

Vorlesung PC III - Elektrochemie

Schwerpunkte Klausur 15.07.2005

Elektrolytlösungen

Solvatation, Ionenbeweglichkeit und Leitfähigkeit, Quadratwurzelgesetz, schwache Elektrolyte, Debye-Hückel-Theorie, Radius der Ionenwolke, Ionenstärke,

Einfluss der Ionenstärke auf die Migration der Ionen

Elektrochemische Doppelschicht

Helmholtz-Schicht: Plattenkondensatormodell, Gouy-Chapman-Theorie: diffuse Doppelschicht, Potentialverteilung, Verbindung mit Debye-Länge und Ionenstärke, Stern-Modell: in Reihe geschaltete Kapazitäten, Nullladungspotential

Elektrochemische Thermodynamik

Elektrische Potentiale an der Grenzfläche (Galvanipotential, Oberflächenpotential, Voltapotalential),

chemisches und elektrochemisches Potential, Nernst-Gleichung und das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche: Metallabscheidung, Redoxpaar in der Lösung;

Ruhepotential einer elektrochemischen Zelle, Rolle des Lösungswiderstandes bei Stromfluss, Beziehung zur freien Enthalpie,

Elektroden 2. Art, Unterschied galvanisches Element - Elektrolysezelle, Unterschied elektrochemisches und chemisches Gleichgewicht, Spannungsreihe und Referenzelektroden;

Triebkraft der Transportprozesse: Diffusion und Migration als Folge eines Gradienten des elektrochemischen Potentials, Rolle von Konzentrationsgradient und Potentialgradient

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), Rolle des Potentialabfalls in der Helmholtzschicht,

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; Einfluss des Leitsalzes auf Zellwiderstand und Ionenmigration unter Feldeinfluss

Elektrochemische Meßmethoden

Quadratwurzelgesetz (Cotrell-Gleichung) bei einem Potentialsprung,

zyklische Voltammetrie: typisches Voltammogramm bei vollkommen reversibler Kinetik, Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit (Sweep-Geschwindigkeit) auf Lage und Höhe der Maxima, Randles-Sevcik-Beziehung, 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;

Messtechnik

Prinzipien der 3-Elektroden-Technik, Aufgaben des Potentiostaten, Rolle der Elektrodengeometrie

Anwendungen

Korrosion: Mischpotential, Lokalelement, Korrosionsschutz;

Passivierung: Flade-Potential, Rolle und Eigenschaften passivierender (oxidischer) Deckschichten