

M. Dieter Lechner

Einführung in die Elektrochemie

 **Springer** Spektrum

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Was ist Elektrochemie?	1
1.2 Grundbegriffe, Definitionen, Faraday'sches Gesetz	2
1.2.1 Elektrische Leiter, elektrische Ströme und elektrische Ladungen	2
1.2.2 Elektrochemische Zellen: Elektrolysezelle und galvanische Zelle	5
1.2.3 Faraday'sches Gesetz, Elektrolyse	7
Literatur	8
2 Elektrische Leitfähigkeit und Ionentransport	9
2.1 Molare Leitfähigkeit	9
2.1.1 Definition, Grenzleitfähigkeit	9
2.1.2 Starke Elektrolyte: Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit, Kohlrausch'sches Gesetz	12
2.2 Ionentransport durch elektrochemische Migration und Diffusion	14
2.2.1 Ionenwanderung im elektrischen Feld/Migration: Wanderungsgeschwindigkeit, elektrochemische Beweglichkeit und elektrische Leitfähigkeit	14
2.2.2 Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung und Bestimmung der Grenzleitfähigkeit schwacher Elektrolyte, Temperatur- und Lösemittelabhängigkeit der Ionengrenzleitfähigkeit, Walden'sche Regel	16
2.2.3 Einfluss von Hydratation und Tunneleffekt auf die Ionenleitfähigkeit	19
2.2.4 Ionenbeweglichkeit und Überföhrungszahlen	21
2.2.5 Ionenwanderung durch Elektrodifffusion, Nernst-Planck Gleichung, Nernst'sche Ionenbewegungsgleichung und Leitelektrolyte	26
2.3 Schwache Elektrolyte, Ostwald'sches Verdünnungsgesetz	31
2.4 Starke Elektrolyte	32
2.4.1 Modell von starken Elektrolyten in Lösung	33
2.4.2 Debye-Hückel-Theorie, Debye-Länge β	34

2.4.3	Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten für Elektrolytlösungen	38
2.4.4	Debye-Hückel-Onsager-Theorie, Leitfähigkeitskoeffizient f_A	44
	Literatur	47
3	Elektrochemische Thermodynamik	49
3.1	Galvanische Zellen, reversible Zellspannung und elektrisches Potenzial (früher: elektromotorische Kraft, EMK)	49
3.2	Konzentrations-, Temperatur- und Druckabhängigkeit des elektrischen Potenzials; Nernst'sche Gleichung.	52
3.3	Chemisches, elektrisches und elektrochemisches Potenzial	56
3.4	Typen von Halbzellen: Metallionenelektroden, Gaselektroden, Elektroden 2. Art, Redoxelektroden	59
3.4.1	Metallionenelektroden (Elektroden 1. Art)	59
3.4.2	Gaselektroden.	60
3.4.3	Elektroden 2. Art	61
3.4.4	Redoxelektroden	62
3.5	Diffusionspotenziale, Galvanische Zellen mit und ohne Überführung	62
3.5.1	Diffusionspotenzial	62
3.5.2	Galvanische Zellen mit und ohne Überführung.	68
3.6	Standardpotenzial $E^\ominus$ (elektrochemische Spannungsreihe).	70
3.7	Elektrisches Potenzial von galvanischen Zellen.	76
3.7.1	Elektrisches Potenzial einer Halbzelle mit beliebiger Konzentration.	76
3.7.2	Standardpotenzial einer galvanischen Zelle.	76
3.7.3	Verschiedene Typen von galvanischen Zellen	78
3.8	Anwendungen von Potenzialmessungen	82
3.9	Elektrochemische Doppelschicht	83
3.9.1	Das Plattenkondensator Modell von Helmholtz.	83
3.9.2	Das Gouy-Chapman Modell	85
3.9.3	Das Stern-Modell; Nullladungspotenziale, Kondensatoren	85
	Literatur	88
4	Elektrochemische Kinetik.	89
4.1	Elektrokinetische Effekte	89
4.1.1	Elektroosmose	90
4.1.2	Strömungspotenzial	92
4.1.3	Elektrophorese	93
4.2	Kinetik von Elektrodenprozessen.	93
4.2.1	Durchtrittsreaktion, Austauschstromdichte und Überspannung	93
4.2.2	Durchtrittsüberspannung, Butler-Volmer-Gleichung.	95
4.2.3	Konzentrations- und Diffusionsüberspannung.	101

4.2.4	Weitere Arten der Überspannung	104
4.2.5	Aktivierungsüberspannung	105
4.3	Korrosion, Passivierung und stromlose Metallabscheidung	107
4.3.1	Korrosion	107
4.3.2	Passivierung	108
4.3.3	Stromlose Metallabscheidung	109
4.4	Elektrolyse	110
4.4.1	Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse	112
4.4.2	Chlor-Alkali-Elektrolyse	114
4.4.3	Gewinnung und Raffination (Reinigung) von Metallen	116
4.5	Voltammetrie, Polarographie	118
4.5.1	Zyklische Voltammetrie (Dreieckspannungsmethode)	118
4.5.2	Polarographie	120
	Literatur	126
5	Elektrochemische Energiespeicherung und -umwandlung	127
5.1	Primärzellen, Batterien	128
5.1.1	Alkali-Mangan- oder Alkaline-Batterie	128
5.1.2	Zink-Luft (Zn-Luft)-Batterie	128
5.1.3	Lithium-Batterien, Knopfzellen	128
5.2	Sekundärzellen, Akkumulatoren	129
5.2.1	Bleiakku	129
5.2.2	Nickel-Metallhydrid (NiMH)-Akku	129
5.2.3	Lithium-Ionen (Li-Ionen)-Akku	130
5.2.4	Neue Entwicklungen	130
5.3	Brennstoffzellen	132
5.3.1	H ₂ /O ₂ -Zelle	132
5.3.2	Methanol/O ₂ -Zelle	133
5.4	Redoxspeicher	133
5.5	Elektrochemische Energiespeicher, Wirkungsgrade	134
5.6	Photoelektrischer Effekt, Photovoltaik	136
5.6.1	Äußerer Photoeffekt, Einstein'sches Frequenzgesetz	136
5.6.2	Innerer Photoeffekt, Photovoltaik	137
	Literatur	139
	Anhang	141
	Literatur	155
	Stichwortverzeichnis	157