

Vorlesung PC III - Elektrochemie

Schwerpunkte Klausur 14.02.2006

Elektrolytlösungen

Solvatation, Ionenbeweglichkeit und Leitfähigkeit, Quadratwurzelgesetz, schwache Elektrolyte, starke Elektrolyte: Debye-Hückel-Theorie, Radius der Ionenwolke (Debye-Länge) in Abhängigkeit von der Ionenstärke

Elektrochemische Doppelschicht

Helmholtz-Schicht: Plattenkondensatormodell, Gouy-Chapman-Theorie: diffuse Doppelschicht, Potentialverteilung, Rolle der Ionenstärke, Stern-Modell: in Reihe geschaltete Kapazitäten, Nullladungspotential

Elektrochemische Thermodynamik

Chemisches und elektrochemisches Potential, Nernst-Gleichung und das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche: Beispiele Metallabscheidung und Redoxpaar in der Lösung;

Ruhespannung einer elektrochemischen Zelle, Beziehung zur freien Reaktionsenthalpie, Veränderung der Klemmspannung bei Stromfluss (Lösungswiderstand)

Elektroden 2. Art und Referenzelektroden, Unterschied galvanisches Element - Elektrolysezelle, Unterschied elektrochemisches und chemisches Gleichgewicht, Spannungsreihe und Schlussfolgerungen daraus;

Triebkraft der Transportprozesse: Diffusion und Migration als Folge eines Gradienten des elektrochemischen Potentials

Elektrodenkinetik

Verknüpfung von Elektrodenkinetik und Stromdichte, Überspannung als Triebkraft elektrochemischer Reaktionen, Addition der Widerstände (Hemmungen) der einzelnen Teilprozesse

Kinetik der Einschritt-Durchtrittsreaktion: Butler-Volmer-Gleichung, Grenzfälle für kleine und große Überspannungen, Tafelgeraden, Austauschstromdichte, Transferkoeffizient (Symmetriefaktor, Durchtrittsfaktor)

Frumkinkorrektur: Einfluss der diffusen Doppelschicht auf die Reaktionsrate;

Einfluss der Diffusion auf die Elektrodenkinetik: Modell der Nernst-Schicht, Diffusionsgrenzstrom als maximal mögliche Stromdichte, Abhängigkeit von der Volumenkonzentration; vollkommen reversible Kinetik: Nernst-Kinetik

Elektrochemische Meßmethoden

Quadratwurzelgesetz (Cotrell-Gleichung) bei einem Potentialsprung,

zyklische Voltammetrie: typisches Voltammogramm bei vollkommen reversibler Kinetik, Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit (Sweep-Geschwindigkeit) auf Lage und Höhe der Maxima, Voltammogramm einer vollkommen irreversiblen Reaktion;

Polarographie: Besonderheiten des Quecksilbers, polarographische Stufe, Halbstufenpotential und Diffusionsgrenzstrom;

rotierende Scheibenelektrode: Bedeutung der Flüssigkeitsbewegung, Verhältnis von Nernst-Schicht und Prandtl-Schicht, Levich-Gleichung: Abhängigkeit der Stromdichte von der Rotationsgeschwindigkeit;

Prinzipien der 3-Elektroden-Technik, Aufgaben des Potentiostaten, Rolle der Elektrodengeometrie

Anwendungen

Korrosion: Mischpotential, Lokalelement, Korrosionsschutz;

Passivierung: Passivierungspotential und Flade-Potential, Rolle und Eigenschaften passivierender (oxidischer) Deckschichten

Halbleiterelektrochemie: intrinsische Halbleiter, n- und p-Dotierung, Bandverbiegung bei Kontakt mit Elektrolytlösung, Prinzip der photoelektrochemischen Solarzelle

Elektrochemie – Eine Zusammenfassung der Vorlesung

Grundprinzip:

- A. Übergang (Ladungstransfer) vom metallischen Ladungstransport (Elektronen, Löcher) zum Ladungstransport in Elektrolyten (Ionen)
- B. Übergang erfolgt an der Grenzfläche beider Medien (Elektrodenoberfläche):
dies kann nur durch eine elektrochemische Reaktion geschehen
- C. Ein geschlossener Stromkreis (galvanisches Element, Elektrolysezelle) kann nur durch (mindestens) zwei Elektroden realisiert werden. Ausnahme (Grenzfall): homogene Korrosion!

Abgeleitete Gebiete der Elektrochemie:

A → warum, auf welche Weise leitet ein Elektrolyt den elektrischen Strom?

→ **Elektrolyttheorie**

B → Struktur: wie ist die Grenzschicht auf der Lösungsseite der Grenzfläche aufgebaut? → **Doppelschichttheorie**

→ Gleichgewicht: wodurch ist das thermodynamische Gleichgewicht an der Grenzfläche bestimmt? → **Nernst-Gleichung**

→ Nichtgleichgewicht: mit welcher Geschwindigkeit laufen die Ladungstransferprozesse ab? Welche Rolle spielen dabei Transportprozesse?

→ **Butler-Volmer-Gleichung, Cottrell-Gleichung**

→ Messmethoden: Zusammenspiel von Reaktion und Diffusion: zyklische Voltammetrie, Polarographie, rotierende Scheibenelektrode

→ Anwendung: homogene Korrosion und Korrosionsschutz

C → Wie bestimmt sich die Klemmspannung einer galvanischen Zelle?

→ ***Leerlaufspannung (Thermodynamik) und Spannung unter Belastung (Kinetik, Elektrotechnik)***

→ Anwendungen: wie funktioniert eine photoelektrochemische Solarzelle? Was ist ein Lokalelement bei der heterogenen Korrosion?

→ Messmethoden: 2- und 3-Elektroden-Technik, Referenzelektroden