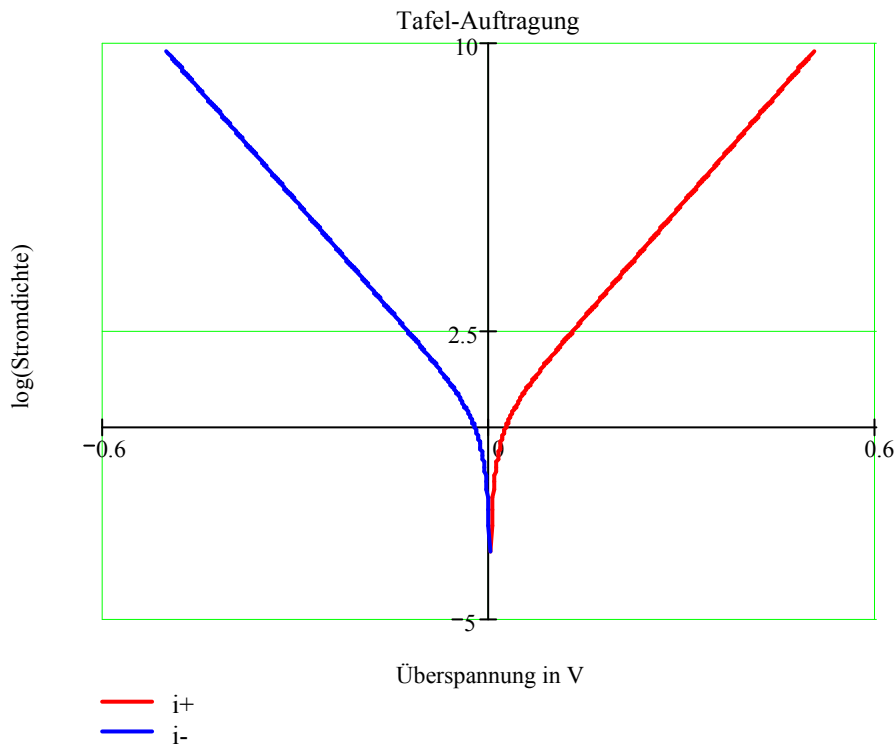


oder in dekadischen Logarithmen (es gilt  $\ln(x) = 2.3 \lg(x)$ ):

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



Achsenabschnitt  $\rightarrow$  Austauschstromdichte

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

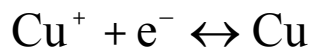
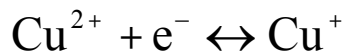
Bestimmung von Transferkoeffizient und Anzahl der Elektro-  
nen, aber nur als Produkt!

## 7. Mehrschrittreaktionen

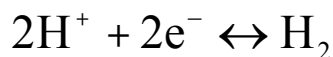
Die meisten realen Elektrodenreaktionen bestehen aus mehreren Einzelreaktionen (Elementarreaktionen):

- immer wenn  $n > 1$ , denn es werden nur selten mehrere Elektronen gleichzeitig übertragen:

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$  bedeutet eigentlich:

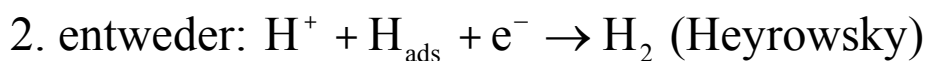
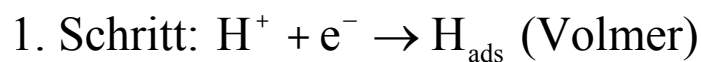


- immer, wenn mehr als ein Ion beteiligt ist:



- wenn Adsorptionszustände eine Rolle spielen
- wenn Phasenübergänge erfolgen (Keimbildung und Kristallisation bei der Metallabscheidung)

Berühmtes Beispiel: Wasserstoffentwicklung:



Je nach dem Elektrodenmetall: z.B. am Pt: *Volmer-Tafel*  
mit geschwindigkeitsbestimmender Volmer-Reaktion

Die Kinetik wird immer vom langsamsten Reaktionsschritt bestimmt (größter Prozesswiderstand, kleinste Austauschstromdichte).

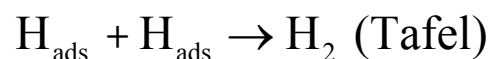
$$i = i'_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_2 n F \eta}{RT}\right) \right]$$

Stöchiometrische Zahl  $\nu$ : Bestimmt, wie viel mal der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stattfinden muss, um einen Reaktionsdurchsatz zu ermöglichen.

Es gilt hier nicht mehr immer  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ , sondern

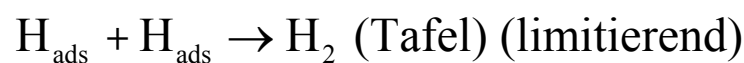
$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{n}{\nu}, \quad i'_0 = \frac{n}{\nu} i_0$$

Volmer-Tafel:



$$n = 2, \nu = 2 \rightarrow n / \nu = 1$$

oder:



$$n = 2, \nu = 1 \rightarrow n / \nu = 2$$

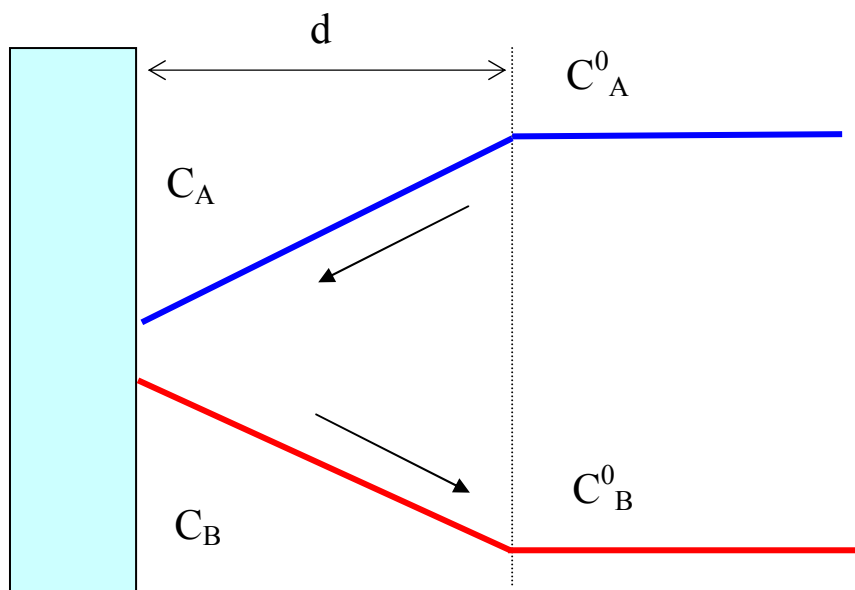
## 8. Diffusionskontrolle

Entgegengesetzter Grenzfall: die Kinetik der Durchtrittsreaktion(en) ist viel schneller als alle Transportprozesse

→ die Reaktanden verarmen an der Elektrodenoberfläche, die Produkte reichern sich an

→ der Diffusionswiderstand wird bestimmend für die gemessene Stromdichte

Einfachstes Modell der Diffusionsprozesse: anhaftende ruhende Flüssigkeitsschicht der Dicke  $d$  (Nernst-Modell).



Es gilt nach dem Diffusionsgesetz:

$$J_A = \frac{D_A}{d} (C_A^0 - C_A) \quad \text{und} \quad J_B = \frac{D_B}{d} (C_B^0 - C_B) \quad (\text{Stoffstrom})$$

$$i = nF \frac{D_A}{d} (C_A^0 - C_A) \quad \rightarrow \quad \text{Maximum, wenn } C_A = 0$$

→ Es existiert ein **Diffusionsgrenzstrom**, welcher nicht überschritten werden kann:

$$i_{A,\text{grenz}} = nF \frac{D_A}{d} C_A^0 \quad (\text{proportional zur Volumenkonzentration!})$$

Umformung:

$$i = nF \frac{D_A}{d} C_A^0 \left(1 - \frac{C_A}{C_A^0}\right) = i_{A,\text{grenz}} \left(1 - \frac{C_A}{C_A^0}\right) \quad \text{bzw.}$$

$$\boxed{\frac{C_A}{C_A^0} = 1 - \frac{i}{i_{A,\text{grenz}}}}$$

mit der allgemeinen Butler-Volmer-Gleichung

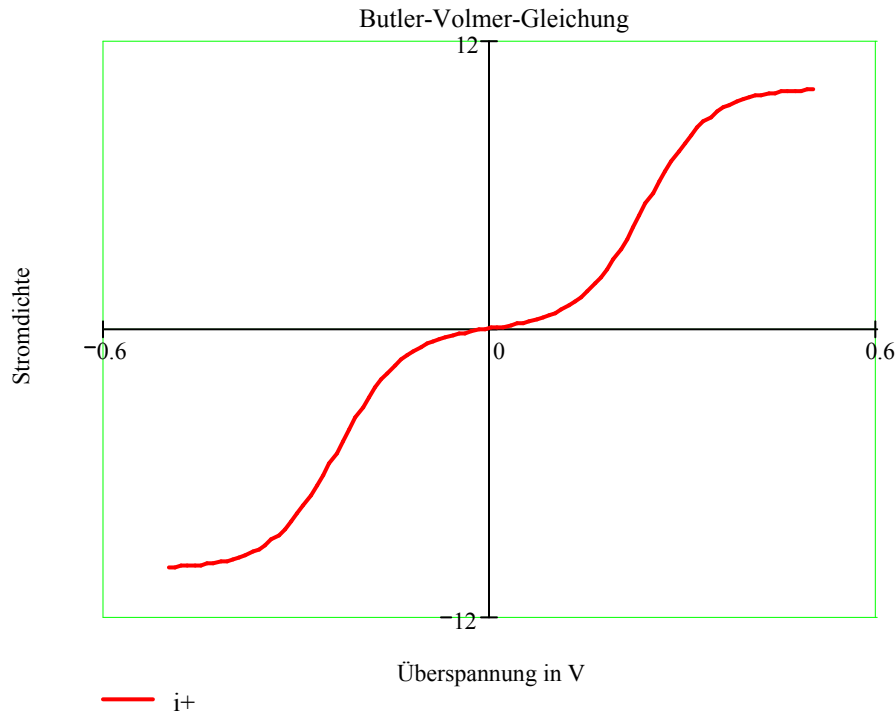
$$i = i_0 \left[ \frac{C_A}{C_A^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_B}{C_B^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

ergibt dies:

$$\boxed{\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{A,\text{grenz}}}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{B,\text{grenz}}}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)}$$

bzw. umgestellt nach  $i$  und graphisch dargestellt:

Butler-Volmer-Kinetik mit zunehmender Diffusionskontrolle bei großen Überpotentialen:



## Nernst-Kinetik

Im Bereich vollständiger Diffusionskontrolle bilden die Durchtrittsreaktionen an der Elektrodengrenzfläche ein lokales Gleichgewicht aus:  $i \ll i_0$ :

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

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_B}{C_A}\right)$$

Nernst-Gleichung für *Oberflächenkonzentrationen*!