasse ein Beispiel einschließlich einer schematischen Darstellung.

3. Der diffusionsbegrenzte Strom kann im Allgemeinen nach zwei Methoden bestimmt werden. Eine basiert auf der Anwendung einer Potentialstufe. Bitte beschreiben Sie kurz die andere und heben Sie die eigentliche Herausforderung dieser Methode hervor, wobei Sie sich insbesondere auf den Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit konzentrieren.

4. (a) Was ist der Unterschied zwischen dem linearen Sweep (LSV) und der zyklischen Voltammetrie (CV)?

- (b) Wie können Sie die allgemeine Form der LSV-Reaktion erklären?

- (c) Wie kann man zwischen reversiblen, quasi-reversiblen und irreversiblen elektrochemischen Reaktionen unterscheiden?

3. In der Vorlesung wurden zwei elektrochemische Techniken diskutiert, die auf einer periodischen Störung beruhen. Was ist der Hauptunterschied zwischen diesen beiden im Hinblick auf das „Gleichgewicht“?

4. (a) Definieren Sie bitte die beiden Begriffe „Widerstand“ und „Impedanz“, um den Unterschied zwischen diesen beiden hervorzuheben.

- (b) Bitte beschreiben Sie die Grundlagen zur Bestimmung der Impedanz. Wie sieht ein solches Experiment aus? Welche beiden elektrischen Schaltungselemente wurden in der Vorlesung behandelt und wie wirken sie sich auf das „Verhalten“ des Systems aus?

A.10. Lektion 10 (16.07.19)

1. Definieren Sie bitte den Unterschied zwischen „Widerstand“ und „Impedanz“.

2. (a) Was sind die vier Hauptschritte bei der Durchführung von EIS?
- (b) Wie wirken sich Widerstand, Kapazität und Induktivität auf die sinusförmige Stromantwort bei (kleinen) Spannungsstörungen aus?
3. (a) Welche Modellschaltung wird bei der Analyse von EIS-Daten häufig verwendet (bitte zeichnen) und aus welchen drei Hauptelementen besteht sie?
- (b) Was muss für aussagekräftige Ergebnisse gewährleistet sein?

4. (a) Betrachten wir eine symmetrische Zelle mit Sperrelektroden und einem homogenen Elektrolyten. Wie können Sie ein solches System modellieren und wie sieht der Nyquist-Plot theoretisch und praktisch aus? Bitte erläutern Sie auch, wie die Abweichung zustande kommt.

- (b) Welche Auswirkungen hat die Verwendung eines heterogenen Elektrolyten?

B. Lösungen

B.1. Lektion 1 (14.05.19)

1. (a) Zeichnen Sie eine elektrochemische Zelle mit einer spontanen elektrochemischen Reaktion, einschließlich der Richtung des Elektronenflusses, am Beispiel der Daniell-Zelle. Wie wird eine solche Zelle im Allgemeinen genannt? Zu welcher „Klasse“ gehören die beiden Elektroden?

Oxidation: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Reduktion: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

Was für eine Zelle: Galvanische Zelle

Klasse der Elektroden: 1. Art
(existieren als Metall und als gelöste Ionen)

- (b) Verwenden Sie im nächsten Schritt die Nernst-Gleichung, um die Zellspannung für $[\text{Cu}^{2+}] = (0,01 \text{ M})$ und $[\text{Zn}^{2+}] = (1,00 \text{ M})$ zu berechnen. Warum können Sie in diesem Fall einfach das Verhältnis der beiden Konzentrationen verwenden?

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) = E_0 - \frac{0,0257}{2} \cdot \ln \left(\frac{1,00 \text{ M}}{0,01 \text{ M}} \right)$$

$$= 1,11 \text{ V} - \frac{0,0257}{2} \cdot \ln(100) = 1,05 \text{ V}$$

Warum? Weil für Feststoffe (Zn, Cu) gilt: $a = 1$.
Aktivität selbst kommt also in der Formel nicht vor.

2. Stellen Sie schematisch die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) dar und geben Sie die elektrochemische Reaktion an. Welche Elektrodenklasse wird hier verwendet? Welche Aspekte machen diese Zelle zum „Standard“?

$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$

Elektrodenklasse: 0
(Material selbst reagiert nicht)

Warum „Standard“?

Normiert auf $a(\text{H}_2) = a(\text{H}^+) = 1$

$p = 1 \text{ atm}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$C(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/l}$

daher festes „Standard“potential von 0 V

B.2. Lektion 2 (21.05.19)

4. (a) Wie können Ionen auf nicht-zufällige Weise migriert werden? Definieren Sie die Begriffe Ionenmigration und Beweglichkeit.

Anlegen eines elektrischen Potentialgradienten (d.h. ein Feld).

Migration: $J_{\text{Mig}} = -\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi}{\partial x}$

Ionenbeweglichkeit: $\mu = \frac{z_i F}{RT} D_i = \frac{v_D}{|\vec{E}|} = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r}$

- (b) Welche Kräfte erfährt ein geladenes Teilchen in einem elektrischen Feld?

Elektrische Kraft $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$; limitiert durch Reibungswiderstand $F_{\text{RW}} = v \cdot f$

B.3. Lektion 3 (28.05.19)

2. Welche Metalle verdrängen in der Tabelle der Reduktionspotentiale Wasserstoffgas aus Säure? Begründen Sie Ihre Antwort.

Halbzellenreaktion	Potential
$\text{Li}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,05 V
$\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2,93 V
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,38 V
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,66 V
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}_{(\text{aq})}^{-}$	-0,83 V
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76 V
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44 V
$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,13 V
$2 \text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0,00 V
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,34 V
$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}_{(\text{l})}$	+0,79 V
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,80 V
$\text{Pd}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pd}_{(\text{s})}$	+0,92 V
$\text{Pt}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pt}_{(\text{s})}$	+1,20 V
$\text{Au}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Au}_{(\text{s})}$	+1,68 V

I. Aluminium ✓

II. Palladium ✗

III. Kalium ✓

IV. Zink ✓

Je positiver das Potential, desto wahrscheinlicher die Reduktion. Wenn Metall H aus Säure verdrängen soll, muss es von selbst oxidiert, d.h. „umgekehrt reduziert“ werden. Es kommen also nur negative Potentiale in Frage.

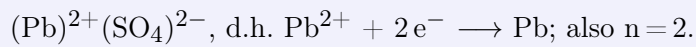
5. (a) Kupfermetall (63,546 g/mol) wird durch Elektrolyse gereinigt. Wie viel Kupfermetall (in Gramm) könnte aus Kupfer(II)-oxid (CuO) durch Anlegen eines Stroms von 10 Ampere bei dem entsprechenden negativen Potential über einen Zeitraum von 12 Stunden erzeugt werden?

- (b) Wie lange würde es dauern, eine Querflöte mit 28,3 g Silber (107,87 g/mol) bei einem konstanten Strom von 2 Ampere mit AgNO_3 zu galvanisieren?



$$\left. \begin{array}{l} Q = n \cdot F \cdot n_{\text{mol}} \\ Q = I \cdot t \\ m = M_{\text{mol}} \cdot n_{\text{mol}} \end{array} \right\} t = \frac{Q}{I} = \frac{n \cdot F \cdot n_{\text{mol}}}{I} = \frac{n \cdot F \cdot m}{I \cdot M_{\text{mol}}} = 12\,656 \text{ s} = 3 \text{ h } 30 \text{ min } 56 \text{ s}$$

- (c) Wenn zum Starten eines Autos eine Blei-Säure-Batterie verwendet wird, werden 1,0 g Blei (207,2 g/mol) an der Anode verbraucht. Wie lange dauert es, bis die Batterie mit einem Strom von 0,5 A aufgeladen ist, der das erzeugte PbSO_4 wieder zu Pb umwandelt?



$$\left. \begin{array}{l} Q = n \cdot F \cdot n_{\text{mol}} \\ Q = I \cdot t \\ m = M_{\text{mol}} \cdot n_{\text{mol}} \end{array} \right\} t = \frac{Q}{I} = \frac{n \cdot F \cdot n_{\text{mol}}}{I} = \frac{n \cdot F \cdot m}{I \cdot M_{\text{mol}}} = 1863 \text{ s} = 31 \text{ min } 3 \text{ s}$$

6. Der Diffusionskoeffizient von Na^+ -Ionen in Wasser bei 25°C beträgt $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Wenn Natriumionen über einen Abstand von 3 cm von einem Punkt, an dem die Konzentration $3,3 \cdot 10^3$ Einheiten beträgt, zu einem anderen diffundieren, an dem die Konzentration $1/3$ der ursprünglichen beträgt, wie lautet der Fluss der Natriumionen?

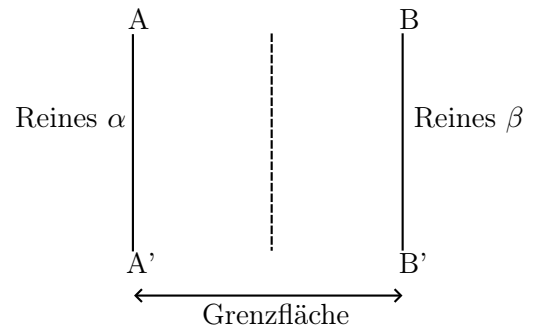
$$\begin{aligned} J(x) &= -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -1,33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot \frac{2,2 \cdot 10^3}{3 \text{ cm}} = -9,753 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \\ &= -9,753 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}} \end{aligned}$$

7. Betrachten Sie einen schwachen Elektrolyten, Zeigen Sie, wie Sie den Dissoziationsgrad α berechnen und wie Sie daraus die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bestimmen können (λ_0).

B.4. Lektion 4 (04.06.19)

1. Nehmen wir an, wir haben eine Grenzfläche der Oberfläche A, die zwei Phasen α und β trennt. Links von AA' gibt es nur reines α , rechts von BB' gibt es nur reines β .

Da die intermolekularen Kräfte nur über einen kurzen Bereich ausgeübt werden, beträgt die Grenzflächendicke nur einige hundert Angström, und wir können die Grenzflächenstörungen auf α und β als Eigenschaften der Oberfläche betrachten.



Wir werden nun eine imaginäre Referenzgrenzflächenzone innerhalb der realen Grenzflächenzone einführen. In diesem Bezugssystem stellen wir uns vor, dass sich die reine, ungestörte Phase α von links bis zur Trennfläche erstreckt, während sich die reine Phase β von rechts bis zur Trennfläche erstreckt.

Ausgehend von dieser Modellsituation leiten Sie bitte die Gibbs-Adsorptionsisothermengleichung her und erklären Sie, warum wir das Bezugssystem einführen müssen.

Warum Bezugssystem? Weil die Eigenschaften des tatsächlichen Systems den Änderungen / Unterschieden gegenüber dem Bezugssystem entsprechen.

Name eines solchen Unterschieds: **Oberflächenüberschuss**

mit $\underbrace{\eta_i^\sigma}_{\text{Unterschied}} = \underbrace{\eta_i^S}_{\text{System}} - \underbrace{\eta_i^R}_{\text{Referenz}}$ z.B.: Anzahl Mole an der Grenzschicht

Freie Enthalpie: $\bar{G}^S = \bar{G}^S(T, p, A, n_i^S)$ (mit Oberfläche - beim Ref.syst. nicht, da dessen OF / Position willkürlich gewählt werden kann.)

$$\bar{G}^R = \bar{G}^R(T, p, n_i^R)$$

Annahme: $T, p = \text{const.}$ $\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial A} = \gamma$ (Oberflächenspannung) immer: $\frac{\partial \bar{G}}{\partial n} = \mu$

$$\hookrightarrow d\bar{G}^\sigma = d\bar{G}^S - d\bar{G}^R = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma \quad (1)$$

Euler-Theorem (gültig bei extensiven Größen):

$$\text{z.B. } d\bar{G}(A) = \gamma dA = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial A} \right) A = \gamma A$$

$$\hookrightarrow \bar{G}^\sigma = \gamma A + \sum \bar{\mu}_i n_i^\sigma$$

$$\text{Totales Differential: } d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum \bar{\mu}_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\bar{\mu}_i \quad (2)$$

$$(2) - (1): A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i = 0 \quad | : A \quad \frac{n_i}{A} = \Gamma_i$$

$$-d\gamma = \sum \frac{n_i^\sigma}{A} d\bar{\mu}_i = \sum \Gamma_i d\bar{\mu}_i$$

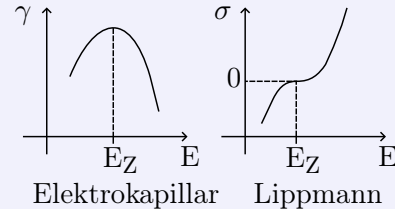
2. (a) Die Lippmann-Gleichung kann als Ableitung der Elektrokapillargleichung betrachtet werden. Notieren und kommentieren Sie die Lippmann-Gleichung. Welche Parameter korrelieren?

$$-d\gamma = \sigma^M dE_- + \Gamma_K d\mu_{KCl} + \Gamma_{M(H_2O)} d\mu_M$$

$$\text{ableiten: } \frac{d\gamma}{d\Delta\varphi} = -\sigma^M = \sigma^S$$

$$\Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_S$$

$$\gamma(E_Z) = \gamma_{\max}; \sigma(E_Z) = 0$$

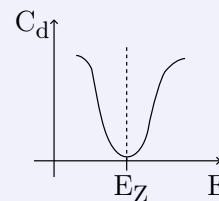


- (b) Welchen Parameter erhalten wir, wenn wir die Elektrokapillargleichung weiter differenzieren? Zeichnen Sie einen schematischen Graphen, der die Trends der Oberflächenspannung und der Ladung an der Grenzfläche beschreibt. Definieren Sie auch den Punkt der Nullladung.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = C_d$$

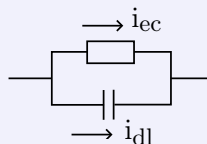
Wir erhalten die differenzielle Flächenkapazität.

Nullladung bei $C_d(E_Z)$.



3. Was passiert, wenn wir eine Elektrode polarisieren? Zeichnen Sie ein Ersatzschaltbild, das die beiden wichtigsten Beiträge zur Definition von faradayschen und nicht-faradayschen Prozessen darstellt. Was ist der Unterschied zwischen einer polarisierbaren und einer nicht-polarisierbaren Elektrode? Zeichnen Sie den Verlauf der Strom-Potential-Kurve für die beiden Elektrodentypen und nennen sie für jeden ein Beispiel.

Ersatzschaltbild:



i_{ec} (elektrochem.): Faraday-Prozess

i_{dl} (double layer; auch i_{charge}): Nicht-Faraday-Prozess

Polarisation: Ausbildung eines Ladungstransferstroms, Ausbildung einer Doppelschicht

Hier die beiden Graphen einfügen!

B.5. Lektion 5 (11.06.19)

2. Ausgehend von der allgemeinen Strom-Spannungs-Gleichung:

$$i = -FAk^0 \left[C_O(0, t)e^{-\alpha f(E - E^0)} - C_R(0, t)e^{(1 - \alpha)f(E - E^0)} \right]$$

(a) Führen Sie die Annahmen auf, die zur Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung erforderlich sind.

- Keine Stoff-, sondern nur Elektronenübertragung
 - Umrühren oder kleinen Strom anlegen
- ↳ $C_O, C_R \sim 1$, $(E - E_{eq}) \sim \eta$

(b) Leiten Sie die Butler-Volmer-Gleichung her.

(c) Stellen Sie die Trends im Tafel-Plot für $\alpha = 0,5$, $\alpha < 0,5$ und $\alpha > 0,5$ grafisch dar.

B.6. Lektion 6 (18.06.19)

B.7. Lektion 7 (25.06.19)




B.8. Lektion 8 (02.07.19)

B.9. Lektion 9 (09.07.19)

B.10. Lektion 10 (16.07.19)

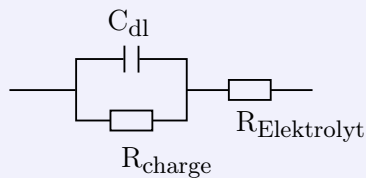
2. (a) Was sind die vier Hauptschritte bei der Durchführung von EIS?

(b) Wie wirken sich Widerstand, Kapazität und Induktivität auf die sinusförmige Stromantwort bei (kleinen) Spannungsstörungen aus?

	$Z = R$	$\Delta\varphi = 0^\circ$
	$Z = \frac{1}{i\omega C} = \frac{-i}{\omega C}$	$\Delta\varphi = -90^\circ$
	$Z = i\omega L$	$\Delta\varphi = +90^\circ$

3. (a) Welche Modellschaltung wird bei der Analyse von EIS-Daten häufig verwendet (bitte zeichnen) und aus welchen drei Hauptelementen besteht sie?

Randles-Zelle



(b) Was muss für aussagekräftige Ergebnisse gewährleistet sein?

- nur kleine Anregung
- ein passendes Bauteil pro Prozess (und auch nicht willkürlich welche hinzufügen)
- Beobachtung im eingeschwungenen Zustand
- einfachstes Modell verwenden, das zu Daten passt