

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! **(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 Überspannung (Folie 178). Was für Vorteile könnte es haben, die Kinetik einer Reaktion mithilfe des Mikropolarisationsbereiches zu bestimmen? Begründe! **(2 pt)**

4. Unterpotentialabscheidung (2 pt)

Manche Metalle/Moleküle adsorbieren auf bestimmten Materialien und formen Monolagen, bevor sie aufgrund des Potentials weiterreagieren oder mehrschichtig abscheiden (z. B. Wasserstoff-Entwicklung auf Pt, oder Kupferabscheidung auf Gold). In wie fern kann dieser Effekt beim Bestimmen der elektrochemischen Kinetik hilfreich sein? Tipp: Siehe Folie 185

5 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)