



UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386

Physikalische Chemie II (PCII) – Thermodynamik/Elektrochemie

Vorlesung und Übung (LSF#105129 & LSF#101277) - SWS: 4 + 2

SoSe 2013

Prof. Dr. Petra Tegeder

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg; Fachbereich Chemie, Physikalisch-Chemisches Institut

tegeder@uni-heidelberg.de

Elektrochemische Doppelschicht

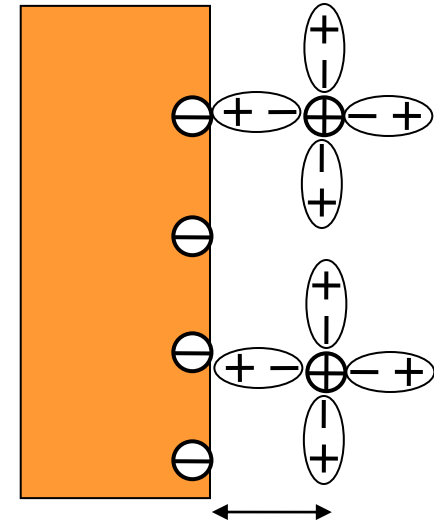
Zustandekommen einer elektrisch geladenen Schicht:

Beispiel: metallisches Kupfer taucht in eine Kupfersalzlösung ein:



Je nach der Gleichgewichtslage wird nun entweder die Hin- oder die Rückreaktion bevorzugt ablaufen, wodurch im Metall ein Elektronenüberschuß oder –unterschluß entsteht.

→ Oberflächenladungen im Metall, welche entgegengesetzt geladene Ionen in der Lösung anziehen!



→ elektrische *Doppelschicht* aus zwei parallelen Ladungsschichten
(H.v.Helmholtz 1821-1894, 1853, 1879).

Elektrochemische Doppelschicht

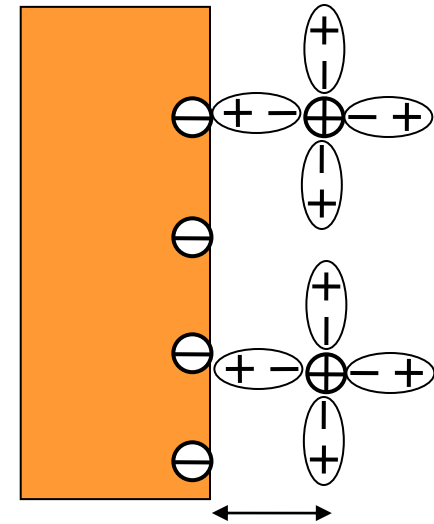
Zustandekommen einer elektrisch geladenen Schicht:

➤ Doppelschichten bilden sich aber auch durch Adsorption von Dipolen und nichtabgesättigten Bindungen.

➤ Das gesamte System ist elektroneutral; jedoch an der Grenzfläche gibt es eine Ladungstrennung!!!

$$q_m + q_s = 0$$

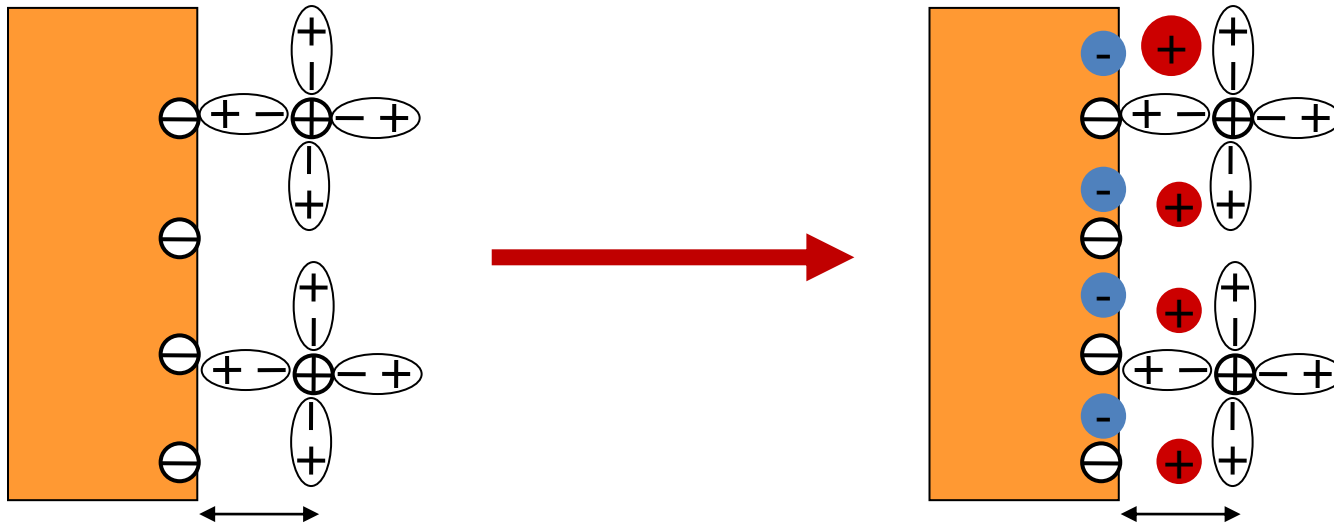
 Elektrochemische Doppelschicht



→ elektrische *Doppelschicht* aus zwei parallelen Ladungsschichten (H.v.Helmholtz 1821-1894, 1853, 1879).

Elektrochemische Doppelschicht

Findet keine elektrochemische Reaktion statt, d. h. kein e^- Transfer kann man eine äußere Zellspannung an das System anlegen und verändert damit die elektrochemische Doppelschicht:



Elektrochemische Doppelschicht

Potential und Oberflächenpotential

Inneres Potential = Galvanipotential

Definition: Überführung einer Probeladung q aus dem unendlichen wechselwirkungsfreien Vakuum längs des Weges s ins Innere der Phase α

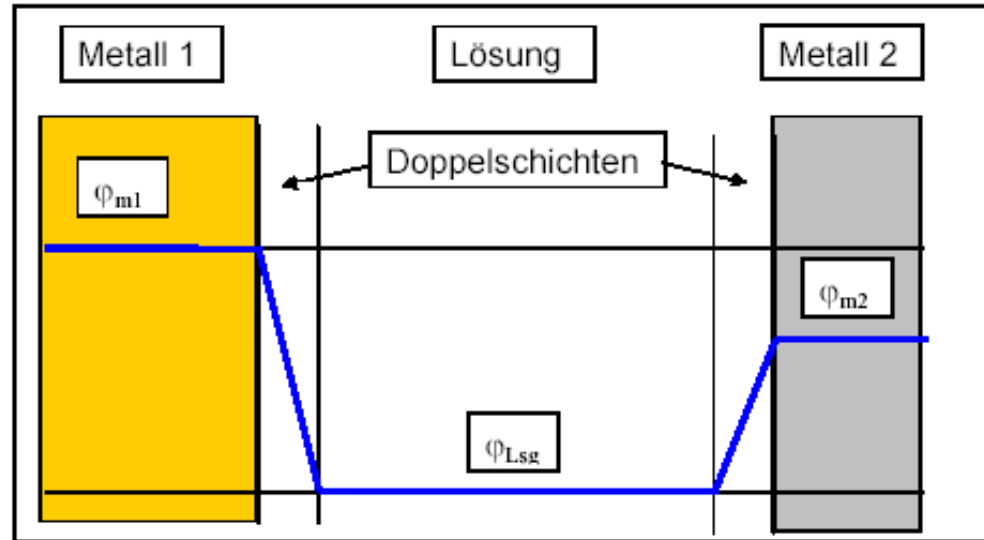
$$\text{Galvanipotential } \varphi(x) = \frac{\text{elektrische Arbeit } \int_{\infty}^x q \tilde{E} dx}{\text{Probeladung } q}$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{q} \int_{\infty}^x \vec{F} d\vec{s} = \int_{\infty}^x \vec{E} d\vec{s} =$$

$$(\vec{F} = q\vec{E})$$

Elektrochemische Doppelschicht

Elektrochemische Zelle



φ - Potentiale im Innern der Phasen (inneres Potential, Galvanipotential)

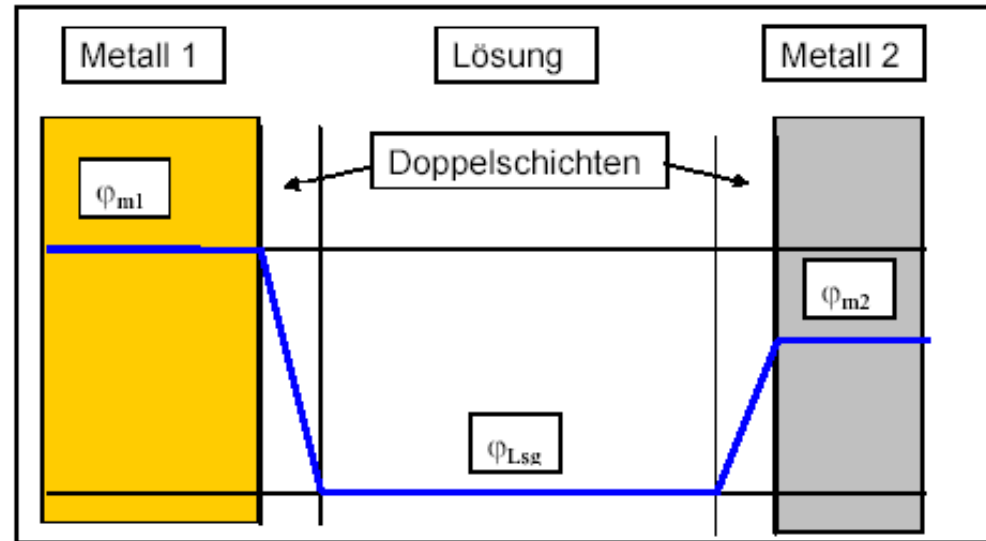
$$\Delta\varphi_1 = \varphi_{m1} - \varphi_{Lsg} \quad \text{und} \quad \Delta\varphi_2 = \varphi_{m2} - \varphi_{Lsg}$$

– nicht messbare Potentialdifferenzen

$$E_{\text{Kl}} = \varphi_{m1} - \varphi_{m2} \quad \text{Klemmspannung, messbar}$$

Elektrochemische Doppelschicht

Elektrochemische Zelle



Formal gilt:

$$\underbrace{\varphi_{m1}}_{\text{inneres Potential}} = \underbrace{\Delta\varphi_1}_{\text{Galvani-Potential}} + \underbrace{\varphi_{Lsg}}_{\text{äußeres Potential}}$$

Volta-Potential

$$\varphi = \chi + \psi$$

zum Vergleich: Metall-Vakuum

Elektrochemische Doppelschicht

- Helmholtz war der erste, welcher versuchte, die Doppelschicht zu erklären.



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
German Physicist/Chemist/Philosopher
1821 - 1894

Elektrochemische Doppelschicht

Näherungen:

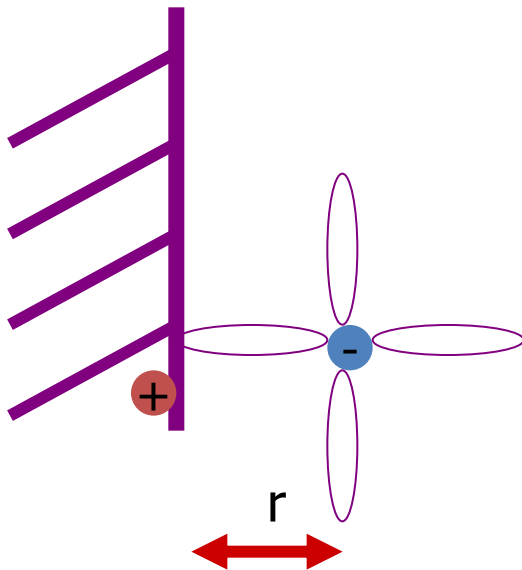
- betrachtet werden zwei planparallele Ladungsschichten
- nur Punktladungen
- Ionen nähern sich der Doppelschicht bis auf Hydrathüllenabstand
- Es wird keine thermische Bewegung betrachtet

Kapazität:

$$C = Q/U$$

Kapazität eines Plattenkondensators

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A/d$$

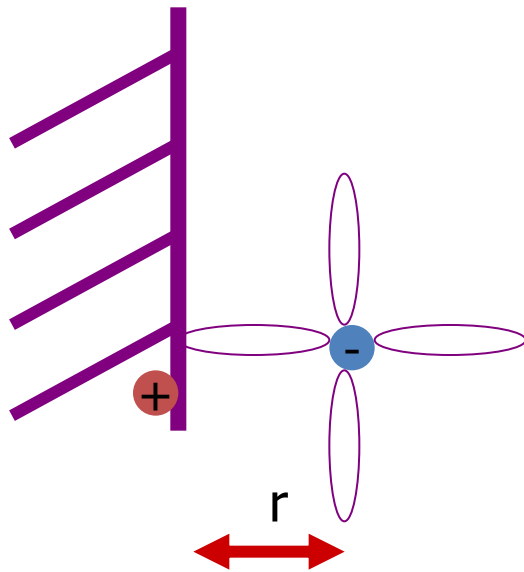


Elektrochemische Doppelschicht

Füllt man einen elektrisch nichtleitenden Stoff zwischen zwei Platten, wird er polarisiert \longrightarrow Polarisierung wirkt dem Feld entgegen

Elektrische Verschiebung: $D = \epsilon_0 E$ (Abschwächung)

Die Feldstärke sinkt $\epsilon_r = E_0 / E$



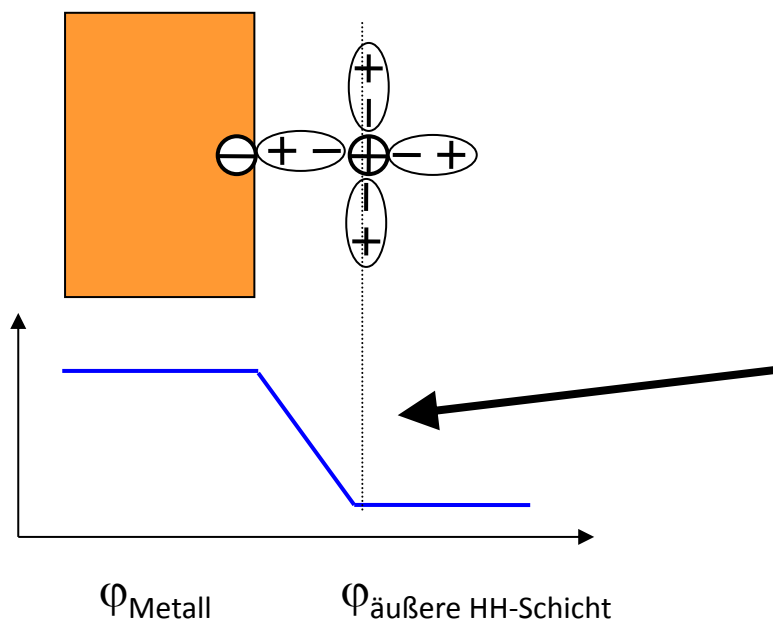
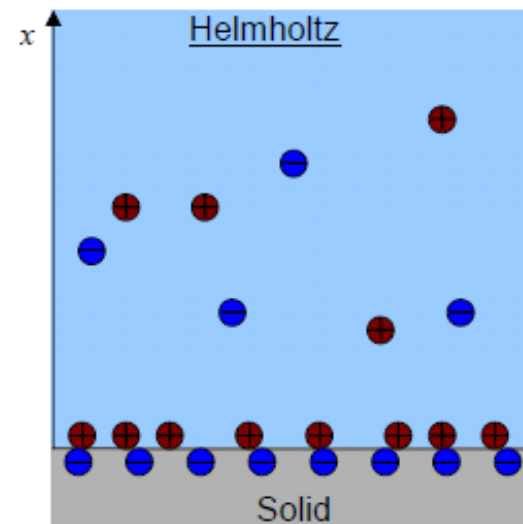
Kapazität eines Plattenkondensators

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$$

Elektrochemische Doppelschicht

Plattenkondensator Modell

- starre Doppelschicht von solvatisierten Ionen und Elektronen auf der Metallseite
- „Plattenabstand“: einige Moleküldurchmesser



- Ladungsfreier Raum zwischen den Schichten: Linearer Potentialabfall

Poisson Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{mit } \rho = 0$$

ρ : Raumladungsdichte

Elektrochemische Doppelschicht

Konsequenzen:

„Plattenkondensator“ mit kleinstmöglichem Plattenabstand!

Extrem hohe Feldstärke:

$$\Delta\varphi = 500 \text{ mV}, \quad d = 0.5 \text{ nm}$$

→ Feldstärke $E = 10^9 \text{ V/m}$!

Zum Vergleich:

Durchschlagsfeldstärke:
Luft: 10^6 , Quarz: 10^8 V/m

- Diese enormen Feldstärken sind notwendig (und hinreichend), um chemische Bindungen brechen bzw. neu formen zu können!

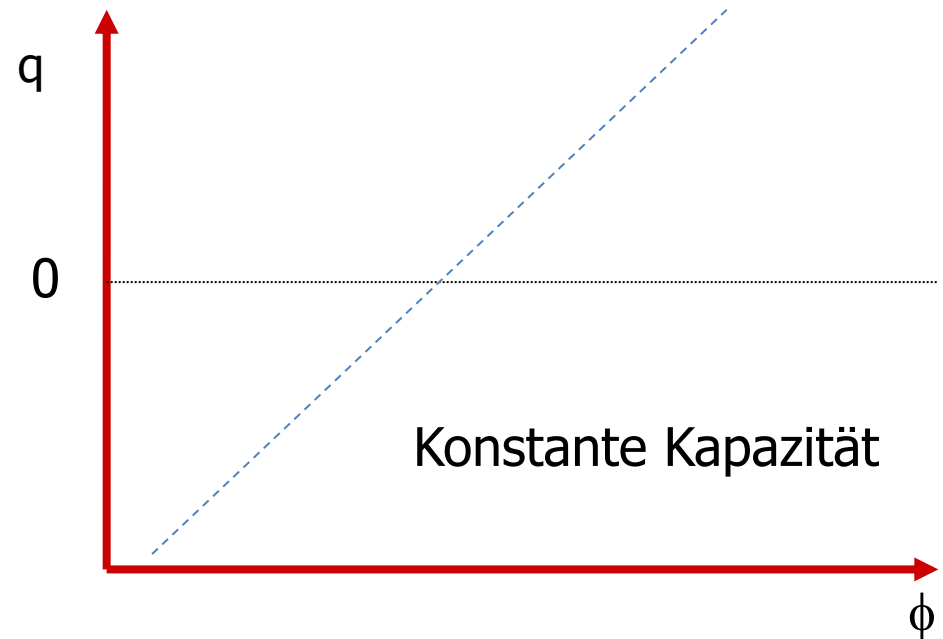
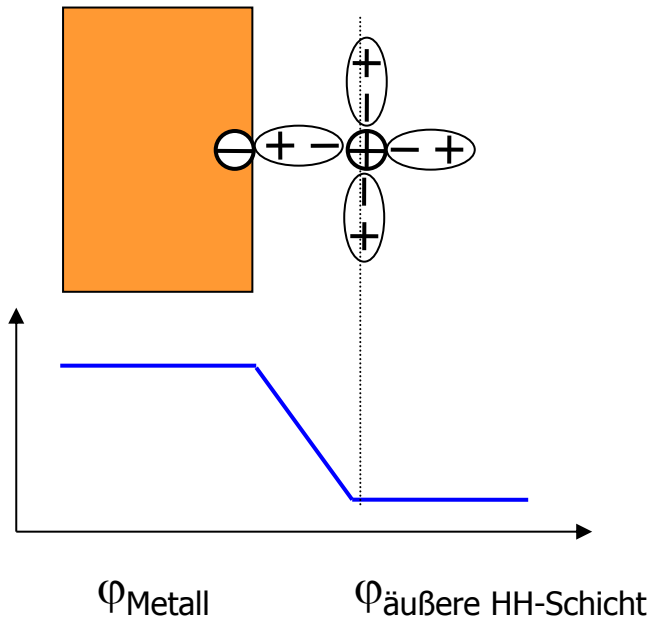
- Elektrochemische Reaktionen können nur in der Helmholtzschicht stattfinden!
- Elektrochemie ist Surface Science!

Elektrochemische Doppelschicht

Plattenkondensator Modell

$$\frac{d\phi}{dx} = -\textit{konst.} \quad \text{konstante Feldstärke}$$

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad C = \frac{dq}{d\phi}$$

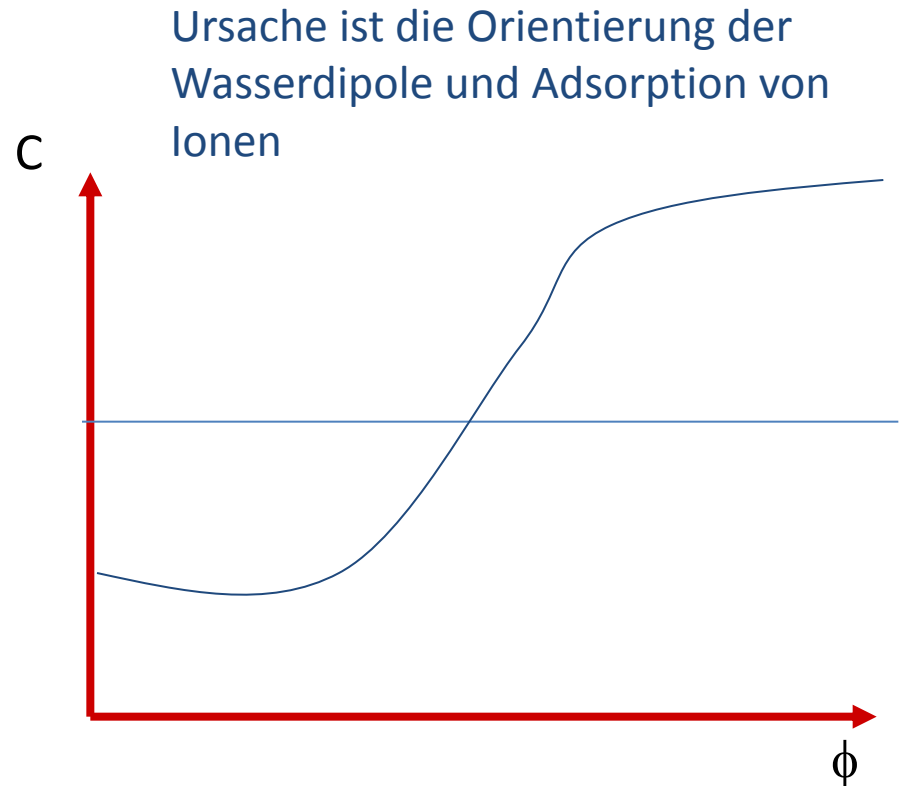
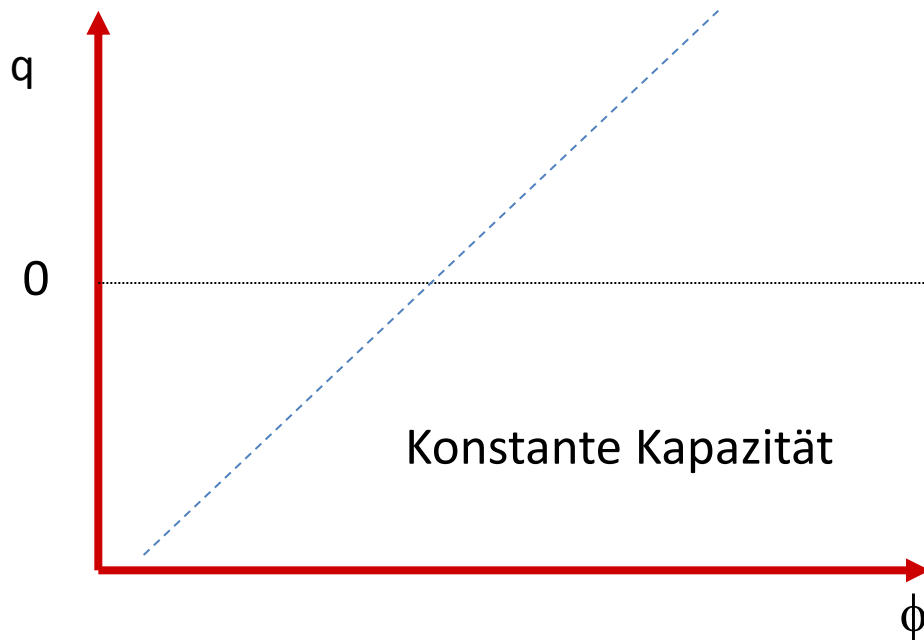


Elektrochemische Doppelschicht

Plattenkondensator Modell

Widerspruch zum Experiment

- Konstante Kapazität nur für **sehr hohe** Elektrolytkonzentrationen im **negativen** Bereich gültig!
- **Sie ist abhängig vom Potential.**



Elektrochemische Doppelschicht

Plattenkondensator Modell

Obwohl die Ladung metallseitig nur auf die Oberfläche konzentriert ist, muss dies nicht notwendigerweise für die Lösung gelten. Besonders für niedrige Konzentrationen bekommt die Schicht lösungsseitig mehr Ausdehnung, es entsteht eine

→ **diffuse Doppelschicht**

Weitere Modelle:

- Gouy-Chapman
- Stern-Modell



Louis Georges Gouy
French Physicist
1854 - 1926



David Leonard Chapman
English Physicist
1869 - 1958



Otto Stern
German Physicist
1888 - 1969

Elektrochemische Doppelschicht

- In allen Theorien wird **nicht** die spezifische (**chemische**) Wechselwirkung von Ionen mit der Elektrodenoberfläche betrachtet

Weitere Einflüsse:

- Anionen und Kationen sind unterschiedlich hydratisiert/solvatisiert
- Oberfläche ist hydratisiert
- an der Oberfläche wird die Wasserstruktur gebrochen
- Wasser ist ein Dipol mit chem. WW des Sauerstoffes
- Lösungsmittel