

---

# 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 Reaktions-Enthalpie, 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 (Cottrell-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