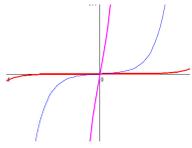


Elektrochemische Kinetik



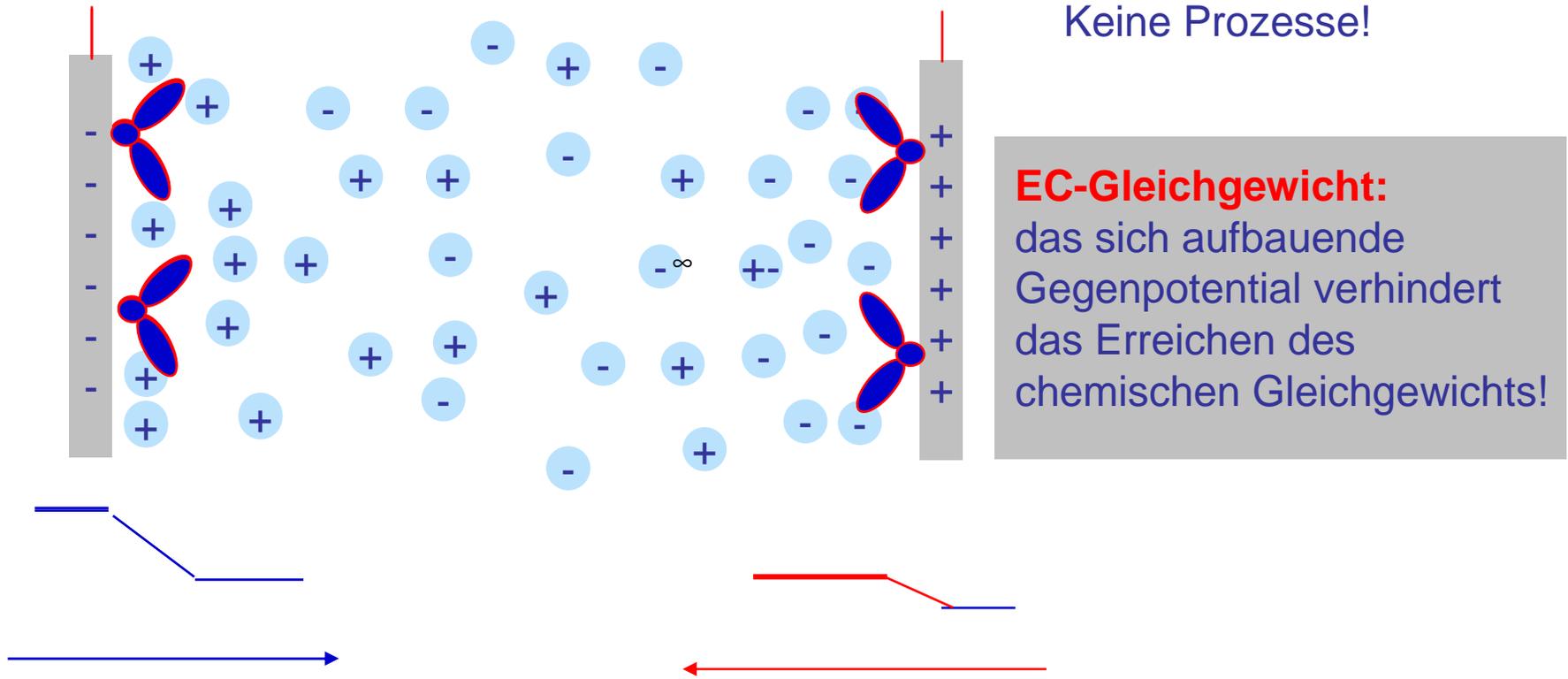
Elektrochemische Kinetik

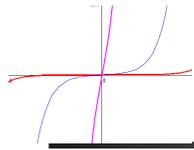
Was war: Die *Nernst-Gleichung* beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht:
Ruhespannung, Leerlaufspannung, OCP → **kein** Stromfluss **kein** Nettoumsatz

Jede Phase ist im EC-Gleichgewicht !

Kein elektrischer Kontakt

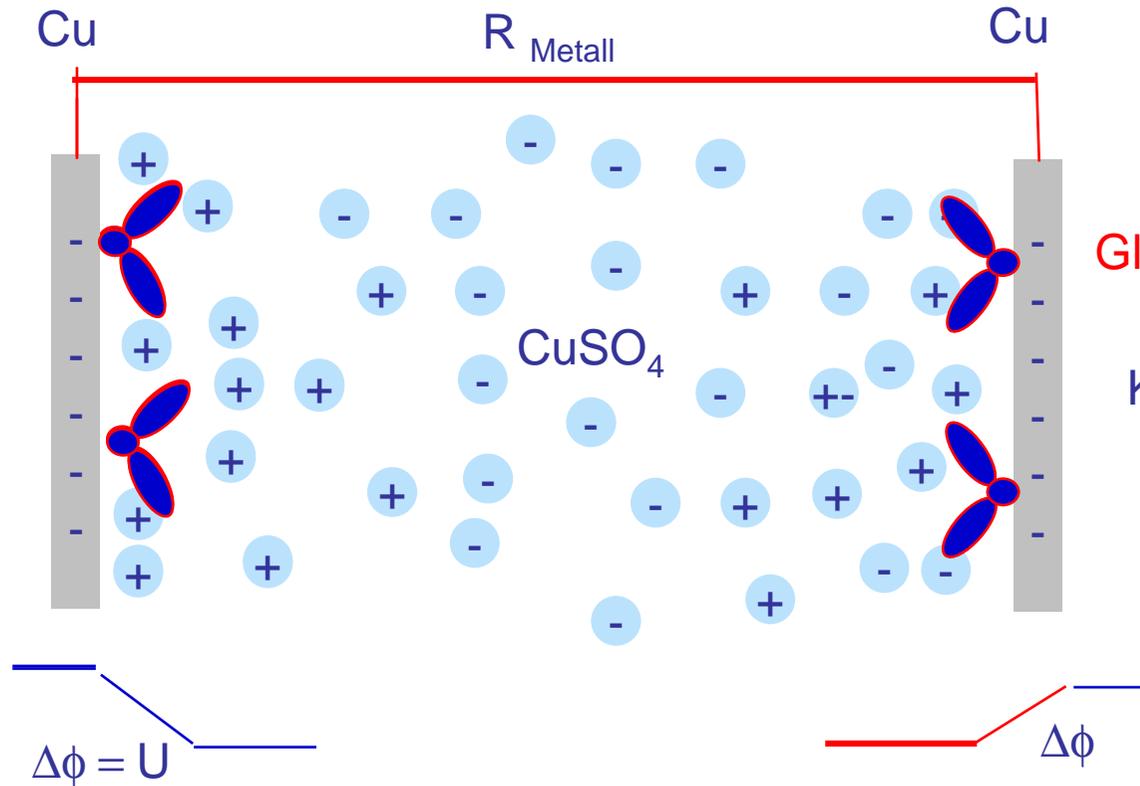
Keine Prozesse!





Gleiche Elektrodenmetalle

Herstellen eines elektrischen Kontaktes: keine Reaktion!

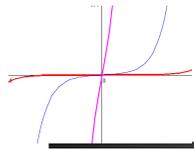


I = 0
Zelle ist im chem.
Gleichgewicht und ec GGW

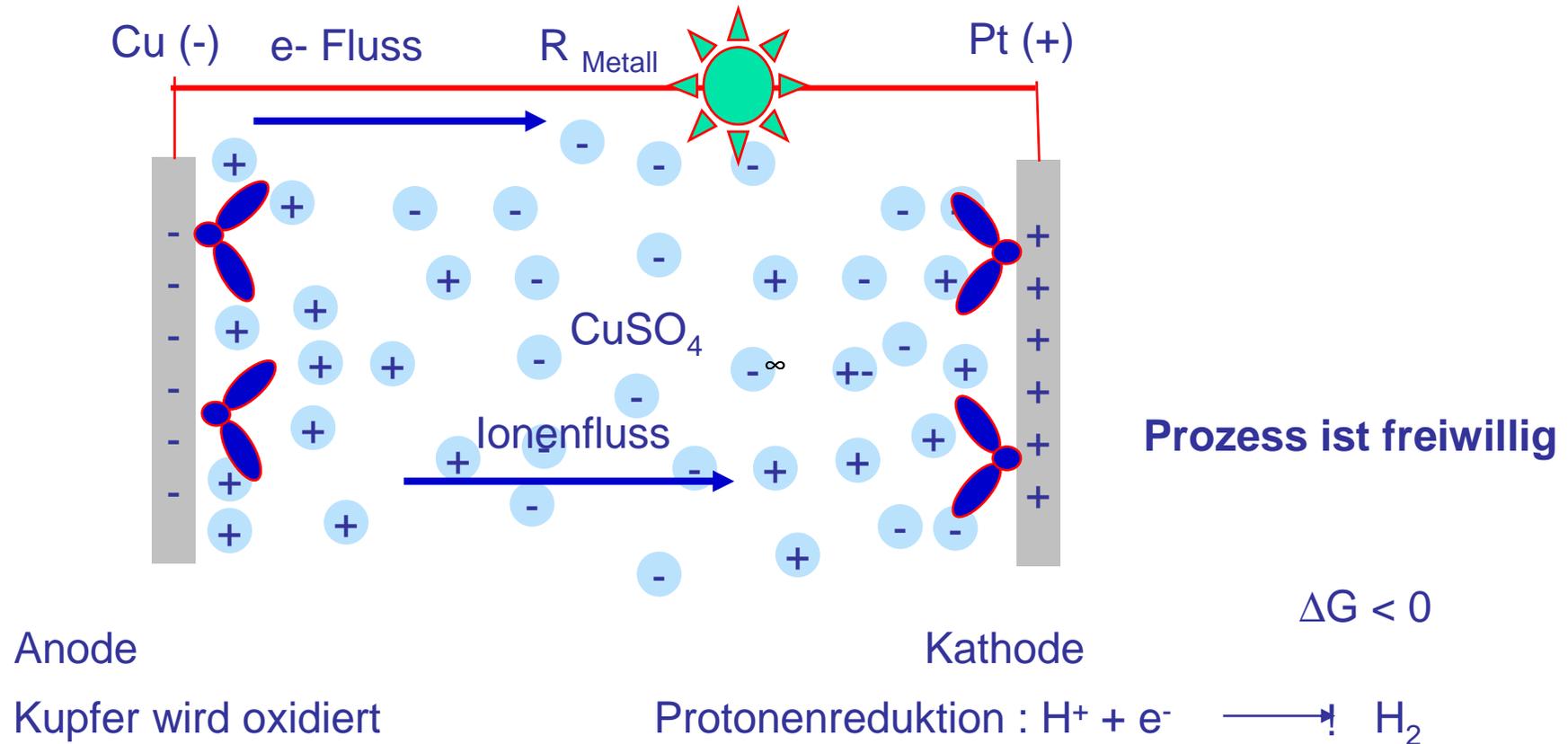
Keine Potentialdifferenz
zwischen
den Elektroden

$$\Delta G = 0$$

Es gibt keinerlei
energetische
Veränderungen bei
Elektrischem Kontakt!

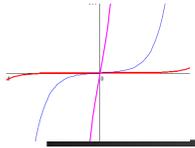


Galvanisches Element

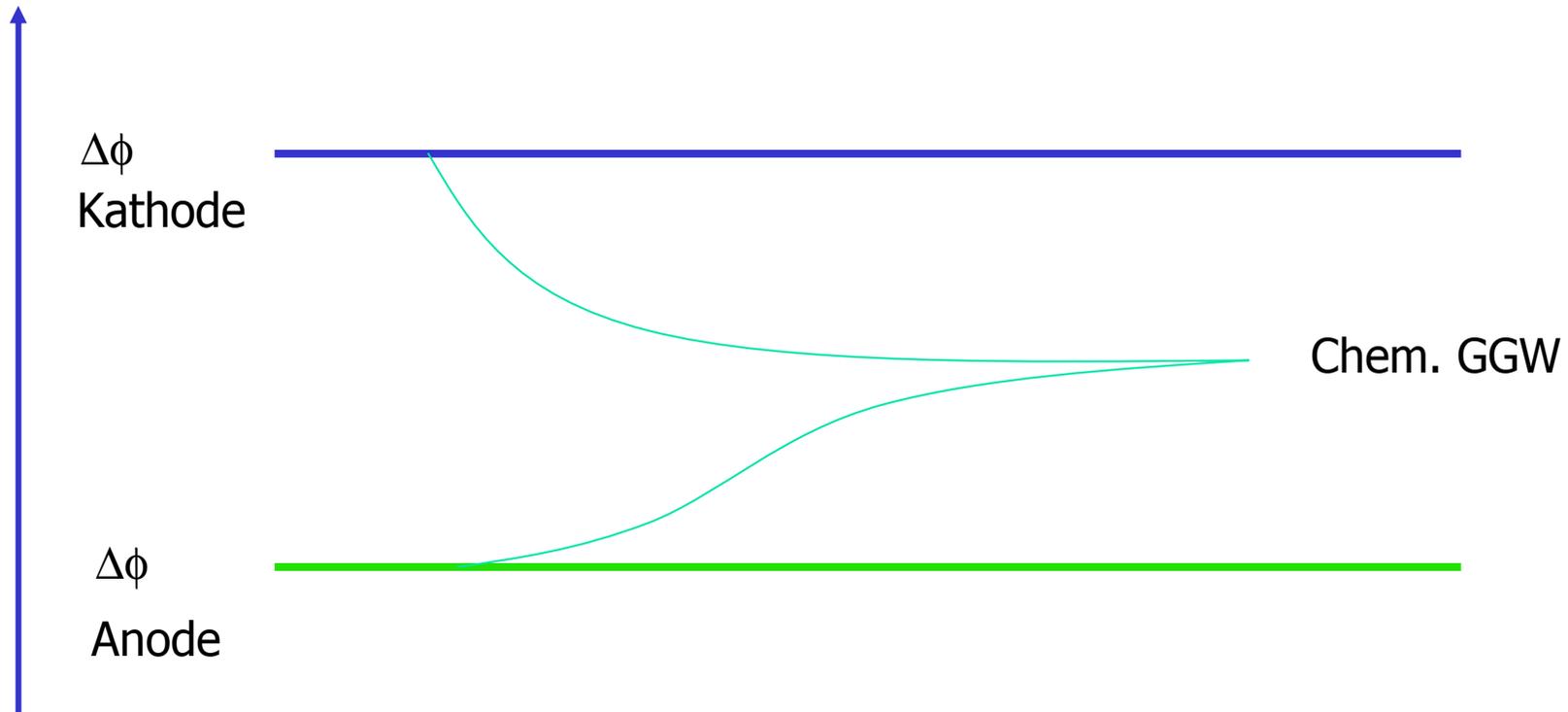


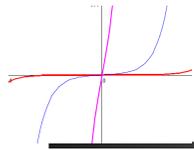
Umwandlung von chemischer in elektrische Energie!





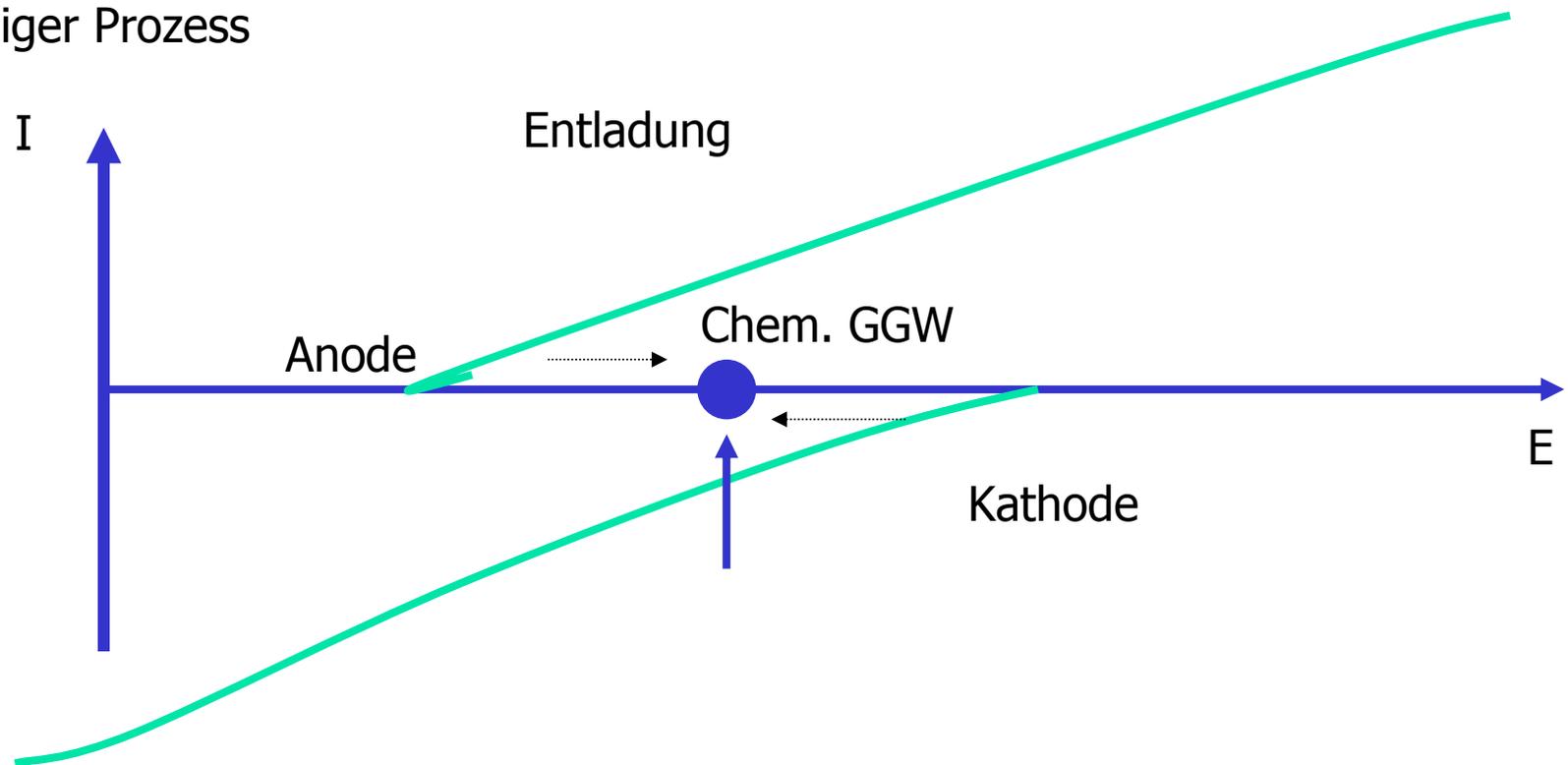
Elektrochemische Kinetik

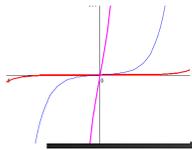




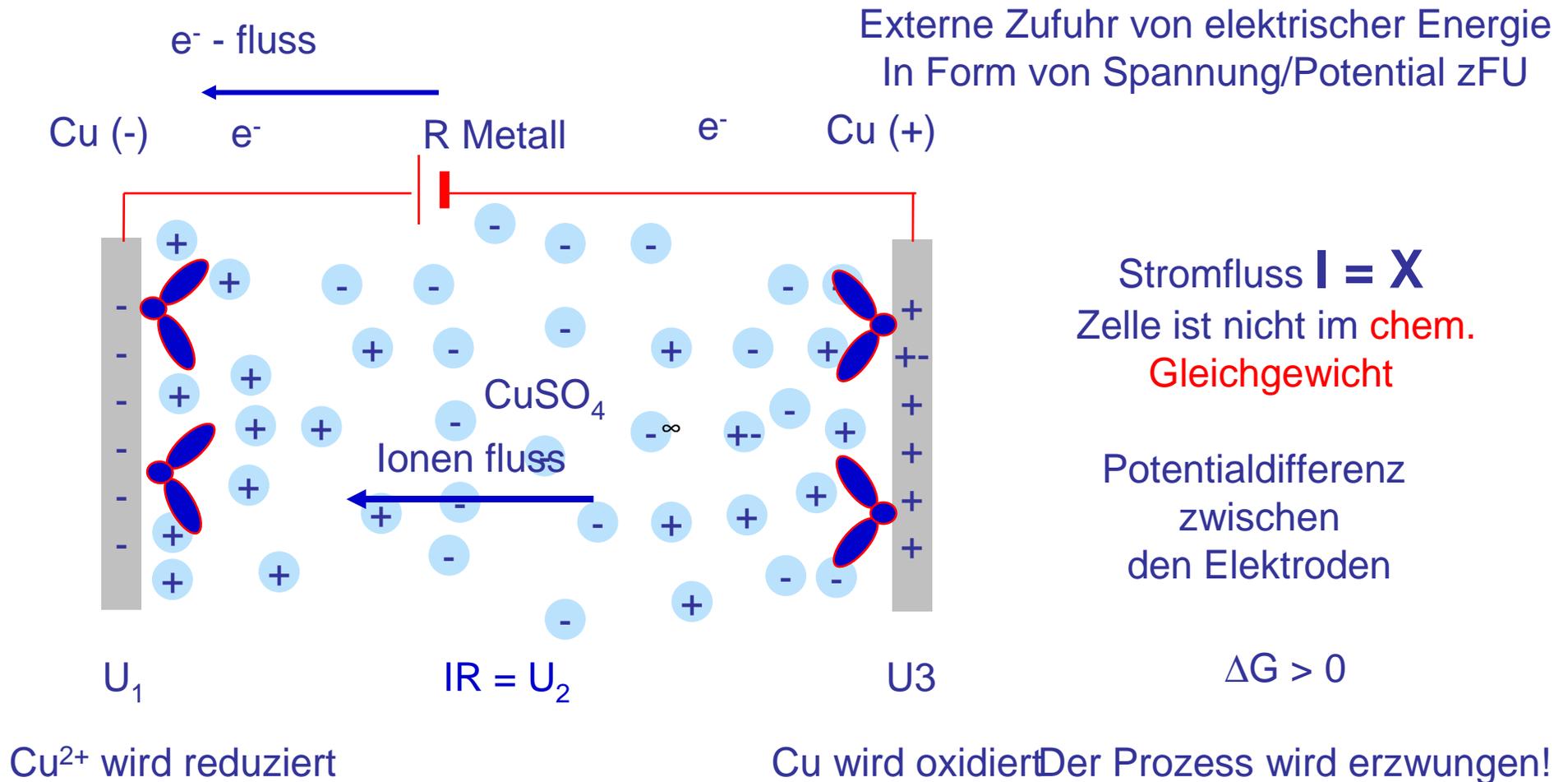
Elektrochemische Kinetik

Freiwilliger Prozess





Elektrolysezelle



Umwandlung von elektrischer in chemische in Energie!

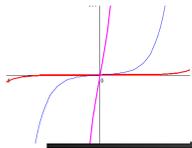
EC GGW
FU Berlin



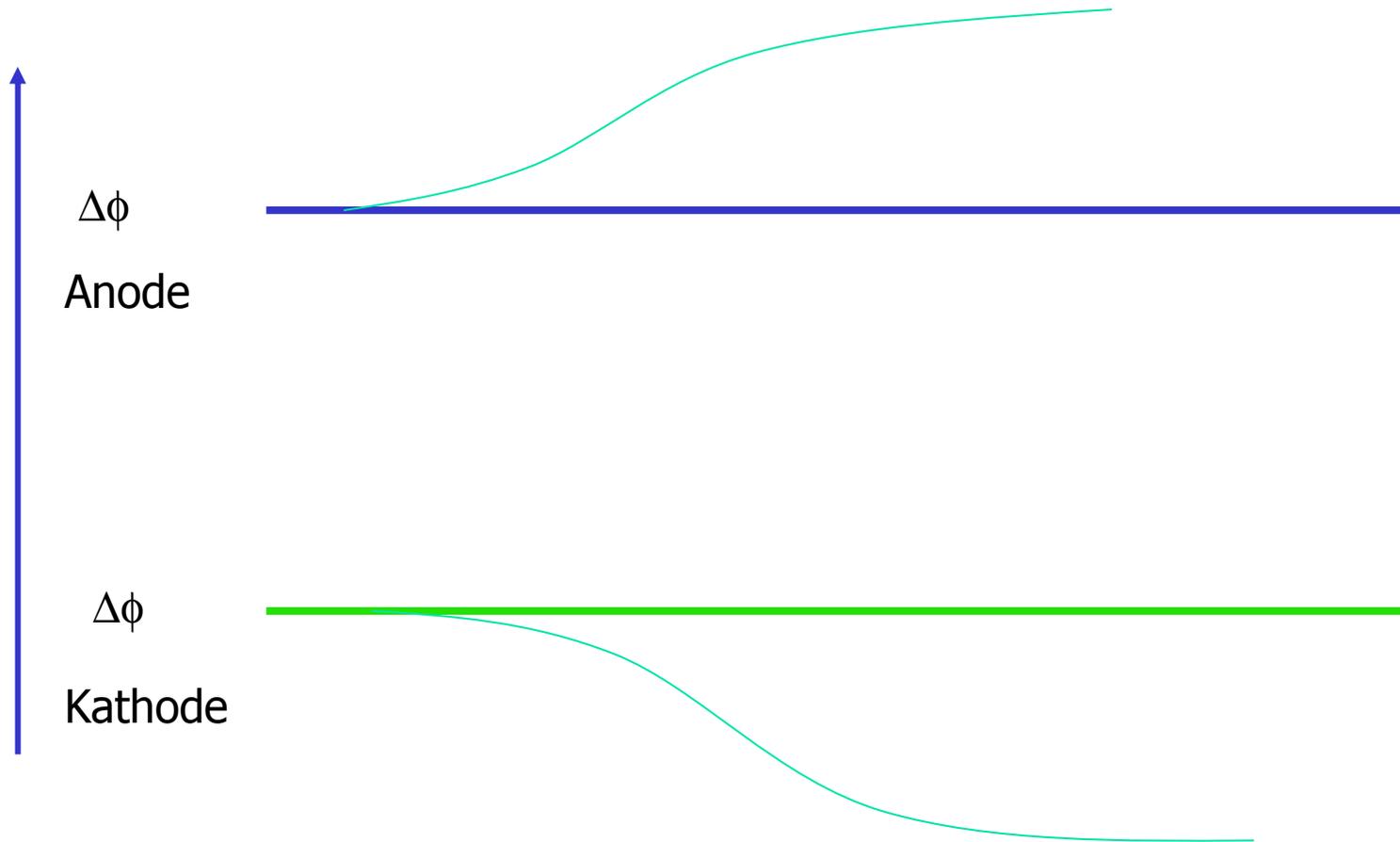
Entfernung vom GGW

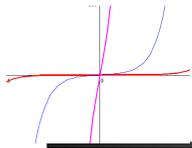
Constanze Donner / Ludwig Pohlmann

2010

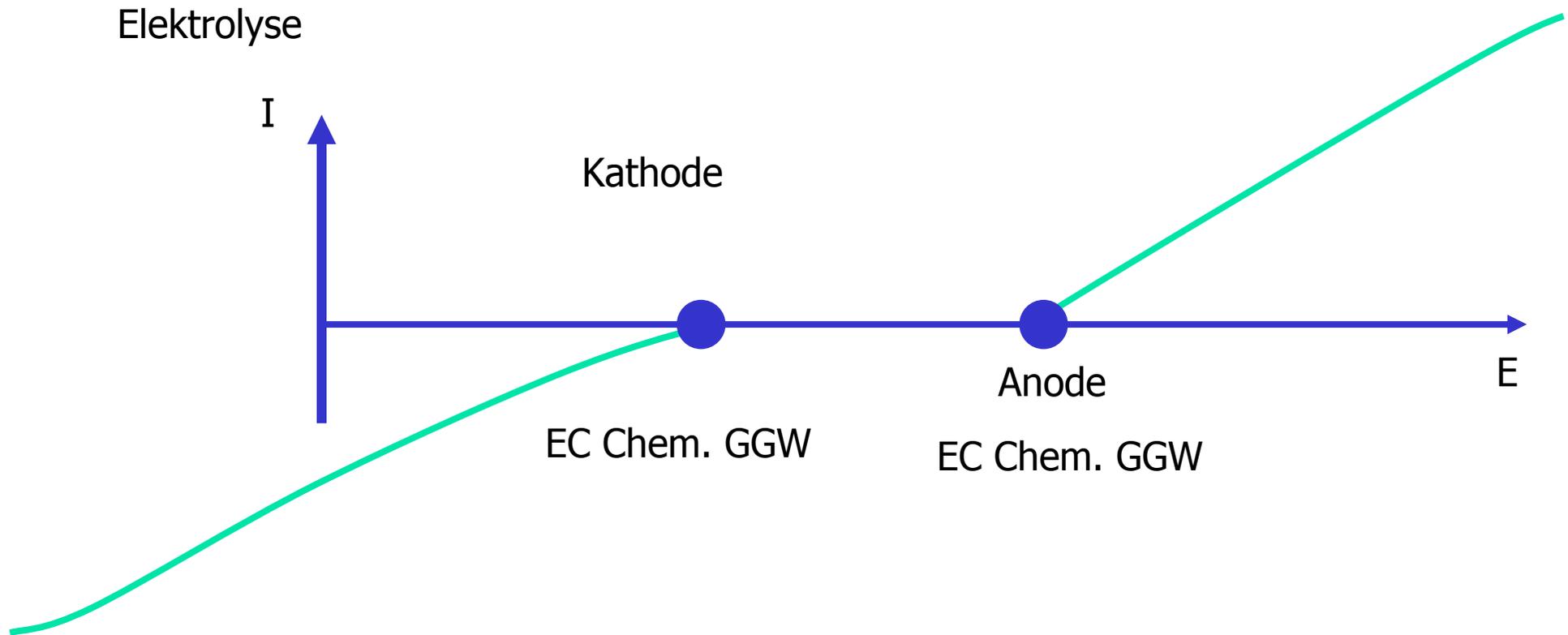


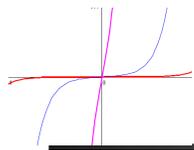
Elektrochemische Kinetik





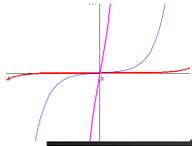
Elektrochemische Kinetik





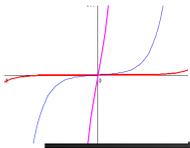
Zusammenfassung

Gleichgewicht	Erzwungene Prozesse	Freiwillige Prozesse
Keine energetische Änderung $\Delta G = 0$	Elektrische Energie Chemische Energie $\Delta G > 0$	Chemische Energie Elektrische Energie $\Delta G < 0$
Stromfluss = 0	Stromfluss Anode zu Kathode	Stromfluss Anode zu Kathode
	Anode (+) Kathode (-)	Kathode (+) Anode (-)
	Elektrolyse Galvanische Reinigung	Korrosion Stromlos Batterie



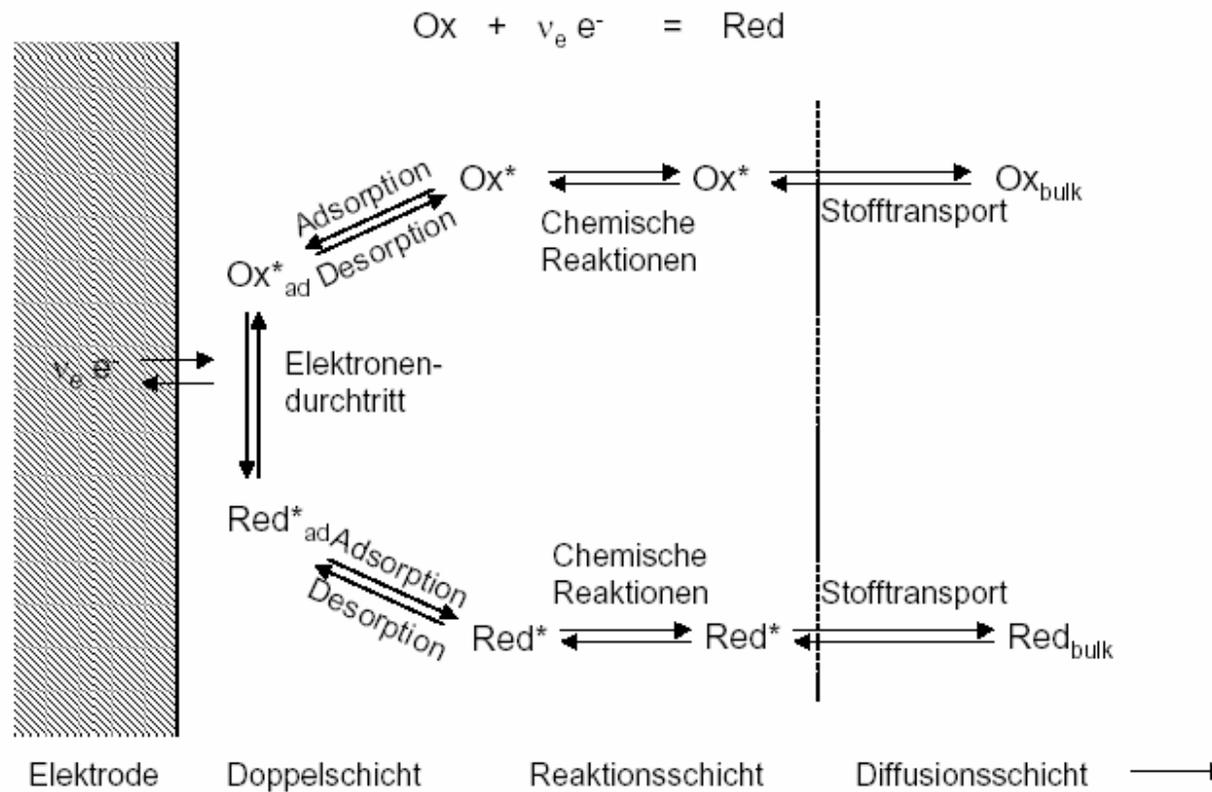
Elektrochemische Kinetik

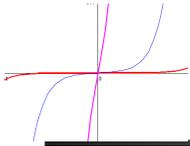
Wodurch wird die Strom- Spannungsbeziehung bestimmt?



Überspannung

Elektrodenkinetische Hemmungen





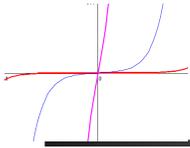
Begrifflichkeit: Über-Spannung

Definition 1: Überspannung = Maß der Abweichung vom Gleichgewicht
(thermodynamische Kraft)

$\eta = E - E_0$ angelegte Spannung – Nernst-Potential
Ursache der Bewegung

i - Stromfluss Reaktion auf die Auslenkung vom
Gleichgewicht (thermodynamischer Fluss)
Wirkung

$i = i(\eta)$ Was bestimmt diese Beziehung?



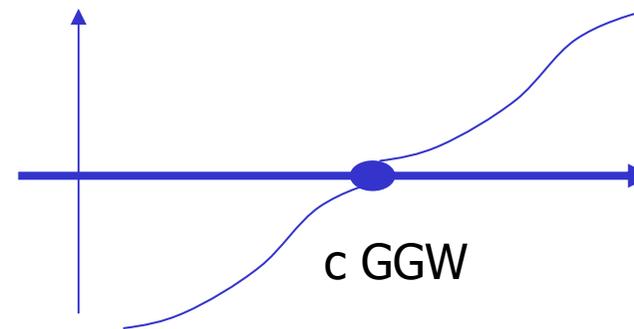
Überspannung

Definition 2: Überspannung = Maß für die Hemmung des Stromflusses

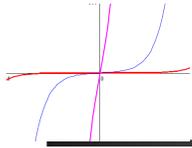
Antwort auf die Frage :

Welche „Überspannung“ muss angelegt werden, damit eine vorgegebene Stromdichte i_0 erreicht wird?

$$I_1 = \frac{U_1}{R_1} \quad I_2 = \frac{U_2}{R_2} \quad I_n = \frac{U_n}{R_n}$$



- d.h. bei jeder dieser „Überspannungen“ wird ein anderer Teilprozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt oder auch
- Der größte (elektrische) **Widerstand** eines der elektrochemischen Teilprozesse ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt



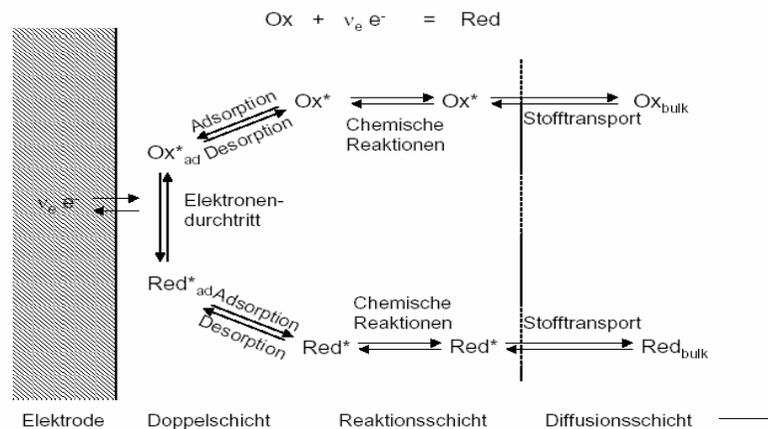
Überspannung

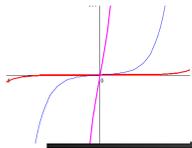


Besser und logischer: der elektrische Widerstand (Systemeigenschaft) als Maß für die Hemmung des jeweiligen Teilschrittes:

$$\frac{\eta}{i} = R_{\text{gesamt}} = R_{\text{Durchtritt}} + R_{\text{Diffusion}} + R_{\text{.....}}$$

Elektrodenkinetische Hemmungen





Kinetik der Durchtrittsreaktion

Grundlegende Prinzipien abgeleitet aus den Faradayschen Gesetzen

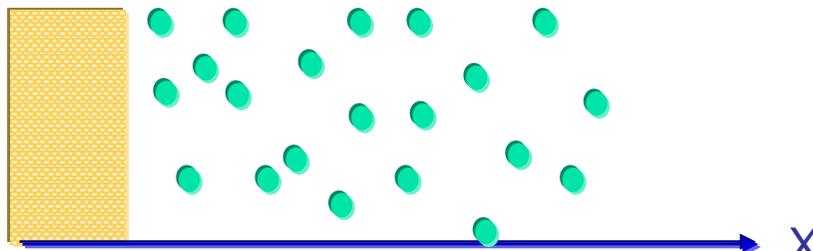
Elektrischer Stromfluss und Elektrodenreaktionen

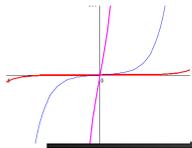
Strom ~ heterogenen Reaktionsrate
$$I = A \frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{zF \Delta n}{\Delta t}$$

Q = Ladung; n : Stoffmenge; A:Fläche

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = v \text{ heterogene Reaktionsrate } \left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \times \text{cm}^2} \right]$$

$$v = k C (t, x = 0) \quad k [\text{cm/s}]$$





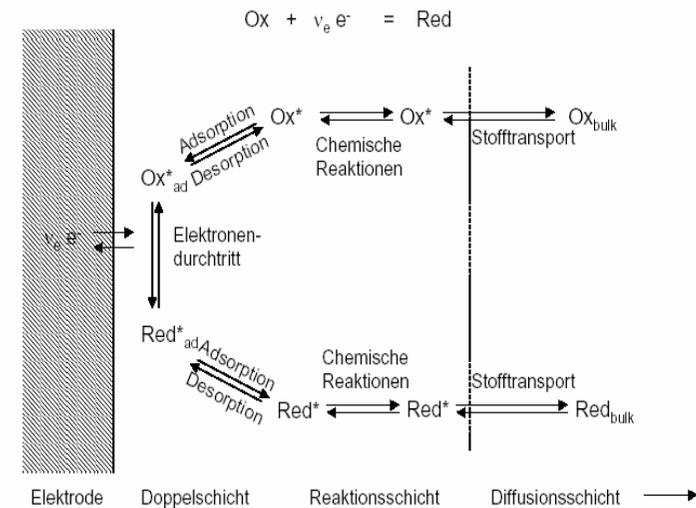
Kinetik der Durchtrittsreaktion

Fragen?

Wie schnell ist die Durchtrittsreaktion?

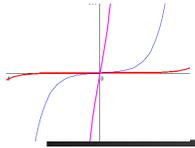
Wie hängt sie vom Elektrodenpotential ab?

Elektrodenkinetische Hemmungen



Annahmen: 1 Elektron wird übertragen, Transportprozesse (Migration, Diffusion spielen keine Rolle, **erzwungener Prozess = Elektrolyse**

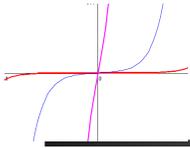




Kinetik der Durchtrittsreaktion

Analogie zwischen chemischer und elektrochemischer Kinetik

Erzwungene Reaktionen- Elektrolyse



Potential und Aktivierungsenergie

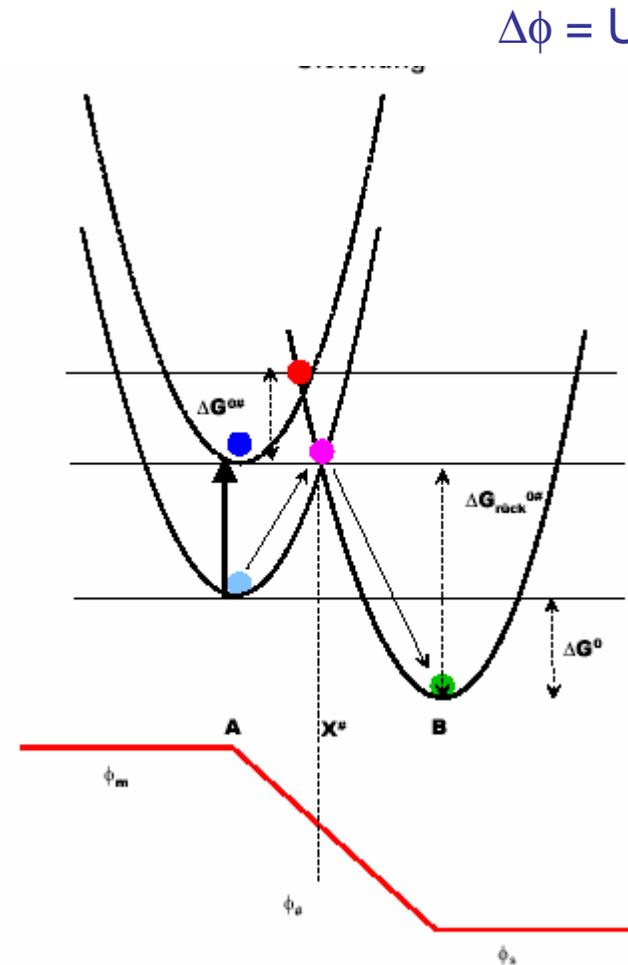
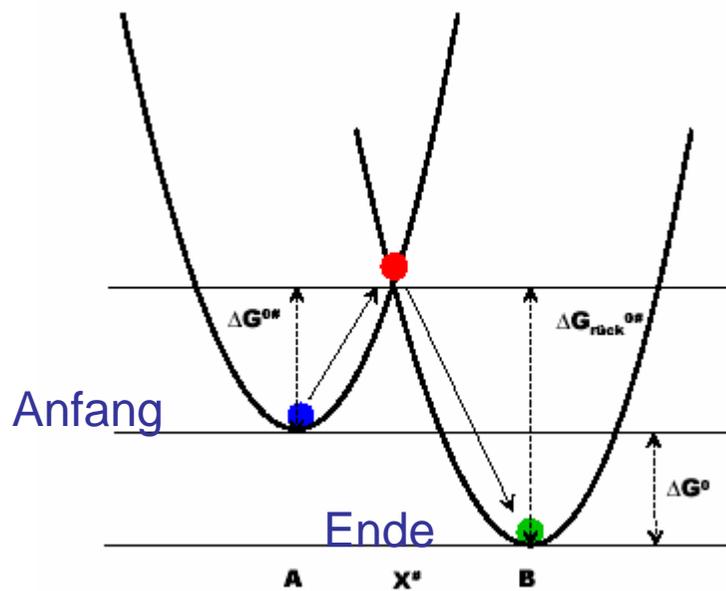
Chemische Kinetik

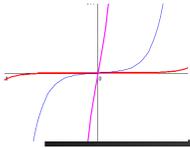
$$\overline{\Delta G}^\# = \Delta G^\# \pm \alpha F \Delta \phi$$

Elektrochemische Kinetik

Arrhenius: $k = k_0 \exp(-\Delta G^\# / RT)$

$$v = k C$$





Potential und Aktivierungsenergie

ElektroChemische Kinetik

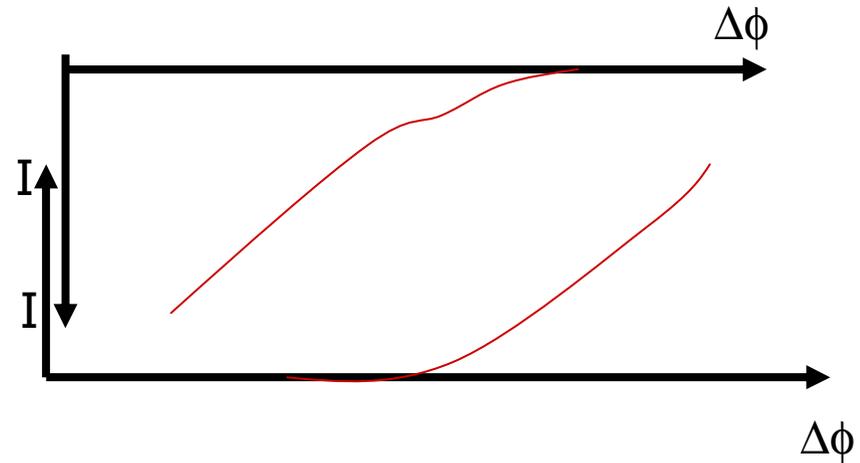
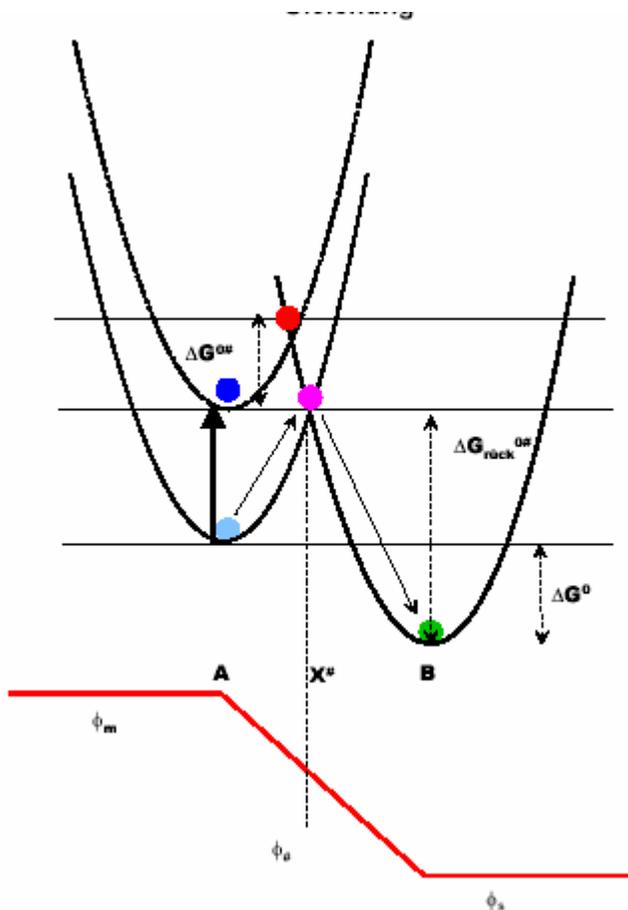
$$\overline{\Delta G}^\# = \Delta G^\# \pm \alpha F \Delta \phi$$

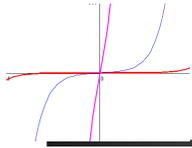
$$\Delta \phi = U = (\phi_{\text{elektrode}}) - \phi_{\text{(elektrolyt)}}$$

Positives Vorzeichen für Reduktion

Negatives Vorzeichen gilt für Oxidation
Je negativer $\Delta \phi$ um so kleiner $\overline{\Delta G}^\#$

Je positiver $\Delta \phi$ um so kleiner $\overline{\Delta G}^\#$





Potential und Aktivierungsenergie

ElektroChemische Kinetik $\overline{\Delta G}^\# = \Delta G^\# \pm \alpha F \Delta \phi$ $k = k_0 \exp(-\overline{\Delta G}^\# / RT)$

$$v = k C$$

$$\Delta \phi = (\phi_{\text{elektrode}}) - \phi_{\text{(elektrolyt)}}$$

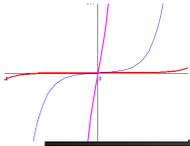
Oxidation (Hin) $i = AzFv = AzF C_A k_0 \exp(-\Delta G^\#_{\text{Hin}} / RT) \exp(\alpha F \Delta \phi)$

Reduktion (Rück) $i = AzFv = Az F C_B k_0 \exp(-\Delta G^\#_{\text{Rück}} / RT) \exp(-(1-\alpha)F\Delta\phi)$

Die Aktivierungsenergie ist eine **lineare** Funktion der Potentialdifferenz!

Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Strom hängen **exponentiell** von der Potentialdifferenz ab!

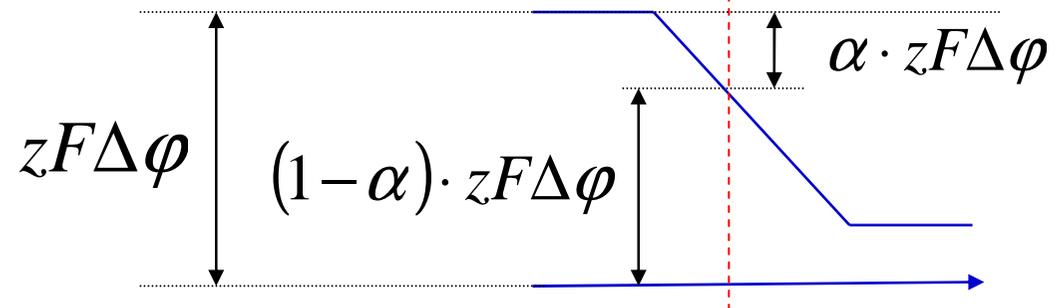
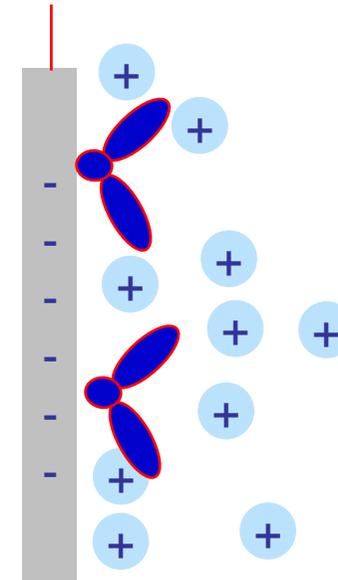




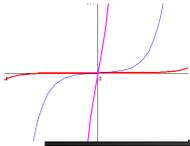
Bedeutung von α

Struktur der Phasengrenze

Ort in der Doppelschicht, an der der aktivierte Komplex gebildet wird oder auch
Anteil des gesamten Potentialabfalles, der zur Bildung des aktivierten Komplexes benötigt wird

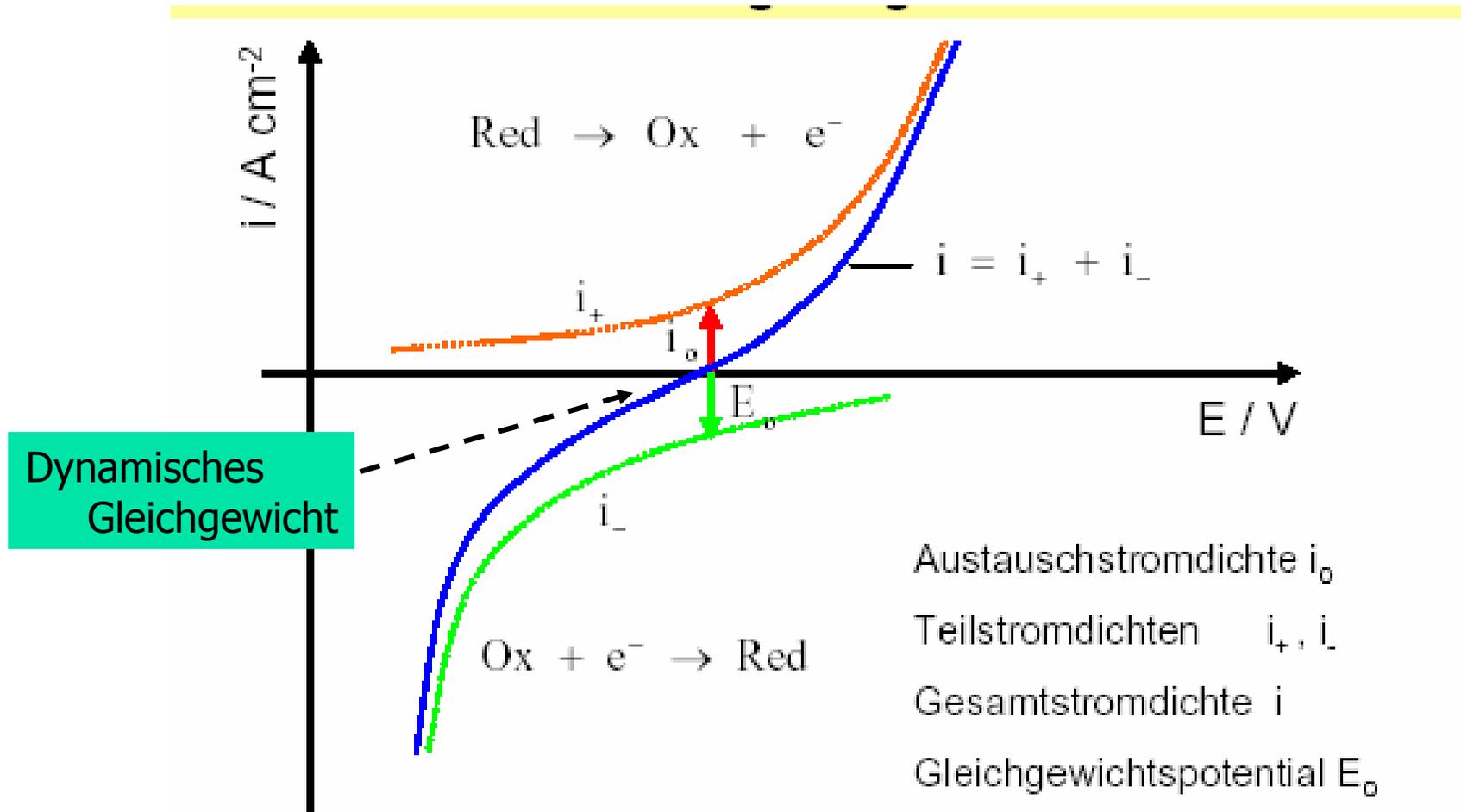


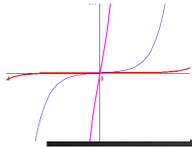
α ist der „Transferkoeffizient“



Strom-Spannungs-Gleichung

Der gemessene **Gesamtstrom** ergibt sich aus der **Summe** der Einzelströme!!





Strom-Spannungs-Gleichung

Summe der beiden Teilströme (vorzeichenbehaftet!) →

$$i = F \left[k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \phi}{RT}\right) C_A - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \Delta \phi}{RT}\right) C_B \right]$$

$\Delta \phi$ - Galvani-
potential

Butler-Volmer-Gleichung (kinetische Schreibweise)

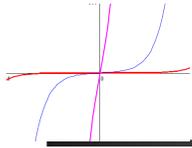
hierbei:

C_A, C_B – Konzentrationen an der Grenzfläche $x = 0!!!$

$$k_f^0 = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Hin}^{0\#}}{RT}\right)$$

$$k_b^0 = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Rück}^{0\#}}{RT}\right)$$

chemischer Anteil der
Geschwindigkeitskonstanten



Butler Volmer Gleichung

2. Das Gleichgewicht:

liegt vor, wenn kein Netto-Strom mehr fließt:

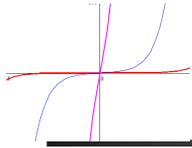
$$k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \varphi}{RT}\right) C_A = k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta \varphi}{RT}\right) C_B \rightarrow$$

$$\ln(k_f^0) + \left(\frac{\alpha n F \Delta \varphi}{RT}\right) + \ln(C_A) = \ln(k_b^0) + \left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta \varphi}{RT}\right) + \ln(C_B)$$

$C_A = C_A^0, C_B = C_B^0$ - Konzentrationen im Volumen, $x \rightarrow \infty$

→ Nernst-Gleichung für das Gleichgewichts-Potential:

$$\Delta \varphi_0 = \Delta \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_B^0}{C_A^0}\right) \text{ mit } \Delta \varphi_{00} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_b^0}{k_f^0}\right) !!$$



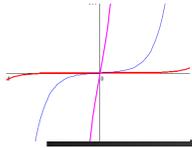
Butler – Volmer- Gleichung

$$i = F \left[k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \varphi}{RT}\right) C_A - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \Delta \varphi}{RT}\right) C_B \right] \quad \Delta \varphi - \text{Galvani- potential}$$

$\eta = \Delta \varphi - \Delta \varphi_0$ - an das System angelegte Überspannung

$$\rightarrow \Delta \varphi = \Delta \varphi_0 + \eta$$

$$i = nF \left[k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \varphi_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) C_A - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta \varphi_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) C_B \right]$$



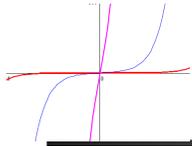
Butler – Volmer- Gleichung

$$i = nF \left[\begin{array}{l} k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha nF \Delta \phi_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF \eta}{RT}\right) C_A \\ - k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) nF \Delta \phi_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) nF \eta}{RT}\right) C_B \end{array} \right]$$

Austauschstromdichte: $C_A = C_A^0, C_B = C_B^0$

$$i_0 = nF k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha nF \Delta \phi_0}{RT}\right) C_A^0 = nF k_b^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) nF \Delta \phi_0}{RT}\right) C_B^0$$

Austauschstromdichte: Maß für die Reversibilität des Prozesses,
für die heterogene Reaktionsgeschwindigkeit
- enthält den chemischen Anteil der Aktivierung!

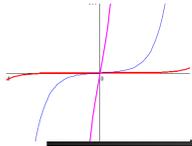


Butler – Volmer- Gleichung

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

keine Limitierung
durch Transport!

i_0 ist dabei die so genannte *Austauschstromdichte*: Maß für die Intensität des Ladungsdurchsatzes, für die heterogene Reaktionsgeschwindigkeit (dynamisches Gleichgewicht!)

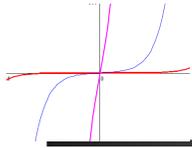


Butler – Volmer- Gleichung

Allgemeiner: wenn die Transportprozesse auch eine Rolle spielen, d.h. $C_A \neq C_A^0, C_B \neq C_B^0$, dann ist die resultierende Butler-Volmer-Gleichung etwas komplizierter:

$$i = i_0 \left[\frac{C_A}{C_A^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_B}{C_B^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

entscheidend sind immer die Konzentrationen an der Grenzfläche!



Butler-Volmer-Gleichung

Vergleich thermisch und elektrochemisch aktivierter Reaktionen:

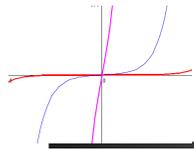
Thermisch: 80 KJ / mol, $\Delta T = 100 \text{ K} \rightarrow 1.6 \cdot 10^4$ Steigerung

$$k_b^0 = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Rück}^{0\#}}{RT}\right)$$



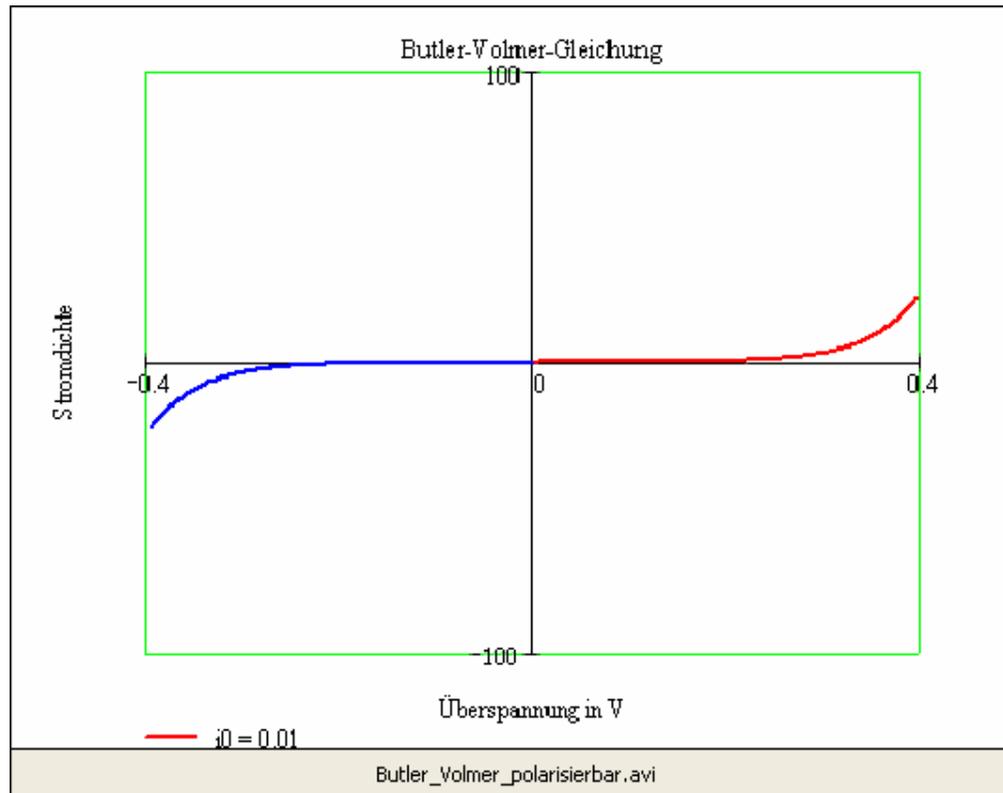
elektrochemisch: $\Delta\phi = 1 \text{ V} \rightarrow 4.5 \cdot 10^8$ Steigerung

$$\exp\left(\frac{\alpha F \Delta\phi}{RT}\right)$$



Grenzfälle- Bedeutung der Austauschstromdichte

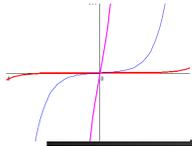
kleine Austauschstromdichte \rightarrow hoher Durchtrittswiderstand



$$U = I \cdot R$$

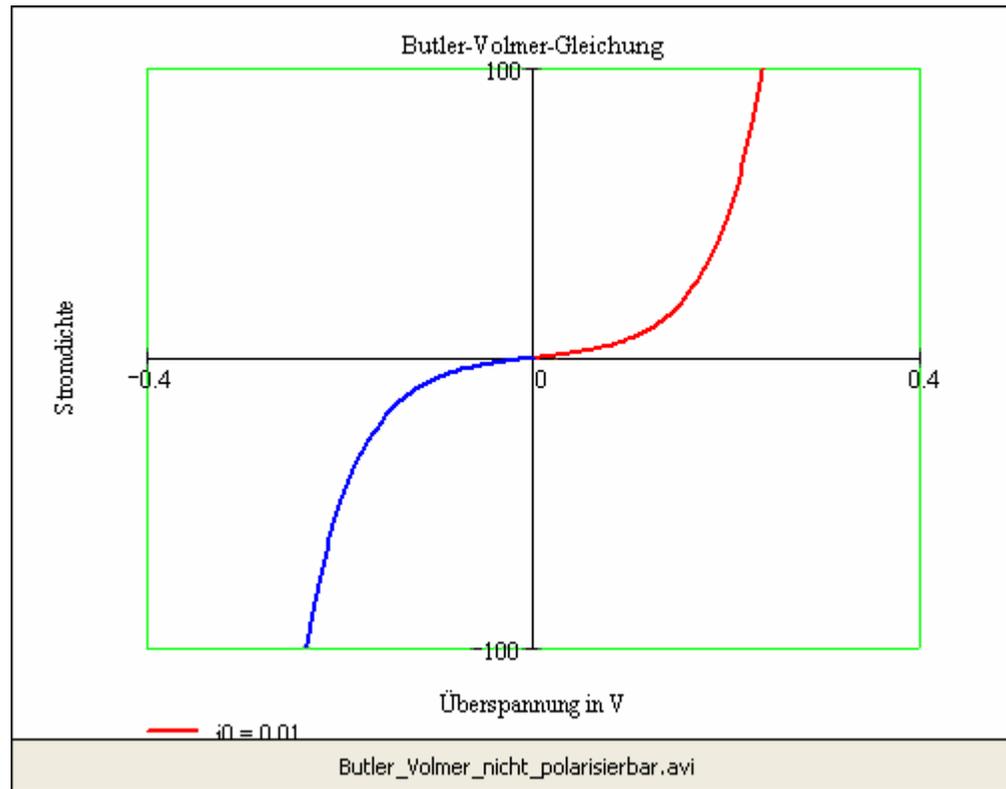
polarisierbare
Elektrode

\rightarrow hohe Spannungsdifferenzen („Polarisation“) in der Doppelschicht



Polarisierbarkeit

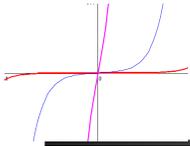
große Austauschstromdichte \rightarrow kleiner Durchtrittswiderstand



$$U = I \cdot R$$

nicht
polarisierbare
Elektrode

\rightarrow in der Doppelschicht können sich keine Spannungsdifferenzen aufbauen!



Beispiel: Polarographie

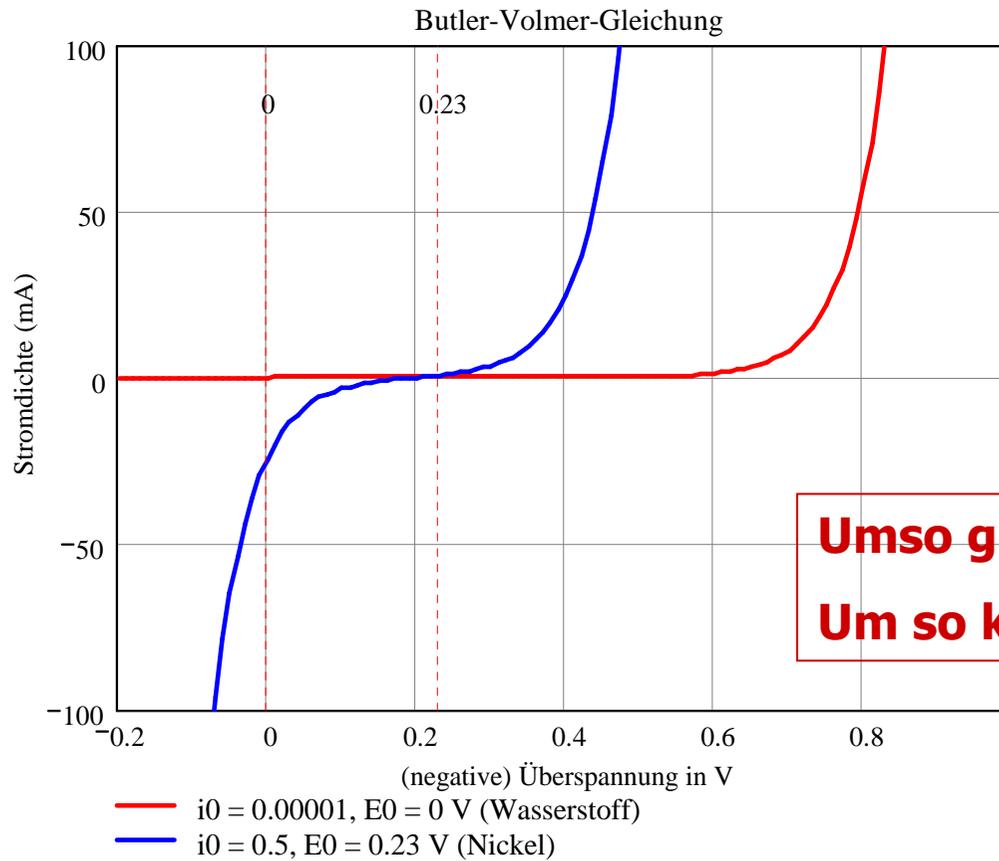


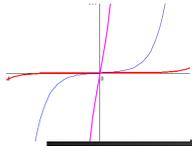
Tabelle 19.1 Austauschstromdichte J_0 von Elektrodenreaktionen bei 25°C

Metall	System	Medium	$\lg J_0 / \text{A cm}^{-2}$
Quecksilber	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	KCl	-6,0
Platin	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	H_2SO_4	-4,4
Platin	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	-2,6
Palladium	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	-2,2
Gold	H^+ / H_2	H_2SO_4	-3,6
Platin	H^+ / H_2	H_2SO_4	-3,1
Quecksilber	H^+ / H_2	H_2SO_4	-12,1
Nickel	H^+ / H_2	H_2SO_4	-5,2

Nach J. O'M. Bockris, *Modern Electrochemistry* (New York: Plenum Press, 1970).

An Quecksilber kann z.B. Nickel abgeschieden werden, obwohl der Prozess!! unedler als Wasserstoff ist!

Begriff: Zersetzungsspannung!!



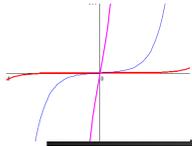
geringe Entfernung vom GGW

$\frac{\alpha n F \eta}{RT} \ll 1 \rightarrow$ Taylor-Reihen-Entwicklung:

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$i = i_0 \left[\left(1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] = i_0 \frac{n F}{RT} \eta$$

\rightarrow **lineare Abhängigkeit** von der Überspannung (s.o. lineare irreversible Thermodynamik!)



größere Entfernung vom GGW

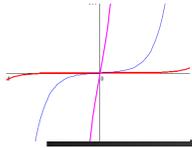
$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \text{ für } \frac{\alpha n F \eta}{RT} \gg 1 \text{ bzw. } \text{kathodischer Anteil vernachlässigt!}$$

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \text{ für } -\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \gg 1$$

Anodischer Anteil vernachlässigt!

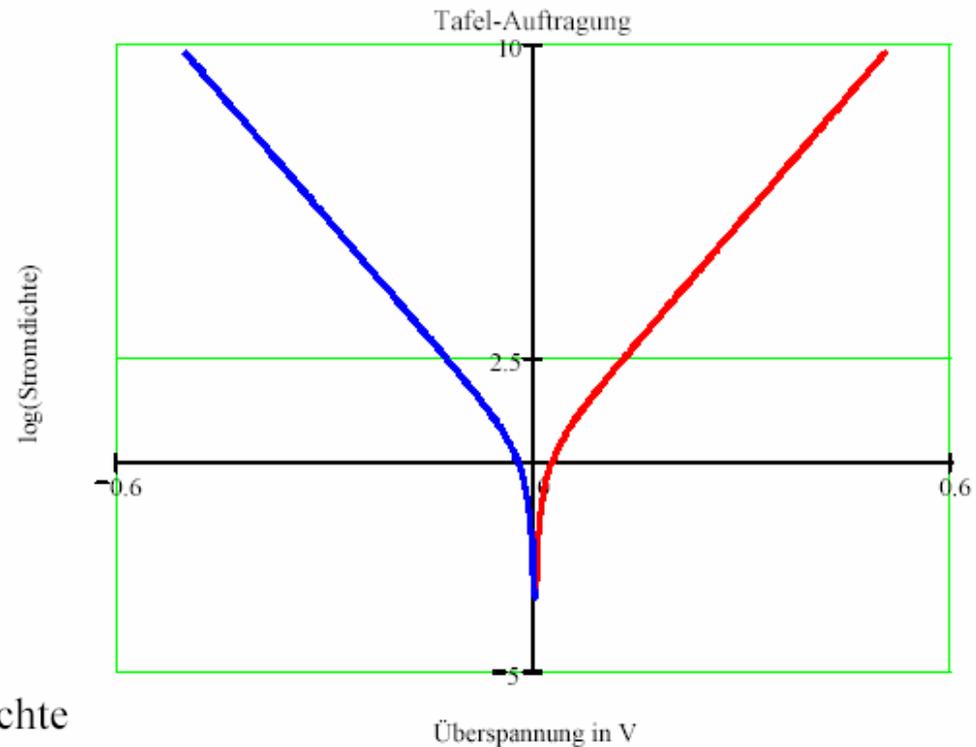
Jetzt führt eine logarithmische Darstellung (Tafel-Auftragung)
zu einer Geraden:

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \text{ für } \eta > 0 \text{ Tafel-Gleichung}$$



Tafel Gleichung

$$\lg(i) = \lg(i_0) + \frac{\alpha n F \eta}{2.3 RT} \quad \text{für } \eta > 0$$



Achsenabschnitt \rightarrow Austauschstromdichte

$$\text{Anstieg} \rightarrow \frac{\alpha n F}{2.3 RT} = \frac{\alpha n}{59 \text{ mV}} \quad (25^\circ\text{C})$$

Bestimmung von Transferkoeffizient und Anzahl der Elektronen, aber nur als Produkt!