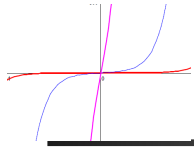


Elektrochemische Kinetik



Transportprozesse

Transportprozesse werden geschwindigkeitsbestimmend!

Es tritt immer dann auf, wenn der Ladungsdurchtritt sehr schnell wird im Vergleich zum Transport

Diffusion + Migration + Konvektion bestimmen den Stofftransport!!

$I_{\text{gesamt}} = I_{\text{Diffusion}} + I_{\text{Migration}} + I_{\text{Konvektion}}$ I : Stromdichte

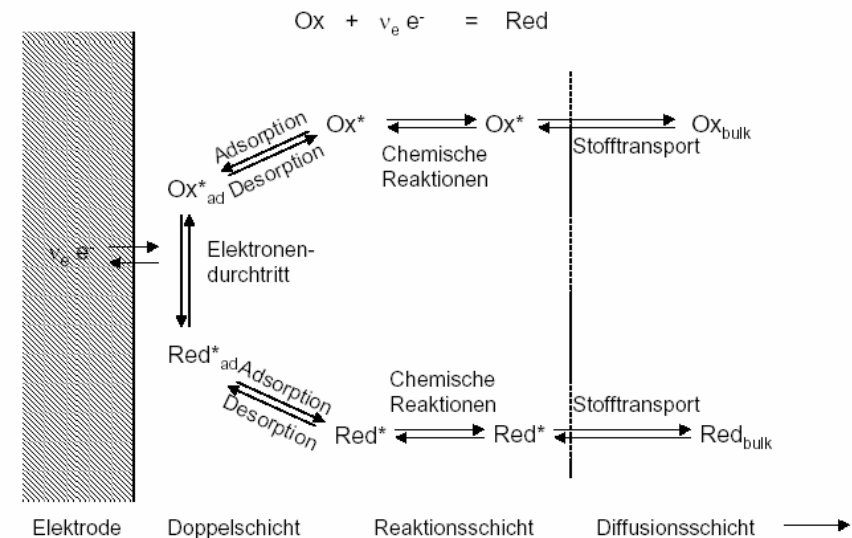
Wiederholung:

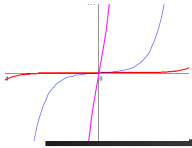
Migration vernachlässigbar bei kleinem Elektrolytwiderstand und relativ kleinen Strömen:



Nernst-Planck-Gleichung

Elektrodenkinetische Hemmungen





Diffusion + Konvektion

Unter diesen Bedingungen wird die

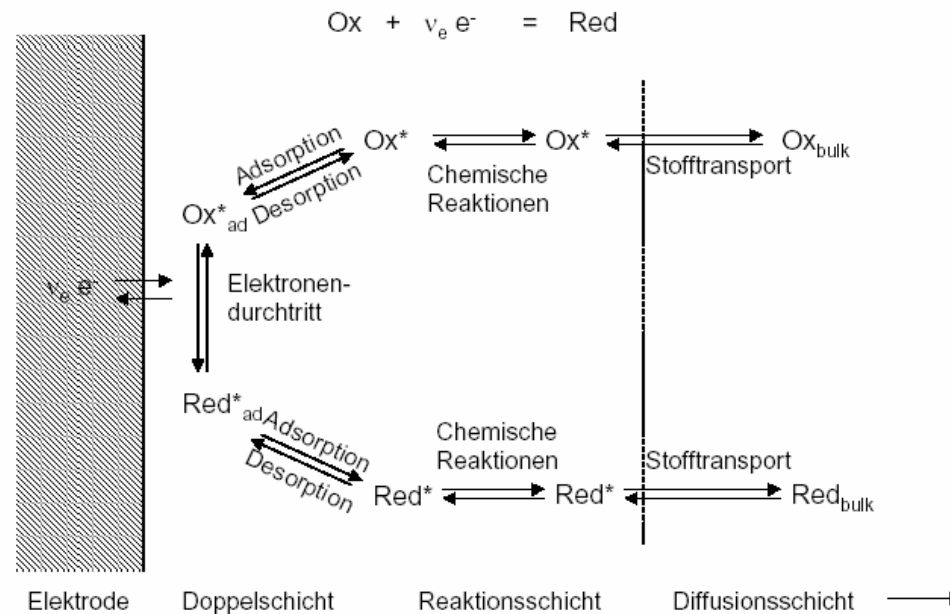
Diffusion ist der bestimmende Transportprozess

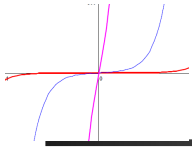
Die Diffusion wird unterstützt/ beeinflusst durch Konvektion

natürlich

erzwungen

Elektrodenkinetische Hemmungen



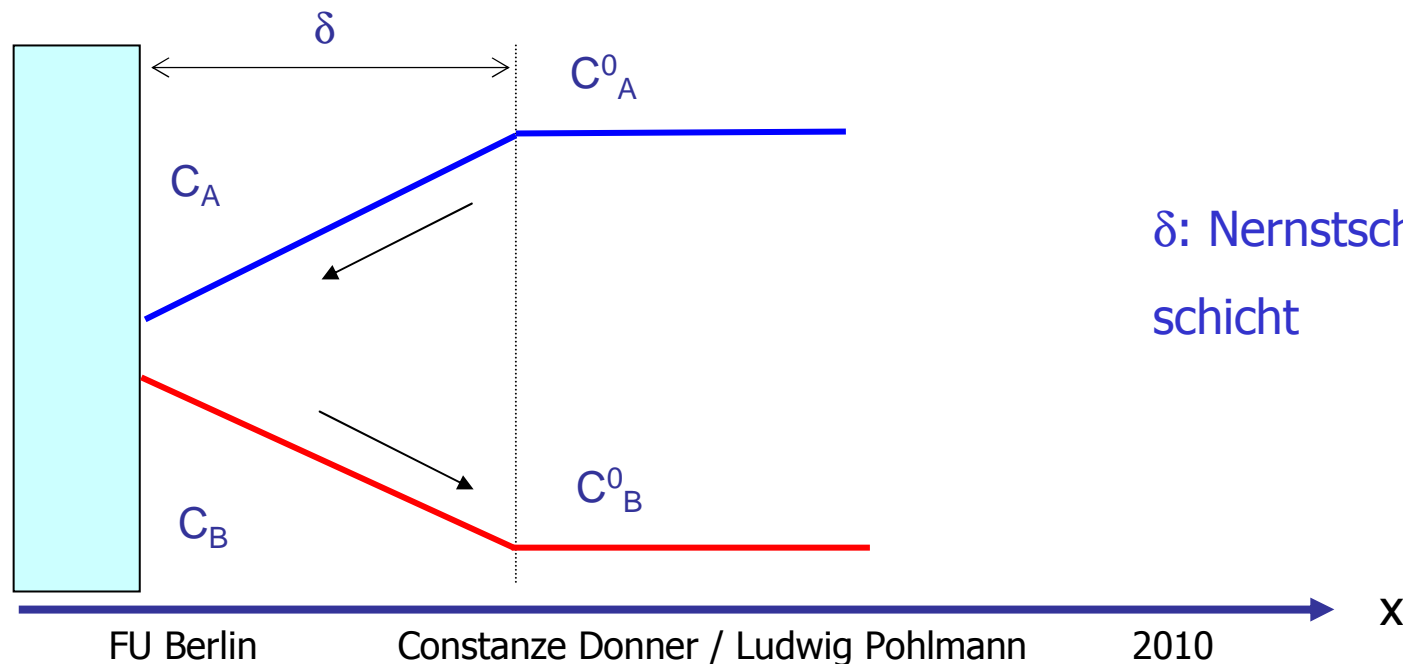


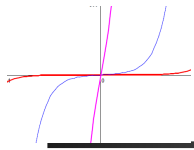
Diffusion + Konvektion

Bisher wurde angenommen: der Transport spielt keine Rolle, die Konzentrationen an der Oberfläche und im Innern der Lösung gleichen sich augenblicklich an!

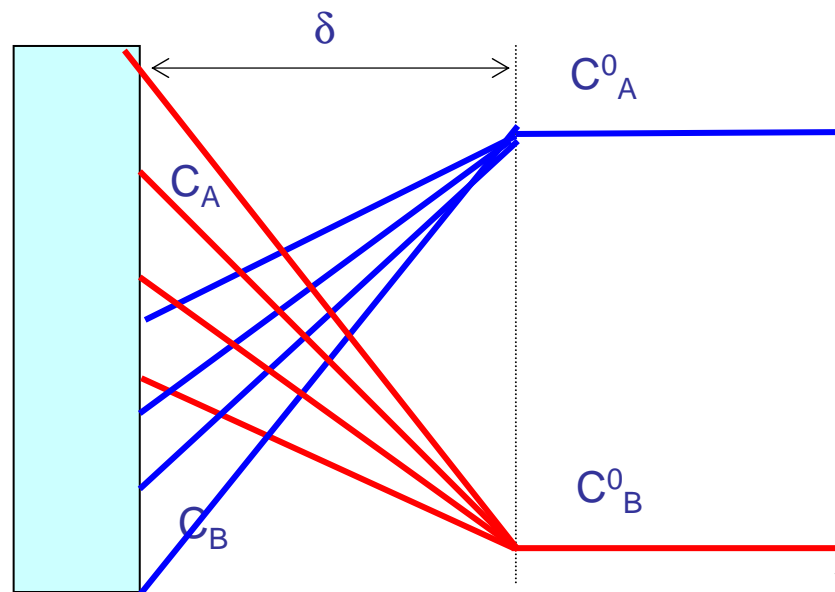
Häufig aber ist es umgekehrt:

- Die Kinetik des Elektronendurchtritts ist viel schneller als der Antransport
- die Reaktanden verarmen an der Oberfläche, die Produkte reichern sich an
- der Diffusionswiderstand wird bestimmend für die gemessene Stromdichte





Diffusion + Konvektion



Stationäre Bedingungen:

δ ist zeitunabhängig

Stromfluss wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

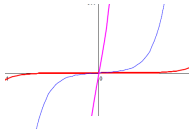
$$I_a = \frac{D_a}{d} (C_a^0 - C_a) \quad \text{Stoffstrom}$$

$$I_a = nF \frac{D_a}{d} (C_a^0 - C_a) \quad \text{Elektrischer Strom}$$

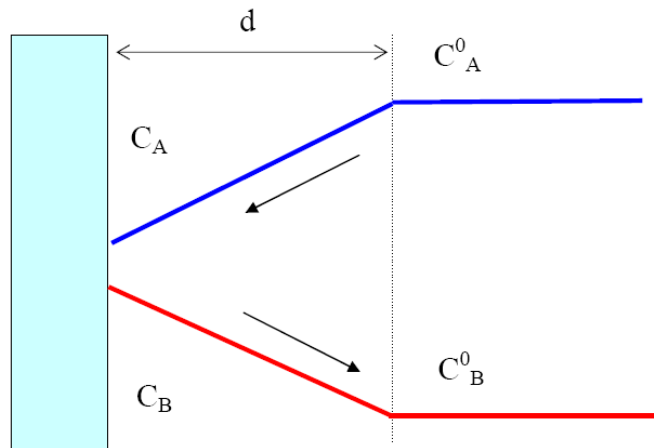
Es existiert ein Grenzstrom, welcher nicht überschritten werden kann!

maximaler Strom:

$$I_{agrenz} = nF \frac{D_a}{d} C_a^0$$



Diffusionskontrolle



$$I_a = nF \frac{D_a}{d} (C_a^0 - C_a)$$

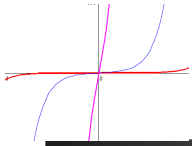
$$I_{agrenz} = nF \frac{D_a}{d} C_a^0$$

$$\frac{C_a}{C_a^0} = 1 - \frac{I}{I_{grenz}}$$

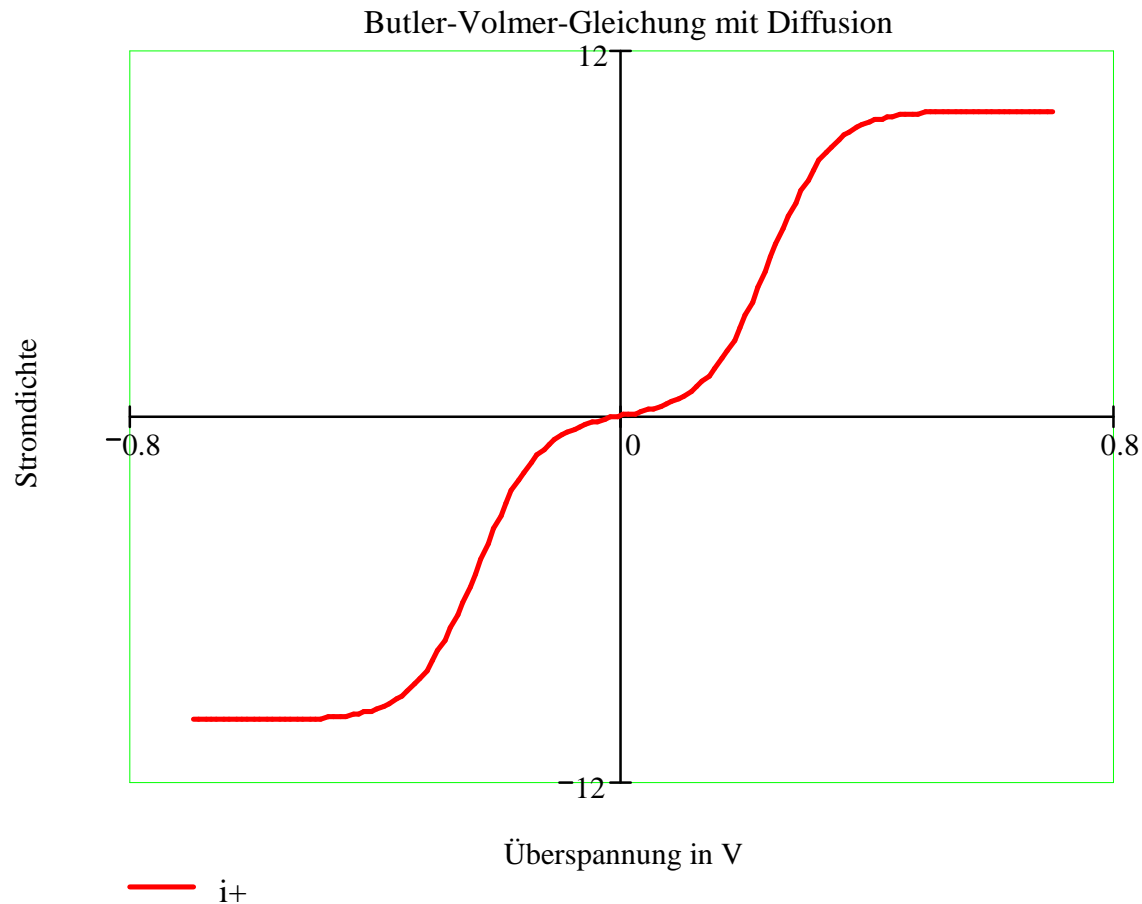
$$I = I_0 \left[\frac{C_A}{C_A^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_B}{C_B^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

~ 0

\sim unendlich

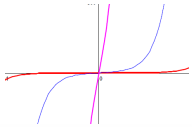


Diffusion + Konvektion- Potentiostatisch

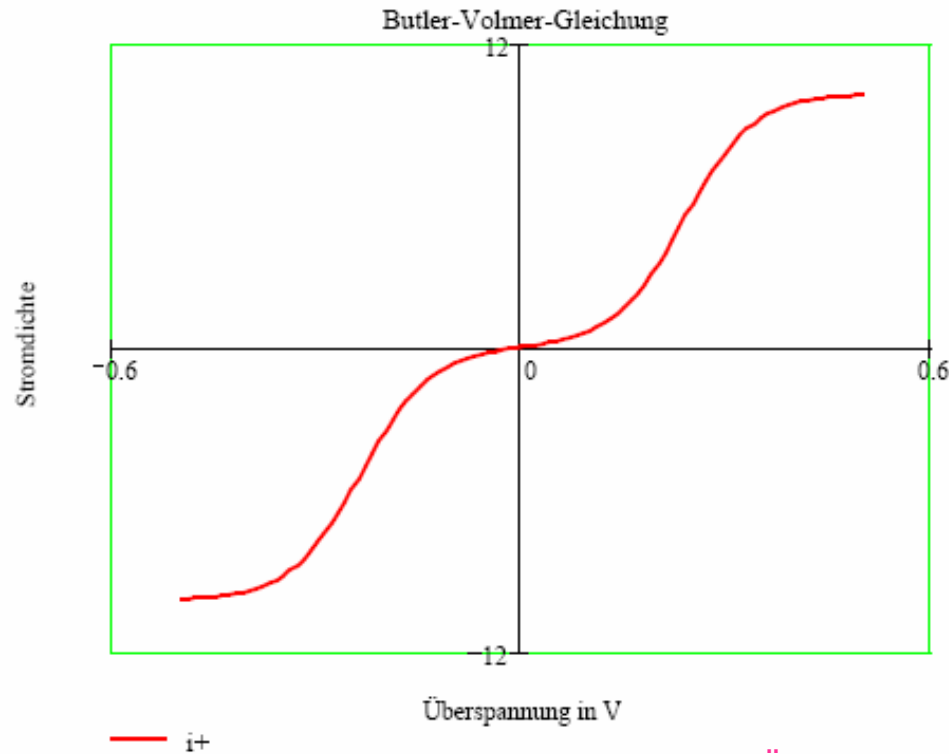


Der Grenzstrom ist
Proportional der
Volumenkonzentration!

$$I_{agrenz} = nF \frac{D_a}{d} C_a^0$$



Diffusionskontrolle stationär -Potentiostatisch



Konsequenzen für Prozesse:

Galvanostatisch: $i > i_{\text{grenz}}$

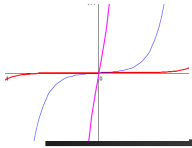
Nebenprozesse, Wasserzersetzung,
Energieverluste

Anode: $A_{\text{anode}} > A_{\text{kathode}}$

Anode: kleinere Stromdichte

Nicht anwendbar bei Überlagerung von Reaktionen, z. B. Chromabscheidung !!

$$I = I_0 \left[\frac{C_A}{C_A^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_B}{C_B^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$



Diffusion + Konvektion- Potentiostatisch

$$I_a = nF \frac{D_a}{d} (C_a^0 - C_a)$$



$$I_a = nF \frac{D_a}{d} C_a^0 (1 - C_a / C_a^0) \longrightarrow I_a = I_{\text{Grenz}} (1 - C_a / C_a^0)$$

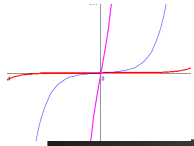


Grenzstrom

Der Grenzstrom ist
Proportional der
Volumenkonzentration!



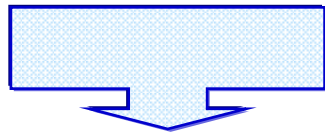
$$C_a / C_a^0 = 1 - I_a / I_{\text{Grenz}}$$



Diffusion + Konvektion- Potentiostatisch

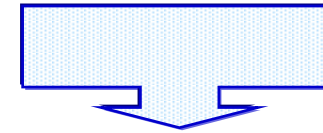
Wie bekomme ich eine konstante Diffusionsschichtdicke δ hin?

Wie dick ist die Schicht?



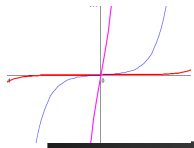
Elektrochemische Untersuchungen

Rotierende Scheibenelektrode
Tropfende Quecksilberelektrode



Plating Tank (Industrie)

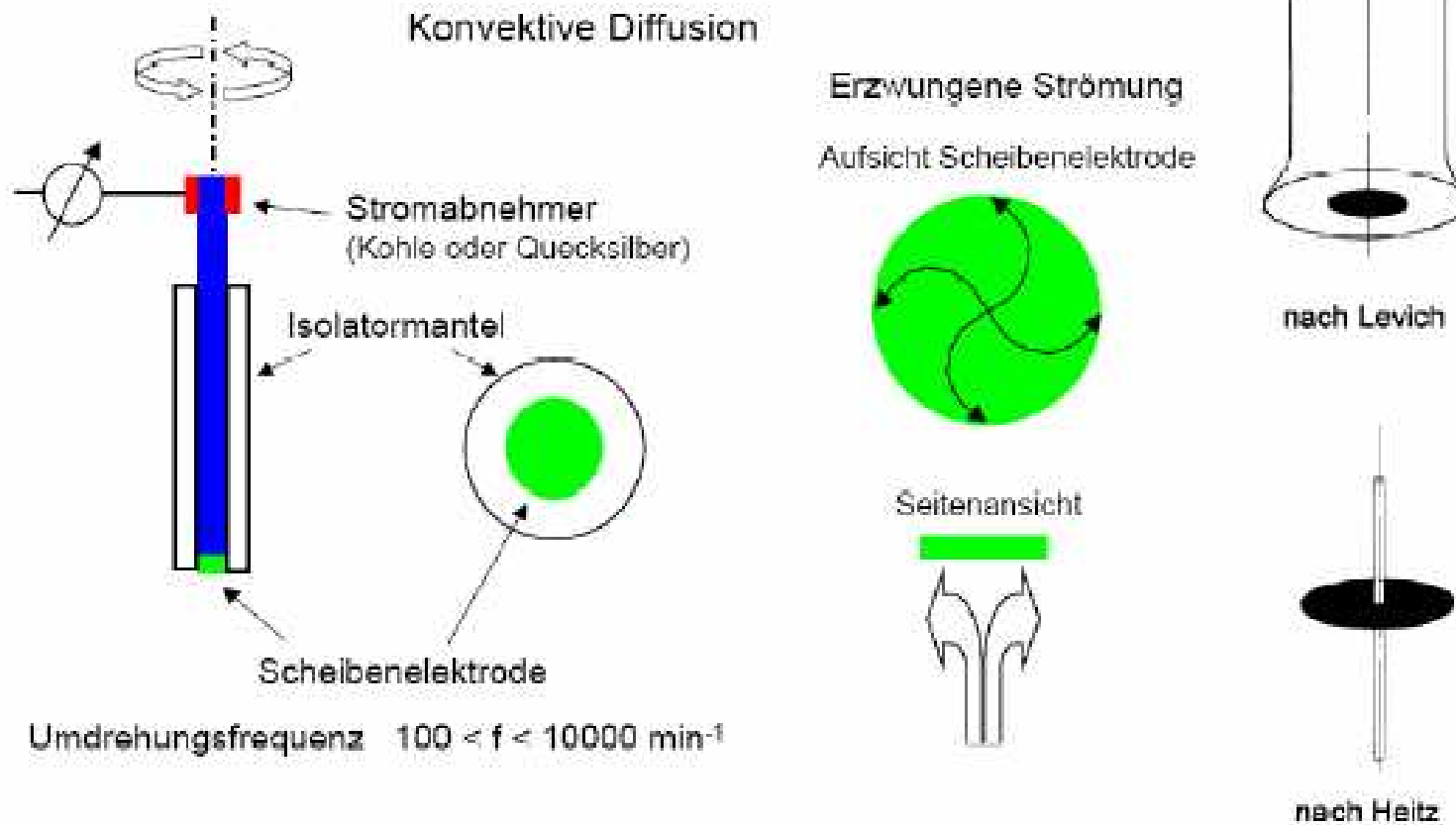
Pumpen
Rühren

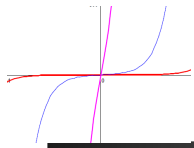


Diffusion + Konvektion- Potentiostatisch

Wie bekomme ich eine konstante Diffusionsschichtdicke δ realisiert?

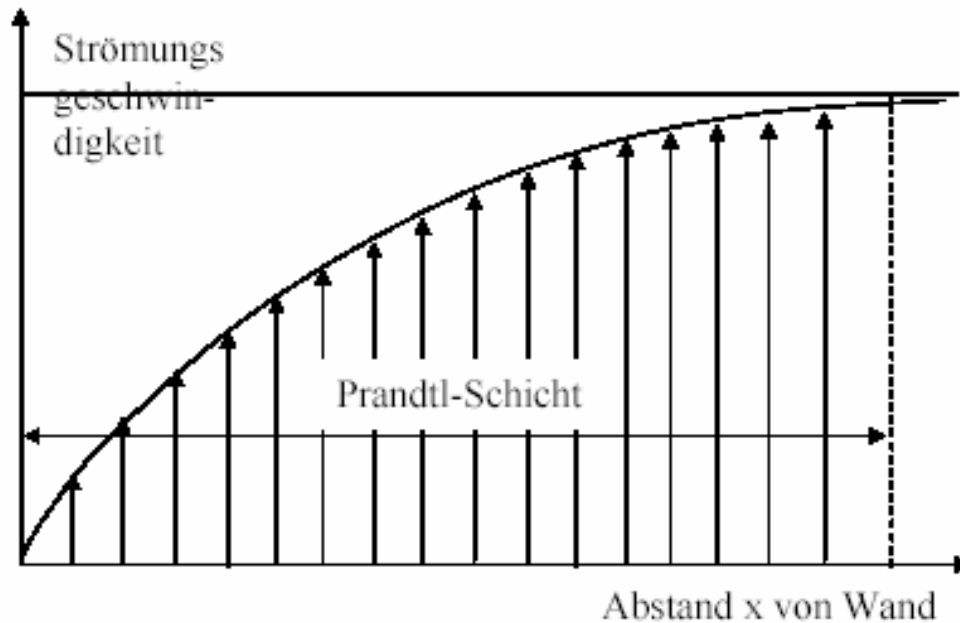
Wie dick ist die Schicht?





Diffusion + Konvektion- Potentiostatisch

Welche Bedingungen herrschen an der Grenzfläche?



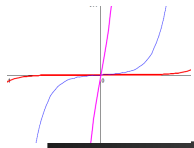
Prandtl-Schicht

Strömungsmechanik:

wenn eine Flüssigkeit parallel zu einer ebenen Wand strömt, so nimmt die Geschwindigkeit parallel zur Wand von Null (an der Wand) stetig zu, bis es den Wert im Volumen erreicht hat:

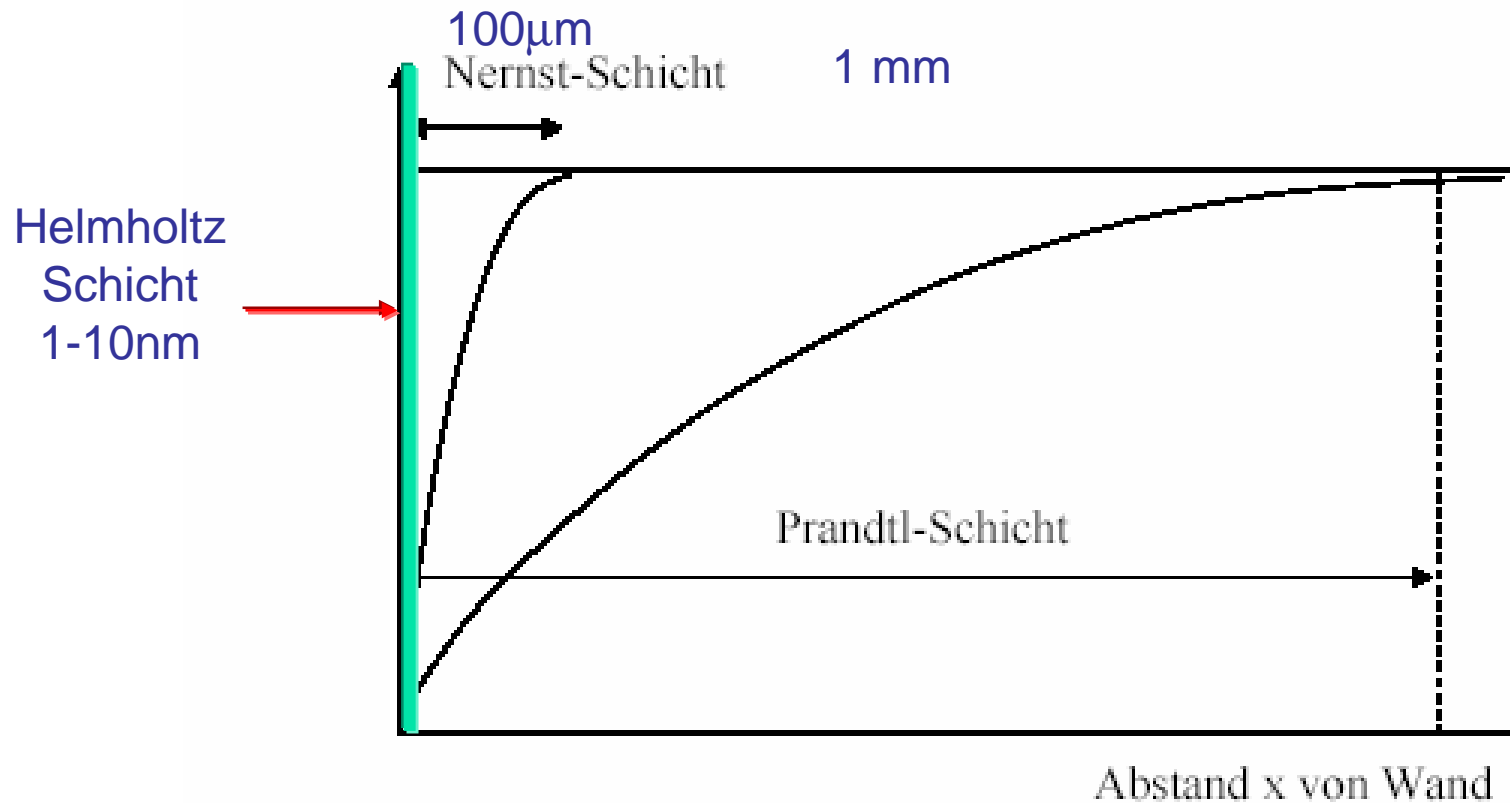
Diffusionsgleichung mit Konvektion in der x-Richtung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_y(x) \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad \text{igkeit!!}$$



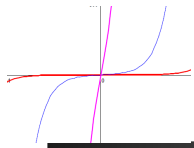
Konvektion + Diffusion- Potentiostatisch

Welche Bedingungen herrschen an der Grenzfläche?



$$\frac{\delta_N}{\delta_{Pr}} = \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \quad \nu_{\text{Wasser}} = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}, D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

→ Nernst-Schicht etwa um Faktor 10 kleiner!



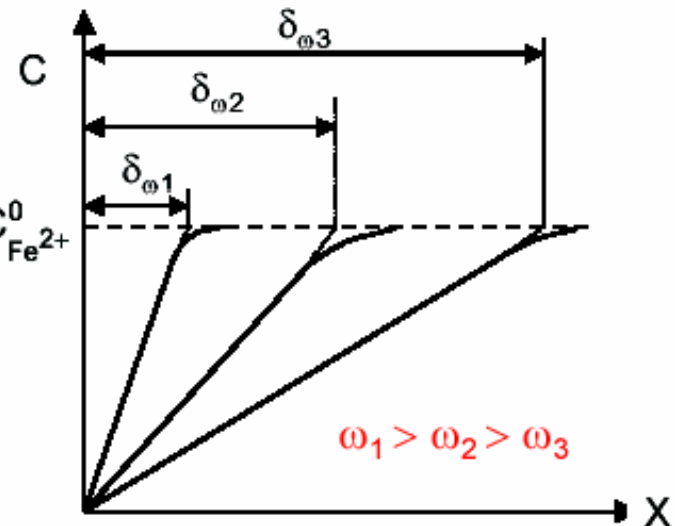
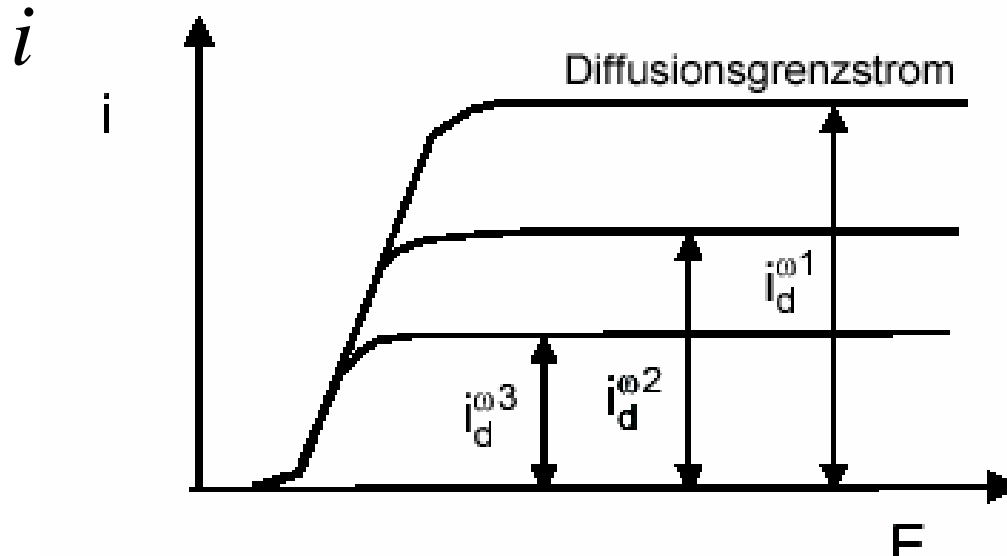
Konvektion + Diffusion- Potentiostatisch

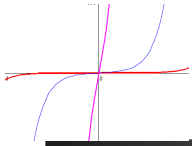
Wie dick ist die Schicht d ?

Strömungsprofil lässt sich exakt berechnen (Levich) \longrightarrow Zugeordnete Dicke δ

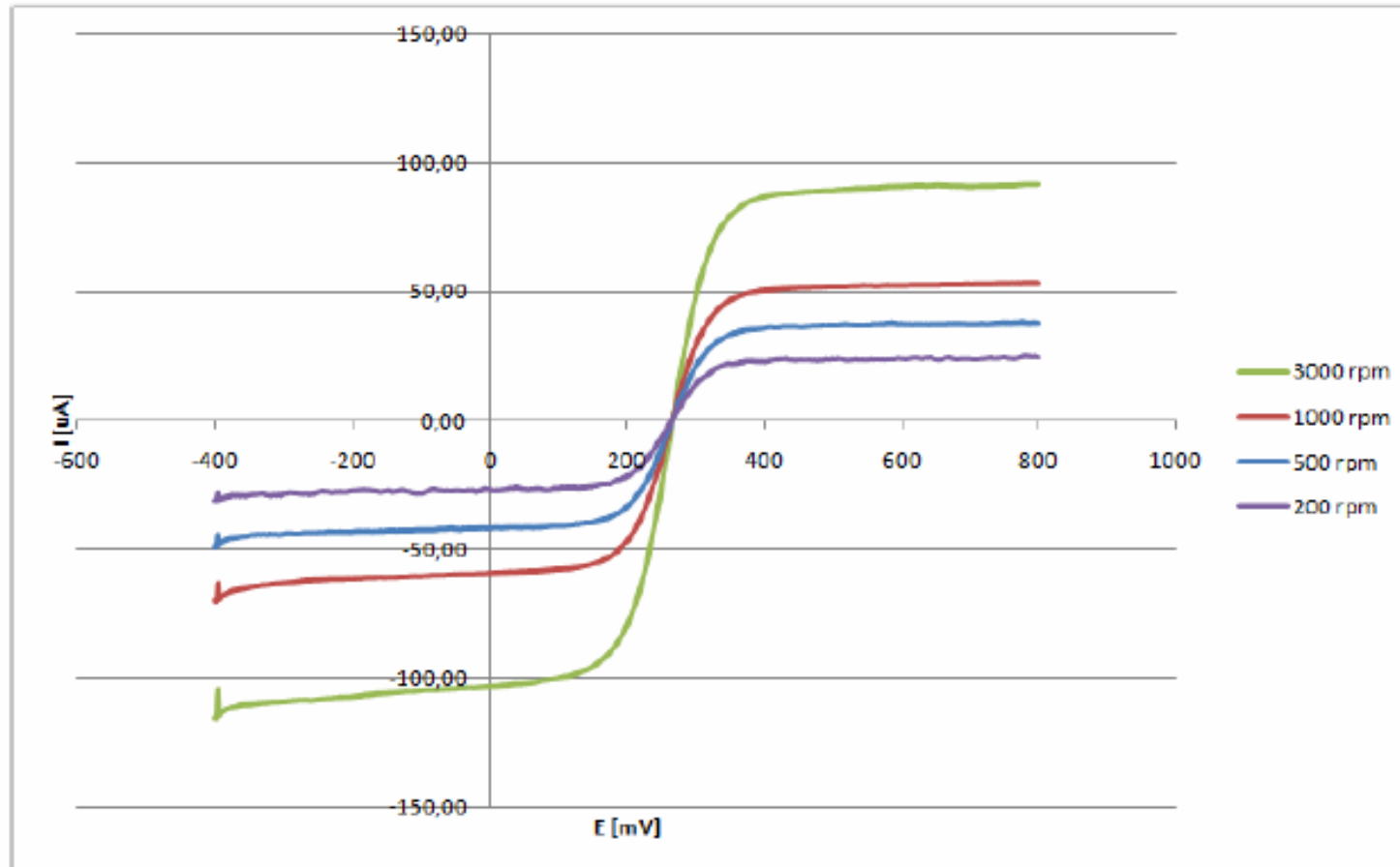
$$\delta = \frac{1,61 D^{1/3} v^{1/6}}{\omega^{1/2}}$$

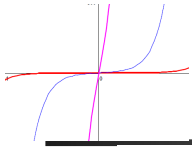
v: kir
D: Dif
 ω : $R(C_{Fe^{2+}}^0)$



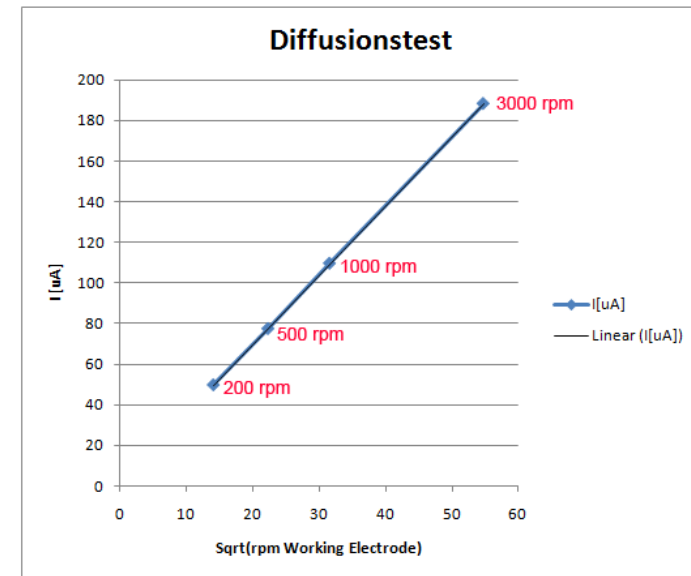
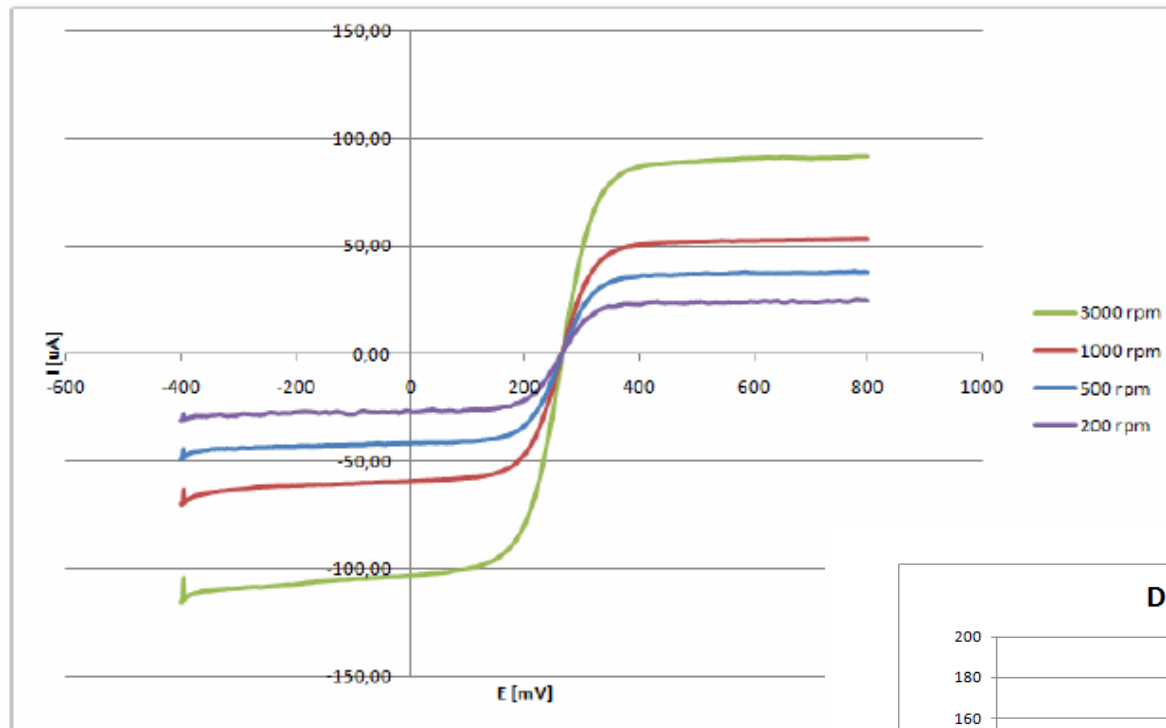


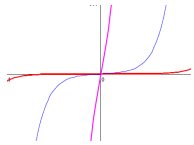
Diffusionskontrolle stationär $\delta = \text{konstant}$





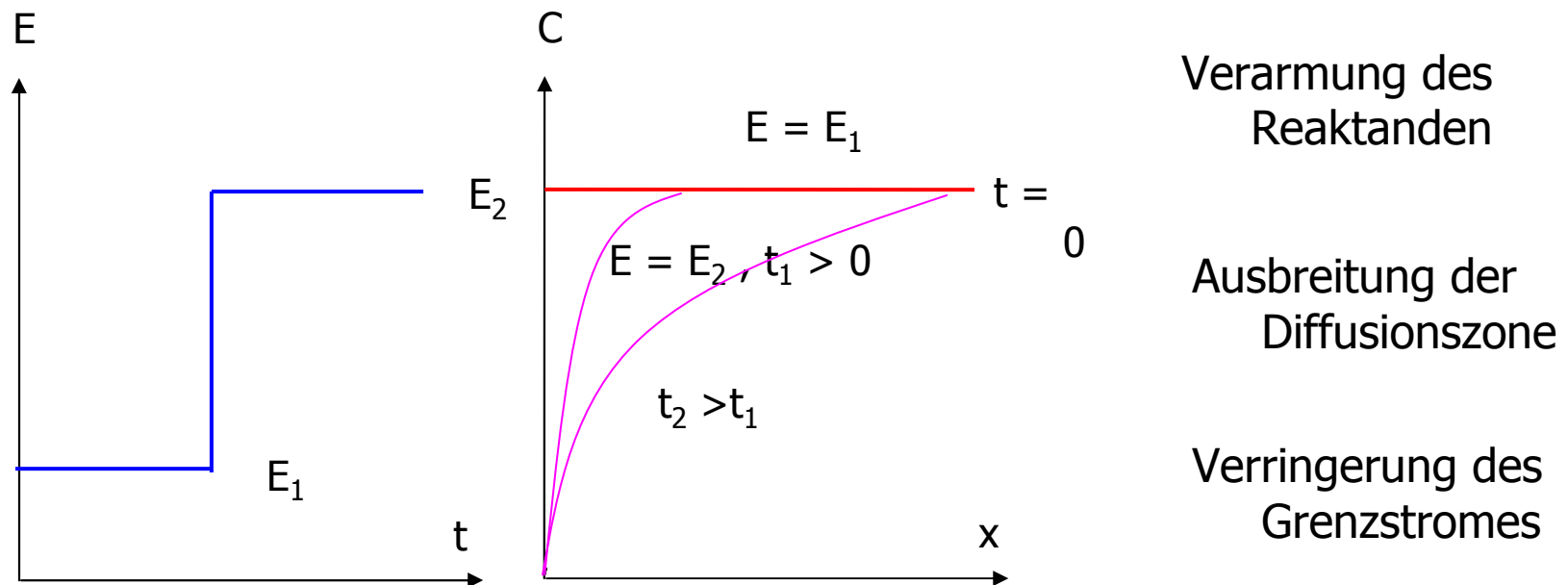
Diffusionskontrolle stationär $\delta = \text{konstant}$

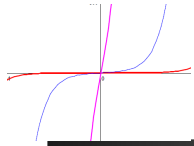




Potentialsprung

Grundprinzip: Sprung von einem Potential, bei der eine Reaktion praktisch nicht abläuft, zu einem Potential, bei dem sie sehr schnell abläuft:





Potentiodynamik

$$\delta = f(t)$$

Grenzbedingungen: $c(x, 0) = c_0$

$$c(x, t) = c_0$$

$$c(0, t) = 0 \quad (c); t > 0$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}(x, t)$$

Voraussetzung: $t = 0$; homogene Lösung

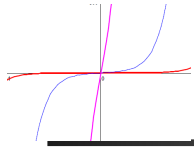
unendliche Ausdehnung



Lösung:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - \bar{c}}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$\delta = \sqrt{\pi Dt}$$



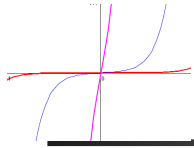
Potentiodynamik

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - \bar{c}}{\sqrt{\pi Dt}} \longrightarrow \frac{I_{diff}}{nF} = D \frac{c_0 - \bar{c}}{\sqrt{\pi Dt}} = \sqrt{D} \frac{c_0 - \bar{c}}{\sqrt{\pi t}}$$

Dadurch verarmt der Reaktand an der Oberfläche, die Konzentration sinkt sehr schnell auf (fast) Null (bei einer irreversiblen Reaktion).

$$\frac{I_{grenz}}{nF} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} = \sqrt{D} \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

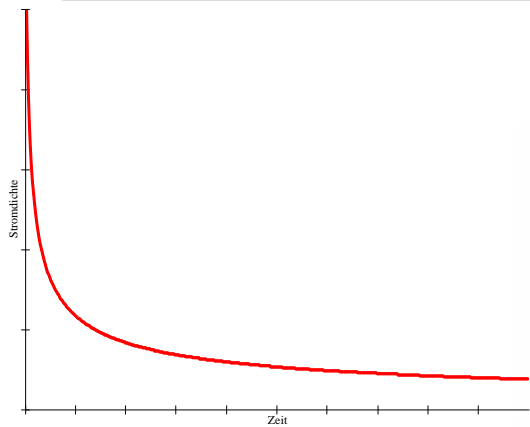
Durch Diffusion wird Substanz aus dem Volumen nachgeliefert, dadurch breitet sich die Verarmungszone immer weiter aus. Folge: der Diffusionsstrom zur Oberfläche hin nimmt ab
→ die gemessene Stromdichte nimmt auch ab!



Potentiodynamik

$$I_{\text{grenz}} = nF \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} = nF \sqrt{D} \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

Cottrell Gleichung

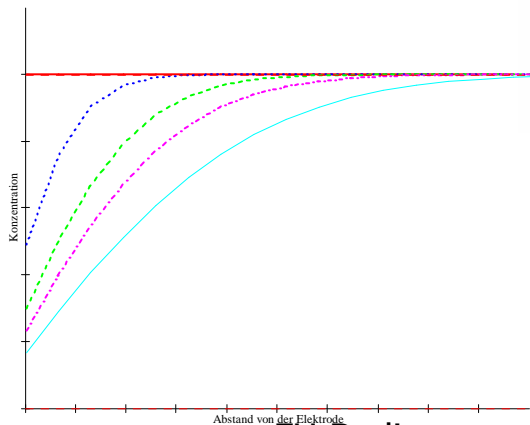


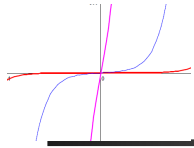
→ Linearität der Auftragung i gegen $1/\sqrt{t}$

→ Bestimmung des Diffusionskoeffizienten möglich

→ die effektive Dicke der Diffusionsschicht wächst mit der

Quadratwurzel der Zeit: $d(t) = \sqrt{\pi Dt}$





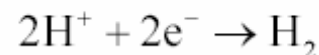
Polarographie

Elektrodenmaterial: Quecksilber

Warum Quecksilber?

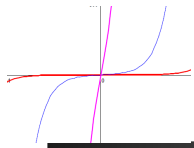
- Flüssiges Metall: jeder Tropfen hat eine neue reine Oberfläche, jede Verunreinigung wird entfernt
- Relativ edel
- Tropfendurchmesser ca. 1 mm → sehr kleine Ströme → Zusammensetzung der Lösung ändert sich nicht merklich
- Die Wasserzersetzung ist an Quecksilber sehr stark gehemmt:

D.h.: Austauschstromdichte der Reaktion



am Quecksilber: $i_0 = 10^{-12} \text{ A/cm}^2$!

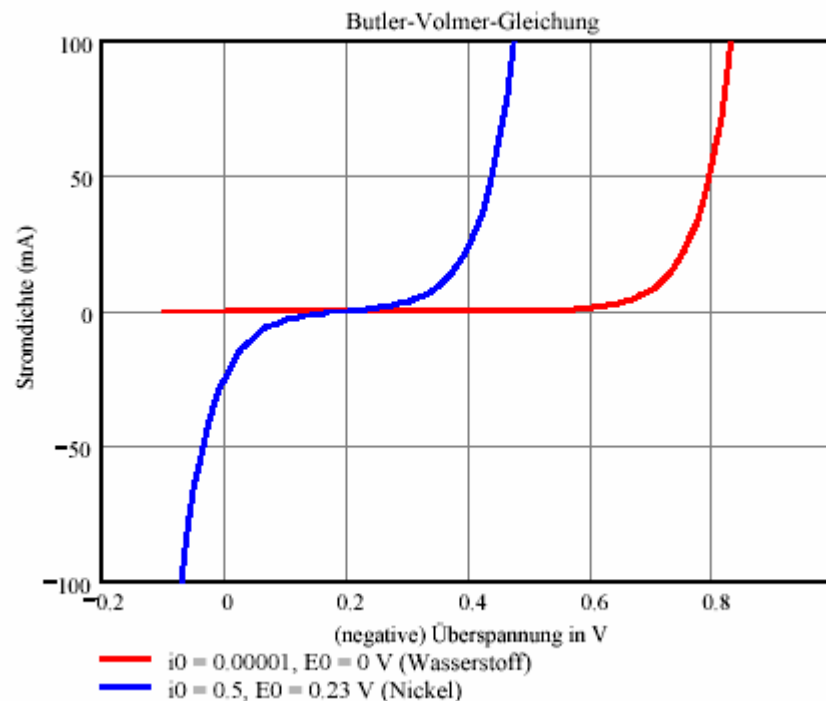
zum Vergleich am Platin: $i_0 = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$



Polarographie

Exkurs:

- Aus thermodynamischer Sicht sind alle Metallabscheidungsreaktionen, deren Standardpotential negativer als das der Wasserzerersetzung ist, nicht möglich.
- Aus kinetischer Sicht sind solche Reaktionen möglich, entscheidend sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten



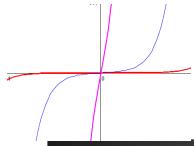
Vergleich H^+ und Ni^{2+} Abscheidung an Hg (schematische Darstellung!):

Stromdichte bei -400 mV Elektrodenspannung (gegen NHE):

Wasserzerersetzung: 0.024 mA (Überspannung: -400 mV)

Nickelabscheidung: 24 mA (Überspannung: -170 mV, wenn Gleichgewichtspotential $Ni^{2+}/Ni = -230$ mV)

Die H^+/H_2 -Hemmung an Hg ist so groß, dass man selbst Kalium ($E_{00} = -2.9$ V!) abscheiden kann (als Amalgam)!



Polarographie

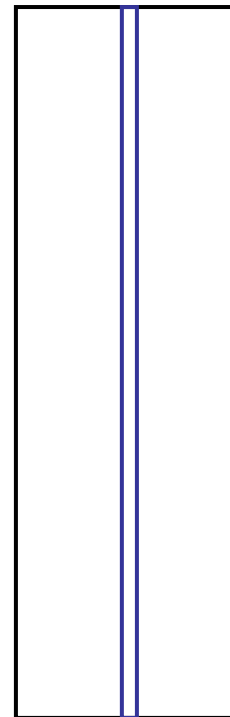
Quecksilberelektrode

Volumen: $V = (4/3) \pi r^2$

Stationärer Tropfen: der Strom sinkt

Cottrell Verhalten:

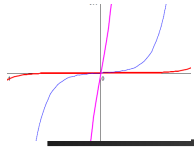
$$I_{\text{Grenz}} = nF \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t}} = nF \sqrt{D} \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t}}$$



Nobelpreis

1922

Heyrovsky



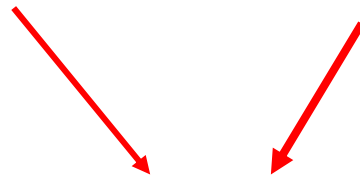
Polarographie

Tropfende Quecksilberelektrode

Volumen: $V = (4/3) \pi r^3$

Tropfende Tropfelektrode:

Fläche : $A = 4 \pi r^2 = f(t)$



$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi\zeta}}$$



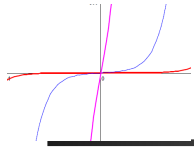
$$r = \sqrt[3]{\frac{3v t}{4\pi\zeta}}$$

$$m = v t$$

v: Ausflussgeschwindigkeit

Zeitabhängigkeit der Tropfenoberfläche:

$$A = 0.85(vt)^{2/3}$$



Polarographie

Tropfende Quecksilberelektrode

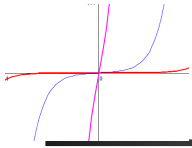
Zeitabhängigkeit der Tropfenoberfläche: $A = 0.85(vt)^{2/3}$



$$I_{\text{grenz}} = nF \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} = nF \sqrt{D} \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad \text{Stromdichte}$$

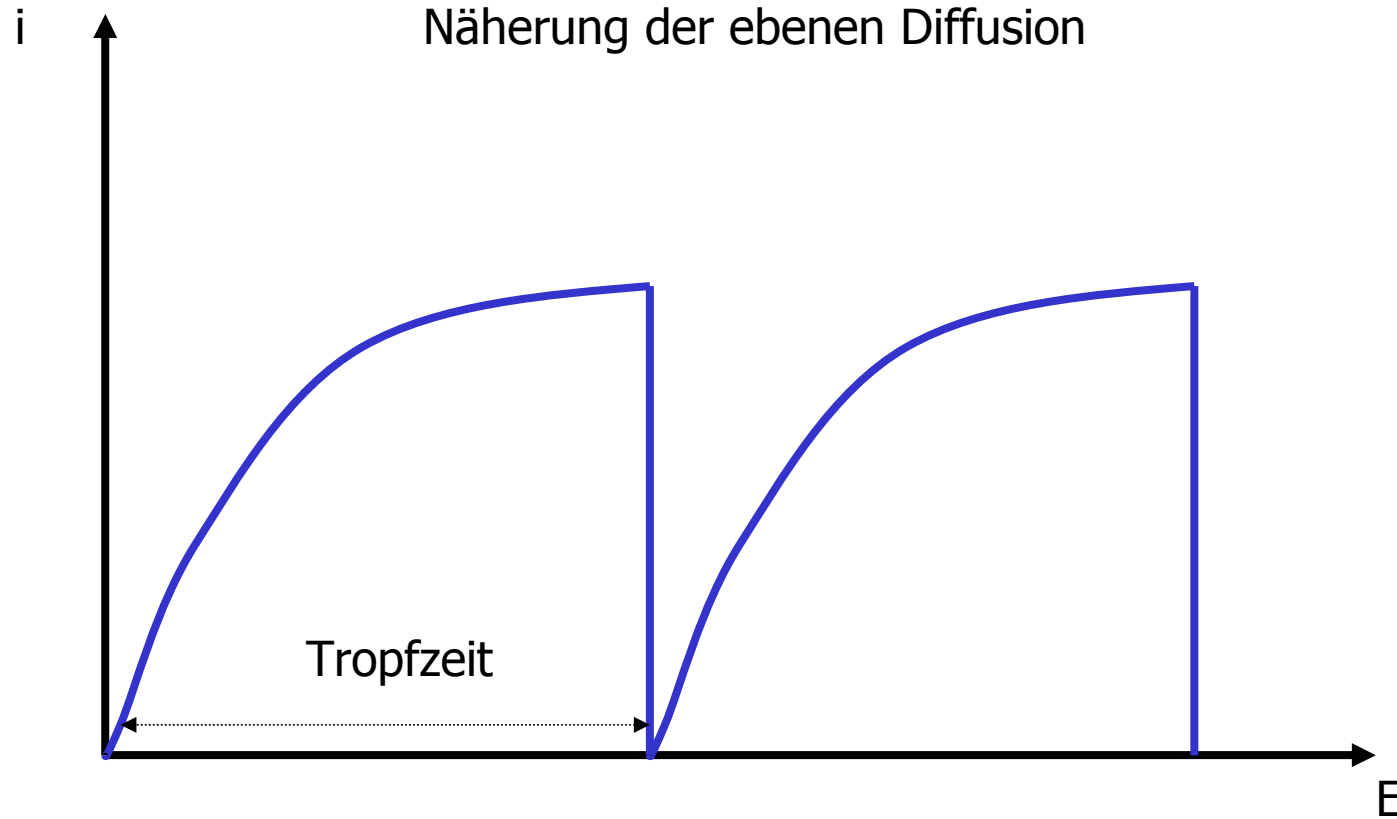
$$i_{\text{grenz}} = AnF \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} = AnF \sqrt{D} \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad \text{Strom}$$

$$i_{\text{grenz}} \sim t^{2/3} t^{-1/2} \sim t^{1/6} \quad \text{Momentanstrom}$$



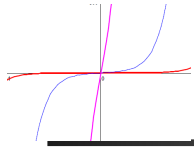
Polarographie

Diffusionsschichtdicke \ll Tropfendurchmesser
Näherung der ebenen Diffusion



Ilkovich Gleichung

$$i_{\text{grenz}} \sim t^{2/3} t^{-1/2} \sim t^{1/6} \longrightarrow i_{\text{grenz}} = 0,132nF\sqrt{Dv}^{2/3} t^{1/6} c$$



Polarographie

Stationäre Bedingungen

Keine Konvektion

Konstantes Potential

$$i_{\text{grenz}} \sim t^{-1/2}$$

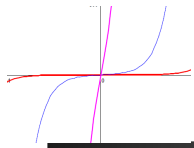
Tropfelektrode

$$i_{\text{grenz}} \sim t^{1/6}$$

Stationäre Bedingungen

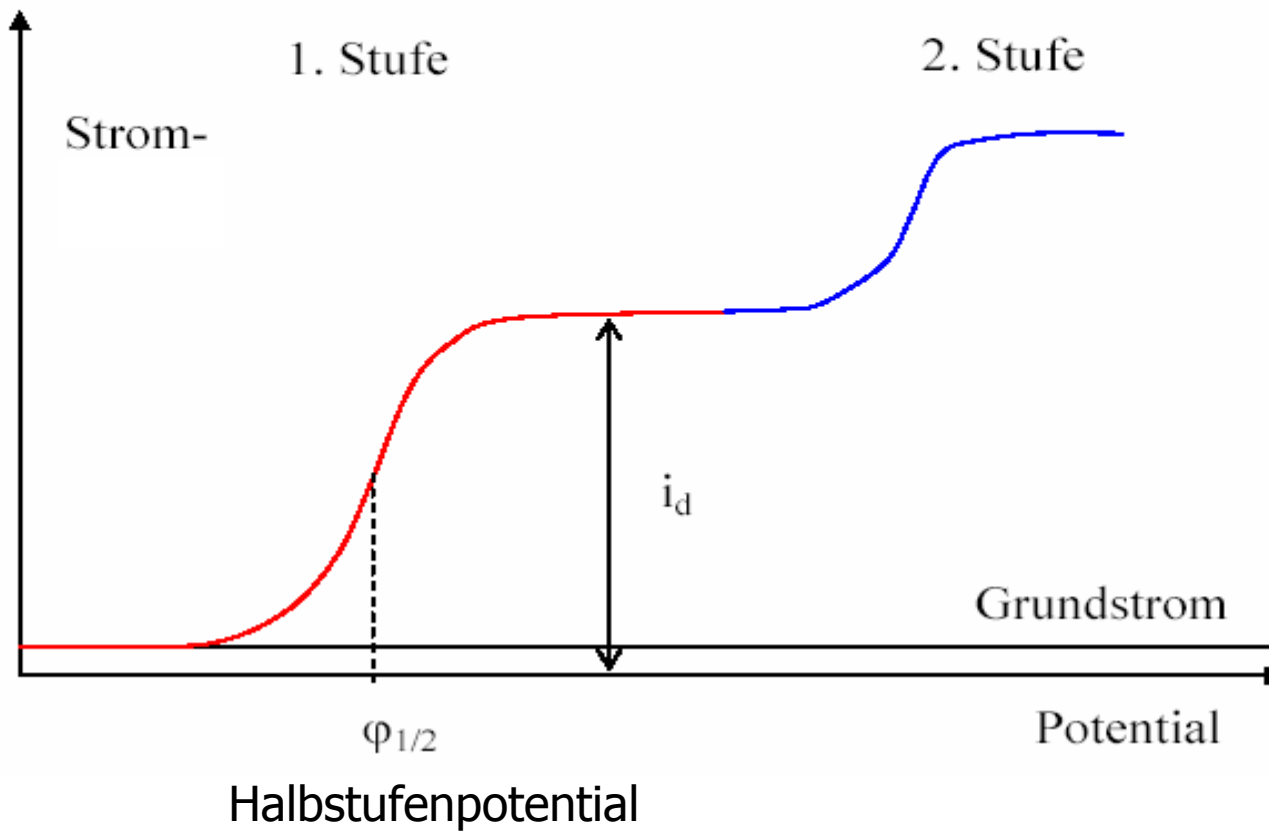
mit Konvektion

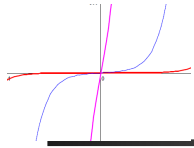
$$i_{\text{grenz}} = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/3}\omega^{1/2}C^0_a$$



Polarographie

Typischer Verlauf einer polarographischen Stufe:

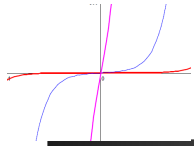




Polarographie

Empfindlichkeit der einfachen Gleichstrompolarographie:
 10^{-5} mol/l (Nachweis von ca. 10^{-6} g möglich, bei 1 ml Lösung,
Molmasse 100 g/mol)

Auflösungsvermögen: kleinste Potentialdifferenz, bei der
zwei Stufen voneinander unterschieden werden können.



Polarographie

Halbstufenpotential: $\varphi_{1/2} = \varphi_{00}$ Standardpotential (bei reversibler Redox-Reaktion)

Abweichungen bei: nicht-reversiblen Reaktionen, Amalgambildungen, stark unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten (Korrekturfaktoren nach Tabellenwerken)

Diffusionsgrenzstrom: i_d – proportional zur Volumenkonzentration des zu reduzierenden Stoffes

Grundstrom: kapazitiver Strom der Doppelschichtaufladung, begrenzt die Messempfindlichkeit!