

Elektrochemie – Elektrochemische Kinetik: Durchtrittsüberspannung**Übung 6****1. Die Butler-Volmer Gleichung (10 pt)**

a) Wie hängt j_0 von den Konzentrationen ab (Folie 193)? Sei vorsichtig mit der Bedeutung von E^0 , hier steht es für das Gleichgewichtspotenzial! (Tipp: Berücksichtige die Exponential- und Logarithmusgesetze!) **(3 pt)**

b) Ersetze die Überspannung der Butler-Volmer Gleichung, wie auf Folie 193 definiert, mithilfe der Nernst Gleichung. Mit dem Ergebnis von 1.a) lässt sich die Gleichung weiter vereinfachen. Was könnte ein Vorteil dieser Schreibweise gegenüber der Überspannungs-Form sein? (Tipp: Wie ist η_{ct} definiert?) **(5 pt)**

c) Zeige, dass die Butler-Volmer Gleichung für den Gleichgewichtszustand ($j=0$) die Nernst Gleichung erfüllt. Ergebnis von 1.b) wird benötigt. **(2 pt)**

2. Tafel Gleichung (6 pt)

a) Leite Definitionen für die Parameter a und b mithilfe der Butler-Volmer Gleichung her (siehe Folie 195). **(3 pt)**

b) Wie viele mV muss man sich vom Gleichgewichtspotential weg befinden, damit der Fehler der Tafel-Näherung (vernachlässigen einer Reaktionsrichtung) kleiner als 10%, bzw. 1% ist? Es ist ausreichend, dies z. B. nur für die Oxidation zu berechnen. **(3 pt)**

3. Mikropolarisationsbereich (5 pt)

a) Leite eine vereinfachte Form der Butler-Volmer Gleichung mithilfe von $e^x \approx 1+x$ für $x \ll 1$ her. Wie gross ist der Fehler dieser Näherung für $\eta_{ct} = 5 \text{ mV}$ und $\alpha=0.4, 0.5$ und 0.6 ? **(3 pt)**

b) Berücksichtige mögliche Gründe für Überspannungen in realen Messsystemen (Folie 178). Was für Vorteile könnte es haben, die Kinetik (verantwortlich für die Durchtrittsüberspannung) einer Reaktion mithilfe des Mikropolarisationsbereiches zu bestimmen? Begründe! **(2 pt)**

4. Ce³⁺/Ce⁴⁺ Redoxpaar (5 pt)

a) Für die Reduktion einer äquimolaren Ce³⁺/Ce⁴⁺ Lösung (in 1 M H₂SO₄) ergaben sich folgende Werte (siehe Tabelle). Diese Werte sind bereits für den Massentransport und die iR-Überspannung korrigiert, η_{ct} ist die einzige Überspannung. Berechne α und i_0 . (Ce³⁺/Ce⁴⁺: $E_0=1.44$ V_{SHE}, in H₂SO₄) **(3 pt)**

E [V _{SHE}]	0.832	0.908	0.990	1.066	1.154	1.252	1.391	1.430
j [-mA/cm ²]	213.21	110.26	56.99	29.49	14.90	6.99	1.94	0.41

b) Berechne den Strom der Ce³⁺ Oxidation für $\eta_{ct}=150$ mV. Um wie viel mV muss die Überspannung erhöht werden, um den Strom um das 10-fache zu erhöhen, wenn η_{ct} die einzige Überspannung wäre? Nehme an, dass die Butler-Volmer-Gleichung, wie auf Folie 194, gilt.

(2 pt)

5. Elektrokatalyse (4 pt)

a) Das Ziel der Elektrokatalyse ist es, die Reaktionsgeschwindigkeit mithilfe eines geeigneten Elektrodenmaterials zu erhöhen. Berechne, um welchen Faktor die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, wenn die freie Aktivierungsenthalpie eines Übergangszustandes mithilfe eines Elektrokatalysators um 5.7 kJ/mol gesenkt wird.

(1 pt)

b) Was ist die (mechanistische) Voraussetzung dafür, dass eine Reaktion überhaupt mithilfe eines Elektrokatalysators beeinflusst werden kann? **(1 pt)**

c) Der point of zero charge (pzc, Nullladungspotential, siehe Folie 150) gibt das Potenzial an, bei dem keine Ionen auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind (innere Helmholtzschicht, siehe Folie 146). In einer Cu²⁺ haltigen NaClO₄ Lösung ist der pzc einer Cu(111)-elektrode -0.7 V_{SHE} bei pH=5.7 und -0.55 V_{SHE} bei pH=3.2. Für welchen pH-Wert würdest du eine höhere Geschwindigkeitskonstante k_0 für die Kupferabscheidung bei -0.6 V_{SHE} erwarten? **(2 pt)**