

Vorlesung PC III - Elektrochemie

Klausurfragen 15.07.2005

Punkteschlüssel (insgesamt können 60 Punkte erreicht werden)

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	Σ

- In einer elektrochemischen Zelle wird die Elektrolyse von wässriger Kupferperchloratlösung zur Verkupferung des kathodischen Metalls durchgeführt:
 - Skizzieren Sie die Richtungen der Ionenströme auf Grund von Diffusion und Migration! (1 Punkt)
 - Wie ändern sich die Ströme, wenn an Stelle des Kupferperchlorates ein Kupferdicyanokomplex bzw. ein Kupfertetracyanokomplex elektrolysiert wird? (2 Punkte)
 - Welches sind die Triebkräfte von Diffusion und Migration? (2 Punkte)
 - Wodurch kann die Migration unterdrückt werden? (1 Punkt)
 - Wie kann die Diffusion beeinflusst werden? (1 Punkt)
- Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie. Es habe eine Ruhespannung von 1.2 V. Wenn ein äußerer Widerstand angeschlossen wird, so fließt ein Strom und die Klemmspannung sinkt unter die Ruhespannung ab.
 - Welches sind die Gründe für das Absinken? (1 Punkt)
 - Nennen Sie wenigstens drei mögliche Ursachen! (3 Punkte)
- In einer Elektrolytlösung befinden sich 0.01 mol/l Salzsäure HCl und 1 mol/l Kaliumchlorid KCl als Neutralsalz (Leitelektrolyt). An die Arbeitselektrode wird eine ausreichende Spannung U_0 gegenüber der (vollständig nichtpolarisierbaren) Gegenelektrode angelegt, so dass die Salzsäure elektrolysiert werden kann. Dabei fließt ein Strom mit der Stromdichte i_0 .

- a. Wie ist es zu erklären, dass bei einer Verringerung der Konzentration des Leitsalzes KCl auf 0.01 mol/l (bei sonst unveränderten Verhältnissen) die Stromdichte abnimmt? (2 Punkte)
4. Zyklische Voltammetrie:
- a. Erläutern Sie die Methode der zyklischen Voltammetrie! (2 Punkte)
- b. Skizzieren Sie ein typisches Voltammogramm für eine reversible Nernst-Kinetik an der Elektrode! (1 Punkt)
- c. Welche Prozesse bestimmen die Maxima? (2 Punkte)
- d. Wie verändern sich die Lage (Potential) und die Höhe (Stromdichte) der Maxima bei einer Vergrößerung der Potentialvorschubgeschwindigkeit (Scanrate)? (1 Punkt)
- e. Skizzieren Sie das Voltammogramm für den Fall eines EC-Mechanismus (elektrochemische Reaktion plus chemische Folgereaktion):
- i. Die nachfolgende chemische Reaktion $B \rightarrow C$ sei irreversibel und schnell im Verhältnis zur Scanrate: $\underbrace{A \rightleftharpoons B}_{E} \rightarrow \underbrace{C}_{C}$. Wie ändert sich das Voltammogramm mit der Scanrate? (2 Punkte)
- ii. Die nachfolgende chemische Reaktion $B \rightarrow C$ sei reversibel und die Rückreaktion $C \rightarrow B$ sei langsam im Verhältnis zur Scanrate: $\underbrace{A \rightleftharpoons B}_{E} \rightleftharpoons \underbrace{C}_{C}$. Wie ändert sich hier das Voltammogramm mit der Scanrate? (2 Punkte)
5. Messtechnik:
- a. Erklären Sie das Prinzip der 3-Elektroden-Messtechnik und die Vorteile gegenüber der 2-Elektroden-Technik! (3 Punkte)
- b. Welche Rolle spielt die Referenzelektrode? Welche Eigenschaften sollte sie haben? (1 Punkt)
6. Korrosion:
- a. Durch welche Prozesse entsteht das Korrosionspotential (Mischpotential) bei der Metall-Korrosion an homogenen Oberflächen? (2 Punkte)

- b. Welchen Einfluss auf die Korrosion haben Inhomogenitäten (in der chemischen Zusammensetzung) an der Oberfläche? (1 Punkt)
- c. Nennen Sie 3 verschiedene Möglichkeiten des Korrosionsschutzes! (3 Punkte)

7. Elektrode 2. Art:

Eine mit Silberchlorid überzogene Silberelektrode taucht in eine 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung ein. Die Aktivität a_{Cl^-} der Chlorid-Ionen beträgt dann $0,069 \text{ mol/dm}^3$. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid beträgt

$1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/(\text{dm}^3)^2$, und das Standard-Potential der Silberelektrode $E^\circ_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}$ beträgt 0,799 V gegen NHE (Standardbedingungen: Aktivität der Reaktanden 1 mol/dm^3 , Temperatur 25°C , Druck 1 atm).

Leiten Sie die Nernstsche Gleichung für diese Elektrode her. Welches Potential stellt sich bei einer Temperatur von 298 K gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) ein?

8. Tafel-Gerade

Für die Elektrodenreaktion $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ einer $1 \cdot 10^{-3} \text{ M AgClO}_4$ Lösung in 1 M HClO_4 wurde die Stromdichte i_D in Abhängigkeit von der Durchtrittsüberspannung η_D bestimmt.

Für eine Überspannung $\eta_{D1} = 100 \text{ mV}$ ergab sich eine Stromdichte von $i_{D1} = 1,847 \text{ A/cm}^2$ und bei $\eta_{D2} = 200 \text{ mV}$ eine Stromdichte von $i_{D2} = 23,68 \text{ A/cm}^2$. Zeichnen Sie die entsprechende Tafel-Gerade, und bestimmen Sie die Austauschstromdichte i_0 , den Anstieg der Tafelgeraden sowie daraus den Durchtrittsfaktor (Transferkoeffizient) α der Elektrodenreaktion. (8 Punkte)

9. Butler-Volmer-Gleichung

Für eine Durchtrittsreaktion $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{e}^-$ an Platin wurde bei einer Temperatur von 298 K eine Austauschstromdichte von 2 mA/cm^2 und ein Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,58$ ermittelt. Berechnen Sie die Stromdichten, die sich für eine Überspannung von $\eta_{D1} = 5 \text{ mV}$ sowie $\eta_{D2} = 100 \text{ mV}$ einstellen. Verwenden Sie sowohl die vollständige Butler-Volmer-Gleichung als auch die geeigneten Nähe-

rungen in Bezug auf die Überspannung. Wie groß sind die Abweichungen dieser Näherungen (BV-Wert = 100%)? (8 Punkte)

10. Debye-Hückel-Theorie

Berechnen Sie für eine $5 \cdot 10^{-3}$ molare wässrige Lösung von CuCl_2 bei 25°C nach dem Debye-Hückel-Grenzgesetz den Radius $r = 1/\kappa$ (nm) der Ionenwolke (Wasser $\epsilon_r = 78$).

Welchen Einfluss übt die Temperatur, die Konzentration der gelösten Ionen sowie die Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösungsmittels auf die Ausdehnung der Ionenwolke aus? Begründen Sie den Zusammenhang.

(6 Punkte)

Formeln und Konstanten

1. Elementarladung e

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

2. Avogadro'sche Konstante N_A

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

3. Faraday-Konstante F

$$F = 9,6485 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

4. Boltzmann-Konstante k

$$k = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

5. Gaskonstante R

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

6. Dielektrizitätskonstante im Vakuum ϵ_0

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{J m}}$$

7. Radius der Ionenwolke $r = 1/\kappa$:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{2 \cdot 1000 e^2 N_A}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}} \quad \text{mit } I \text{ in mol/dm}^3$$

8. Butler-Volmer-Gleichung

$$i_D = i_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha z F}{R T} \eta_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{R T} \eta_D} \right\}$$