

Elektrochemie

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 vertrauenswürdigen 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	9
2.5. Weston-Element	10
2.6. Daniell-Element	10
2.7. Nernst-Gleichung	11
2.8. Konzentrationszelle	12
2.9. Halbzellenpotentiale	12
2.10. Energiebänder	13
2.11. Welche Elektroden unterscheidet man?	14
2.12. Elektrodenpotential	15
2.13. Standardwasserstoffelektrode (SHE)	15
3. Elektrolyte und Ionen	18
3.1. Gesamtfluss	18
3.2. Stoff- und Ladungsübertragung	21
3.3. Beweglichkeit	22
3.4. Leitwert	22
3.5. Überführungszahl	23
3.6. Starke, mittlere und schwache Elektrolyte	24
4. Debye-Hückel-Theorie	25
4.1. Verdünnte Elektrolyte	25
4.2. Elektrolyte ohne Lösungen	25
5. Oberflächen und Grenzflächen	27
5.1. Gibbs-Adsorptionsisotherme	27
5.2. Lippmann-Gleichung	29
5.3. Polarisierte Elektroden	31
5.4. Vier Doppelschicht-Modelle	32
5.5. Doppelschichten an realen (nichtidealen) Elektroden	33
5.6. Wasserspaltung	33
5.7. Heterogener Elektronentransfer / Butler-Volmer-Gleichung	34
5.8. Homogener Elektronentransfer / Marcus-Theorie	35
5.9. Elektronentransfer	36
5.10. Diffusionskontrolle	36

5.11. Mikroelektroden	37
5.12. Konzentrationsgradient	37
6. Messmethoden	38
6.1. Rotierende Scheibenelektrode	38
6.1.1. Welches Material?	39
6.1.2. Stromdichte	40
6.1.3. Vier Messmodi	40
6.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	40
A. Übungsaufgaben	42
A.1. Lektion 1 (14.05.19)	42
A.2. Lektion 2 (21.05.19)	43
A.3. Lektion 3 (28.05.19)	43
A.4. Lektion 4 (04.06.19)	43
A.5. Lektion 5 (11.06.19)	43
A.6. Lektion 6 (18.06.19)	43
A.7. Lektion 7 (25.06.19)	43
A.8. Lektion 8 (02.07.19)	43
A.9. Lektion 9 (09.07.19)	43
A.10. Lektion 10 (16.07.19)	43
B. Lösungen	44
B.1. Lektion 1 (14.05.19)	44
B.2. Lektion 2 (21.05.19)	44
B.3. Lektion 3 (28.05.19)	44
B.4. Lektion 4 (04.06.19)	44
B.5. Lektion 5 (11.06.19)	44
B.6. Lektion 6 (18.06.19)	44
B.7. Lektion 7 (25.06.19)	44
B.8. Lektion 8 (02.07.19)	44
B.9. Lektion 9 (09.07.19)	44
B.10. Lektion 10 (16.07.19)	44

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.

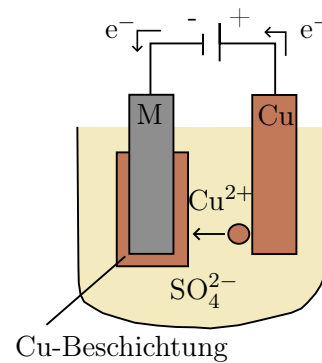
Beispiele:

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

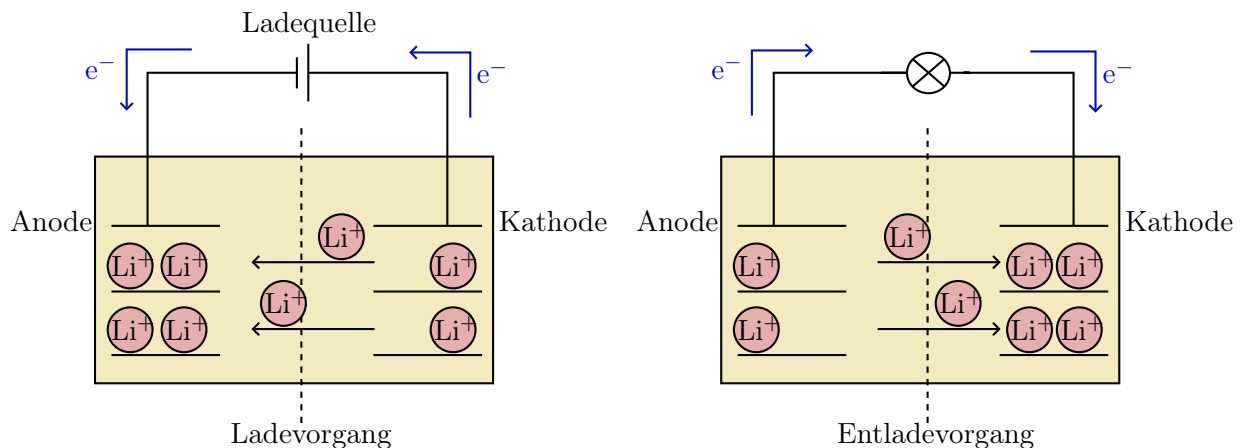
Kathode: $Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$

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
- ② Nachbar von ①
- ③ Nachbar von ②

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

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:

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

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} ?

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

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...

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

$$p = 1 \text{ bar } (10^5 \text{ Pa})$$

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

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

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

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

$a = \gamma \frac{c}{c^\circ}$ 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?

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

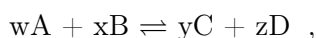
D.h. wenn wir μ° (d.h. Referenzzustand) haben, können wir Änderungen berechnen, die aus der Änderung der Materialmenge resultieren.

↳ 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“.

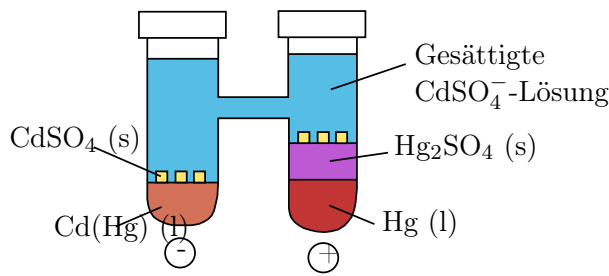
$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q^*)$$

Was ist Q^* ?

$$\text{↳ } \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(Q^*)$$

↳ 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

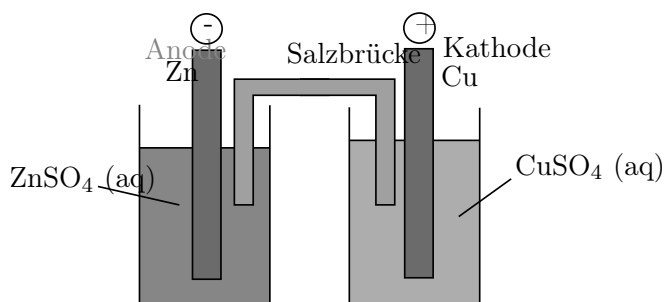
Konzentration wird durch „sat“ o.ä. spezifiziert.

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

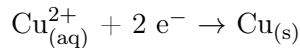
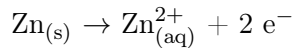
Was man sich über Elektroden merken sollte

- 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):

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

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

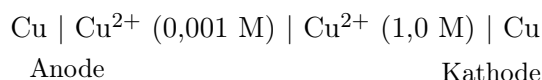
Wie sieht das nun bei den beiden bereits erwähnten Zellen aus?

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:

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

$$= 0 - \frac{0,0257}{2} \cdot \ln \left(\frac{0,001}{1,0} \right)$$

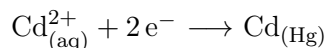
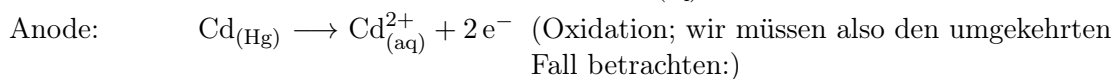
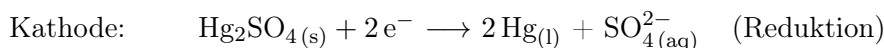
negativ!

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

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:



Auf die Halbzellen lässt sich ebenfalls wieder die Nernst-Gleichung anwenden, und zwar

auch wieder nach der Regel „Produkte geteilt durch Edukte“.

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

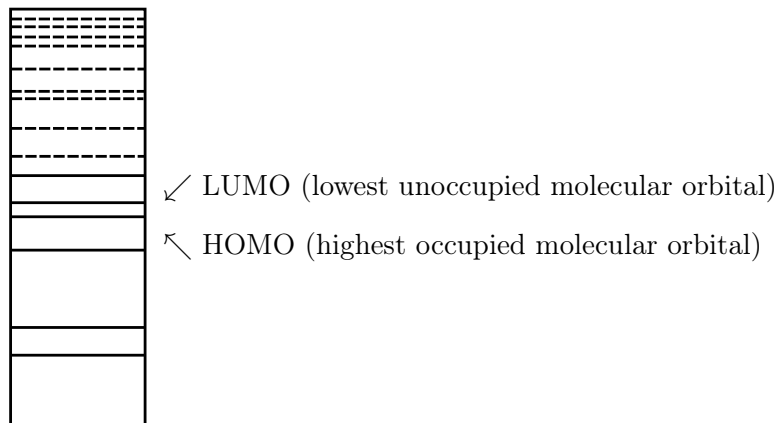
$$= E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^0 - \frac{0,0257}{2} \cdot \ln \left(a_{\text{SO}_4^{2-}} \right)$$

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?

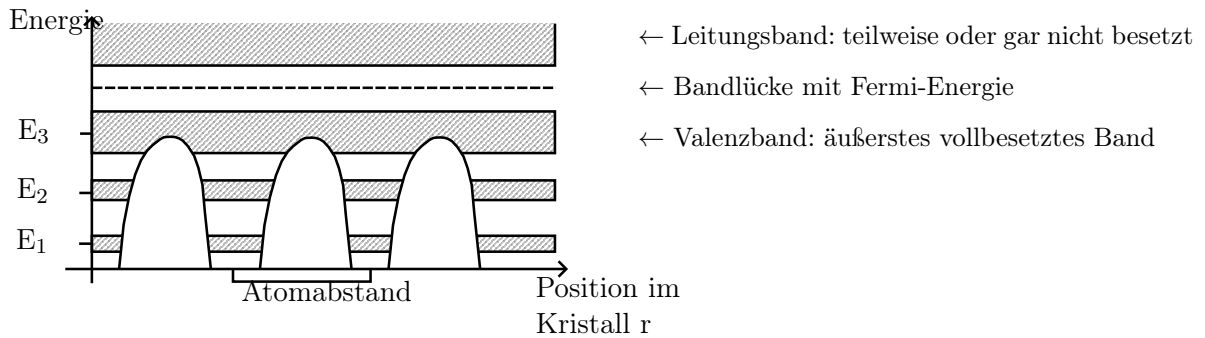
↳ Im Kristall: Periodische Abstände zwischen den Atomen.

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

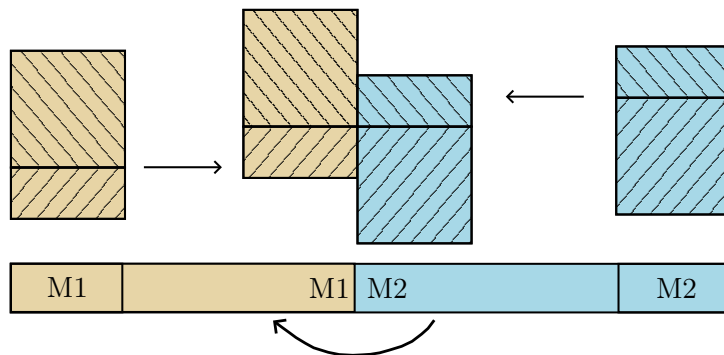
Warum Bänder? → Energien nicht diskrete Werte, sondern „verschmiert“ durch Überlagerungseffekte der Orbitale.

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?

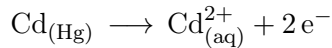
- 1) Elektroden 1. Art:** Reversible Metall-Ion-Elektroden, bei denen das Metall in Form von Ionen in die Lösung eintritt, wobei es gelöst wird und entsprechend e^- in der Elektrode zurückbleiben.
 Also praktische eine Elektrode, die in eine Lösung ihrer eigenen Ionen getaucht ist.
- 2) Elektroden 2. 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:

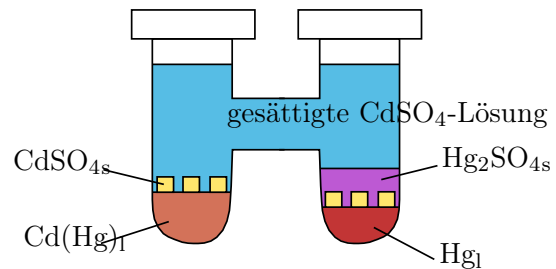


↳ 1. Ordnung

- Rechts:

↳ 2. Ordnung

- Gesamt:



2.12. Elektrodenpotential

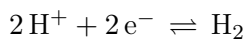
Elektrodenpotentiale können nur als Spannung gemessen werden, d.h. man braucht eine zweite Elektrode.

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

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

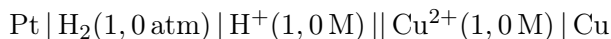
Standardelektroden gibt es auch für andere Materialien, z.B. die Standard-Calomel-Elektrode (Calomel: HgCl), aber das nur am Rande.

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).

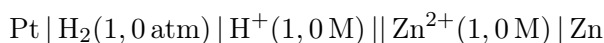
Beispiele:

Betrachten wir nun eine Kupferelektrode, schließen die Zelle zusammen



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

Wenn wir stattdessen eine Zinkelektrode verwenden,



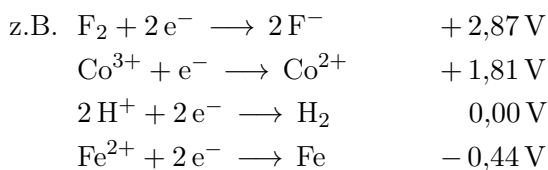
messen wir ein Potential von -0,76 V, also negativ?!

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.

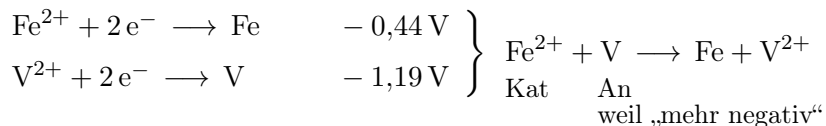
Das gesamte Zellpotential ist somit

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

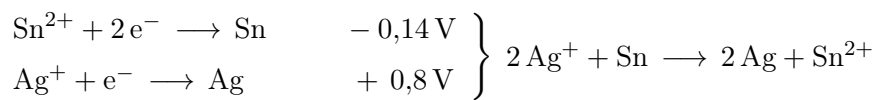
↑

Minus: Anode = Oxidation.

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

Beispiele:

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



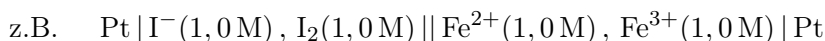
$$\hookrightarrow E_{\text{Zelle}} = 0,8\text{ V} - (-0,14\text{ V}) = 0,94\text{ V}$$

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!



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

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**:

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

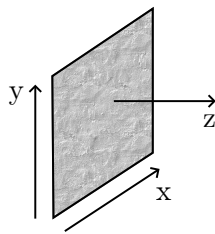
Diffusion mit
dem Diffusions-
koeffizienten D_i
in $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

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:

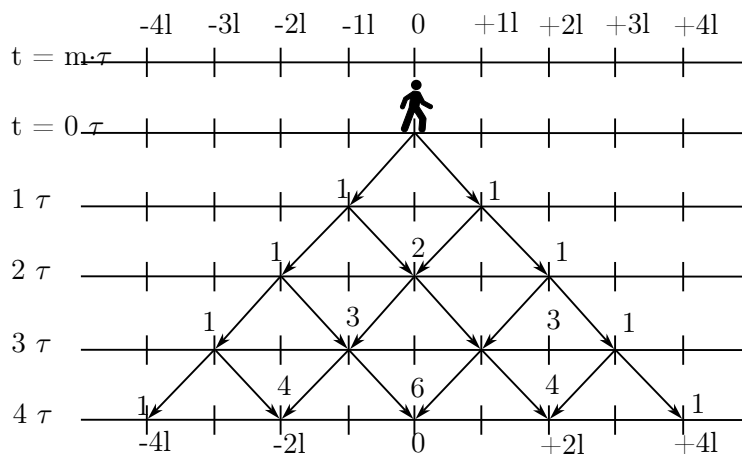


$$J_z = D_z \underbrace{\frac{dc}{dz}}_{\text{in 1d; in 3d wäre es ein Gradient.}}$$

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:

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

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

Also je nach Anzahl der Dimensionen (d):

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

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

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

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

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: $F = m \cdot a$

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

$$\downarrow$$

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

e: Elementarladung

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

v_D : durchschnittliche Driftgeschwindigkeit /
Migrationsbewegung durch Kollision

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

Oder auch nach dem Satz von Stokes:

Reibungswiderstand Elektrische Anziehung

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

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

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

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

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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C$$

(2. 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 .

$$F = v \cdot f \quad f: \text{Reibungskoeffizient}$$

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:

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

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

und damit vereinfacht sich die Nernst-Planck-Gleichung von

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

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


3.4. Leitwert

Der Leitwert ist quasi das Gegenstück zum Widerstand:

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

Leitwert 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

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

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

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.

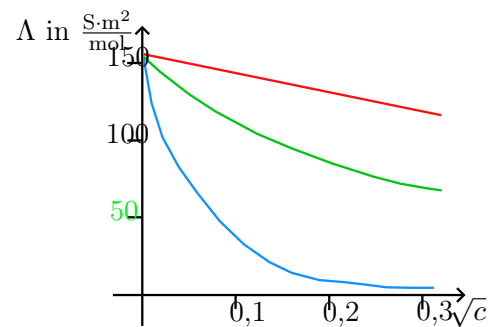
3.6. Starke, mittlere und schwache Elektrolyte

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

- Ion-Ion-Wechselwirkung $\gamma_{\pm} \neq 1$.
- 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.

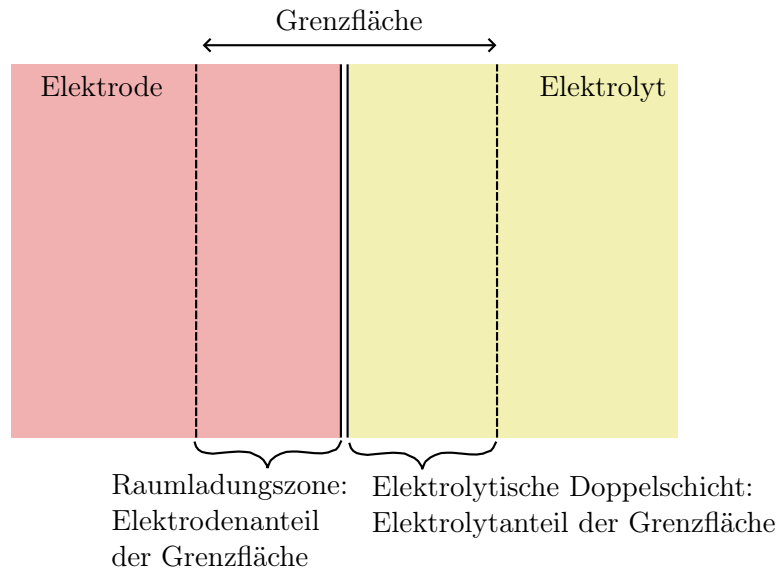
↳ Direkter Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit μ .

Dicht gepackt → weniger definierte Ionenkanäle → weniger Leitfähigkeit:

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot q \quad n: \text{Konzentration der Ladungsträger pro Volumeneinheit}$$

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.

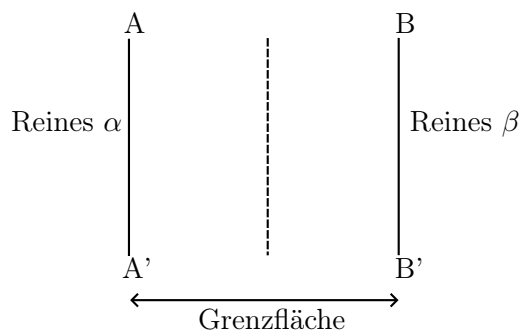


Von Interesse: **Grenzflächenkapazität, Oberflächenspannung.**

↳ 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**:
$$d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma \quad (1)$$

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:

$$-d\gamma = \sigma^M dE_- + \Gamma_{\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{KCl}} + \Gamma_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{M}}$$

σ : Flächenladungsdichte

E_- (bzw. φ): elektr. Potential

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:

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

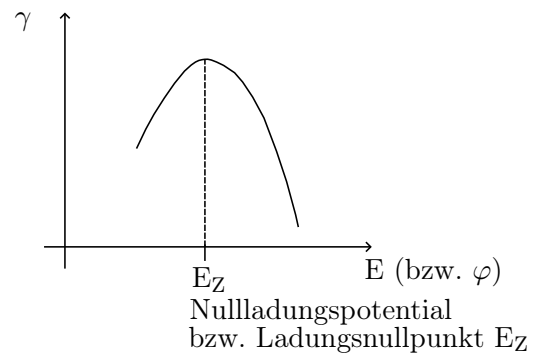
γ : Oberflächenspannung

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; $\sigma_M - \sigma_S = 0$.

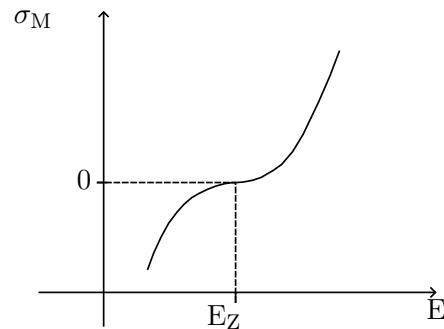
Bedeutung: elektr. Ladung pro Flächeneinheit an einer Grenzfläche.

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: $\sigma_M(E_Z) = 0$

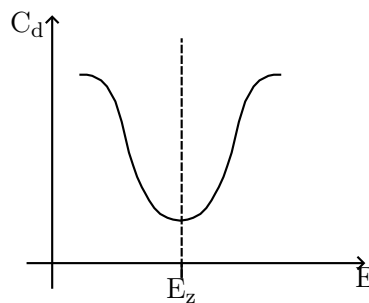
1. Ableitung der Elektrokapillarkurve: σ_M



2. Ableitung: Differentielle Kapazität

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

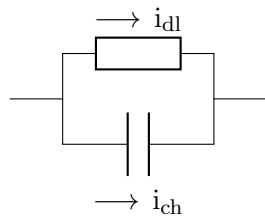
Minimum bei E_Z



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} : **d**ouble **l**ayer
 i_{ec} : **e**lektrochemisch
 i_{ch} : **c**harge

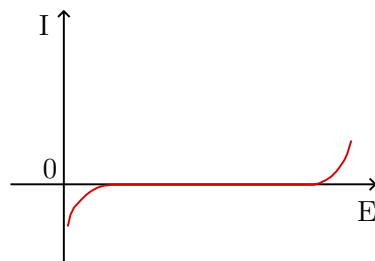
1) Ideal polarisierbare Elektrode

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

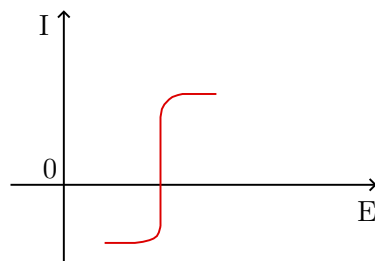
Elektrode mit fixem Potential, das sich bei Stromdurchgang nicht ändert.

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



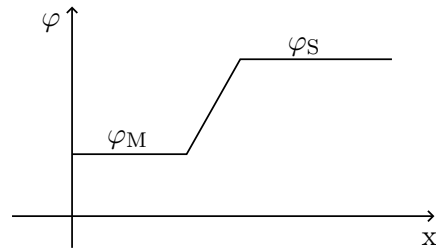
Also kein Ladungsstrom, nur elektrochemische Reaktion (Faraday-Strom).

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

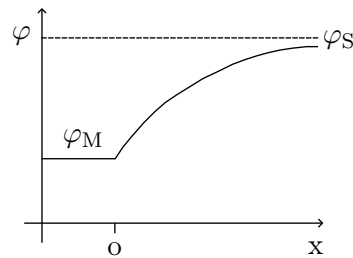
-	+	Starre Anordnung der Ladung auf den beiden Seiten der Grenzflächen → vgl. Kondensator $C_{D,H} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{a/2} = \text{const.}$
-	+	
-	+	
-	+	
-	+	
-	+	

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

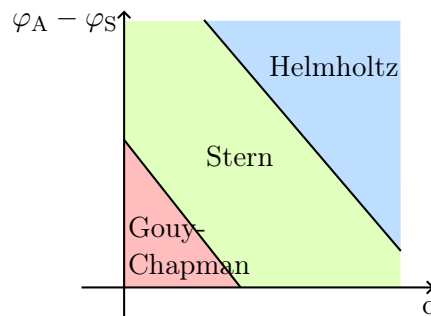
Unterschied zu Stern:

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

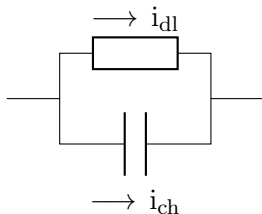
Metall: Abweichung vom idealen Verhalten aufgrund der Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen ein bestimmtes Niveau einnehmen (\rightarrow Fermi-Verteilung; temperaturabhängig; Zustandsdichte: $f = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}}$); sowie unterschiedlicher Kristallzusammensetzungen / Oberflächeneffekten.

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

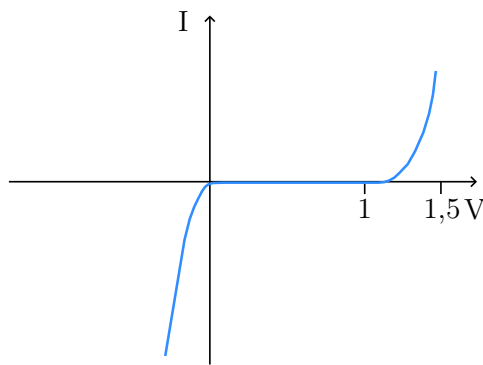
5.6. Wasserspaltung

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:

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

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

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**:

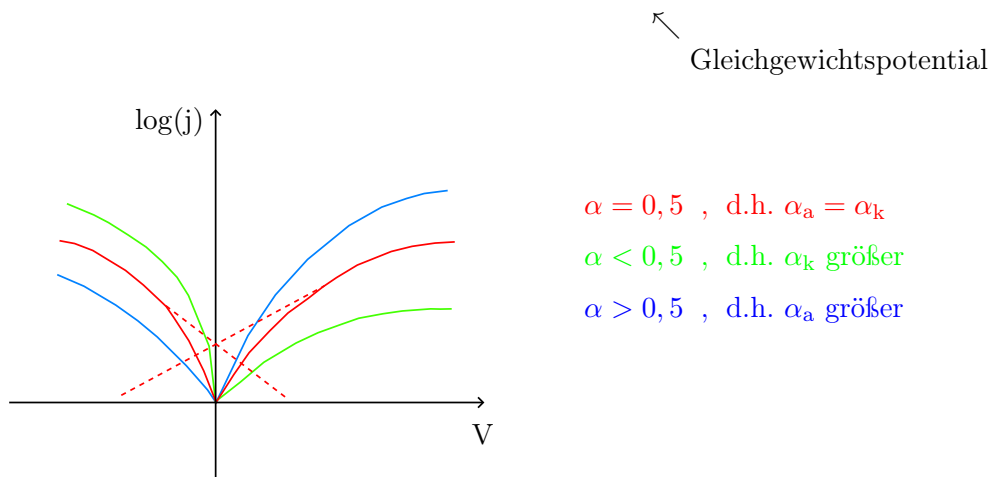
$$i = -i_0 \cdot [e^{-\alpha F\eta} - e^{(1-\alpha)F\eta}]$$

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

F: Faraday-Konstante

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

Anode Kathode



5.8. Homogener Elektronentransfer / Marcus-Theorie

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

(Hier Grafik einfügen!)

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.

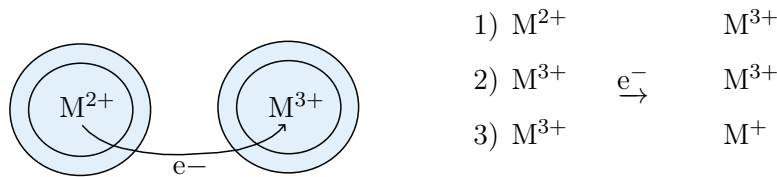
Outer-Sphere Redox-Reaktionen: **nur** e^- -Transfer, keine Bindungen gebrochen. Dennoch beobachtet man eine Aktivierungsenergie; warum?

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

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 \rightarrow 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:

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

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

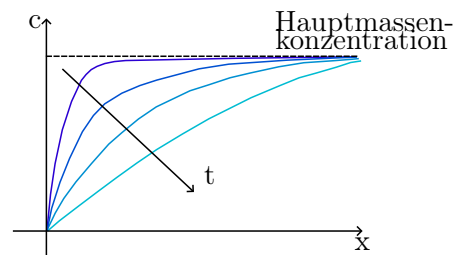
- ↳ Anlegen einer Potentialstufe:

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

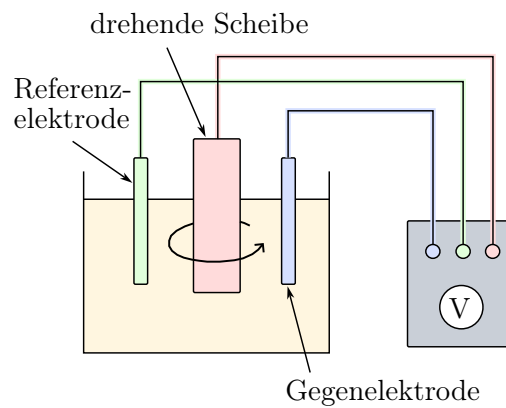
6.1. Rotierende Scheibenelektrode

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

6.1.1. 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)

6.1.2. 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.

6.1.3. 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

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:

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

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:

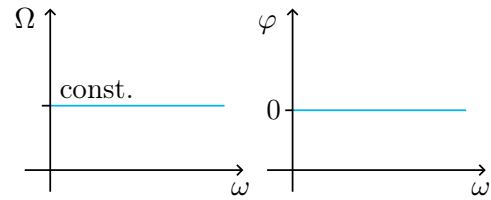
$$Z = Z_0 e^{i\Delta\varphi} = \operatorname{Re}\{Z\} + i \cdot \operatorname{Im}\{Z\} = Z' + iZ''$$

(...)



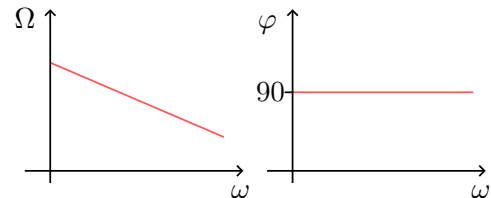
$$Z = R$$

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



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

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



A. Übungsaufgaben

A.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?

(b) Verwenden Sie im nächsten Schritt die Nernst-Gleichung, um die Zellspannung für $[\text{Cu}^{2+}](1,00 \text{ M})$ 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)
- A.3. Lektion 3 (28.05.19)
- A.4. Lektion 4 (04.06.19)
- A.5. Lektion 5 (11.06.19)
- A.6. Lektion 6 (18.06.19)
- A.7. Lektion 7 (25.06.19)
- A.8. Lektion 8 (02.07.19)
- A.9. Lektion 9 (09.07.19)
- A.10. Lektion 10 (16.07.19)

B. Lösungen

- B.1. Lektion 1 (14.05.19)
- B.2. Lektion 2 (21.05.19)
- B.3. Lektion 3 (28.05.19)
- B.4. Lektion 4 (04.06.19)
- B.5. Lektion 5 (11.06.19)
- 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)