

PCM Übung zum SoSe 2018

1.) a) Bei einer HCl-Konzentrationszelle tauchen 2 Platinelektroden jeweils in 2 unterschiedliche Salzsäureaktivitäten $a_1(\text{HCl})=0,5$ und $a_2(\text{HCl})=0,1$ ein. Formulieren Sie jeweils die Anoden- und Kathodenreaktionen, wenn beide Platinelektroden einmal mit Cl_2 und zum anderen mit H_2 umspült werden.

b) Skizzieren Sie die Konzentrationszelle bei Cl_2 -Umspülung und bezeichnen Sie den Pluspol, die Anode, die Richtung des freiwilligen Elektronenstroms und die kathodischen/anodischen Ionenströme.

c) Wie groß ist jeweils das Kathoden- und Anodenpotential der Konzentrationszelle mit $p(\text{Cl}_2) = 0,5 \text{ p}^\circ$ in V? (1,41 und 1,396 V) Wie groß ist damit die Potentialdifferenz im elektrochemischen GGW? (14 mV)

2.) a) Formulieren Sie jeweils die Cottrell-, Ilkovic-, Levich- und die Randles-Sevcik-Gleichung. Welche Gleichungen gelten für ruhende und welche für bewegte Lösungen?

b) Skizzieren Sie die anodischen Stromdichte-Spannungskurven an einer rotierenden Scheibenelektrode als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit ω bei ansonsten konstanten Bedingungen. Wie erklären Sie sich den Anstieg der Diffusionsgrenzströme mit ansteigendem ω ? (δ_N kleiner mit $> \omega$)

3.) a) Formulieren Sie die Butler-Volmer-Gleichung mit zusätzlicher Diffusionshemmung. Skizzieren Sie diese grafisch mit zunehmender Austauschstromdichte i_0 für $\alpha = 0,3$ anhand von drei Strom-Spannungskurven. Bei welchem der drei Austauschstromdichten i_0 ist der e^- -Durchtritt am meisten gehemmt?

b) Unter welchen experimentellen Bedingungen wird i_0 und α wie grafisch bestimmt? (Tafel)

4.) An eine Platinelektrode wird ein negatives Potential so angelegt, dass ein in Lösung befindlicher Stoff A zu A^{2-} reduziert wird gemäß $\text{A} + 2e^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-}$. Außerhalb der Diffusionsschicht beträgt $c(\text{A})$ 0,01 mol/L und der Diffusionskoeffizient D ist $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei konstanter Temperatur.

a) Gesucht ist i_d nach 20 s einer ruhenden Lösung in mA/cm^2 (Dimensionsbetrachtung)? (-1,142)

b) Wie groß ist $i_{d,gr}$ einer gerührten Lösung mit $\delta_N = 15 \text{ }\mu\text{m}$ in mA/cm^2 (Dimensionsbetrachtung)? (-28)

5.) a) Skizzieren Sie die zwei reversiblen Cyclovoltammogramme (CV) desselben Prozesses bei 2 unterschiedlichen Scanraten und erklären Sie den Unterschied beider Kurvenverläufe.

b) Wie sieht prinzipiell ein CV aus, bei der sich unmittelbar nach erfolgter Reduktion des Analyten eine irreversible langsamere chemische Reaktion anschließt, dessen Produkte elektrochemisch inaktiv sind?

6.) a) Zeigen Sie, dass in der DSC der Wärmefluss $\dot{Q}_p = C_p \cdot \beta$ ist und wie wird C_p in der DSC bestimmt?

b) Welche der 5 Temperaturen eines Schmelzpeaks wird warum als Schmelzpunkt verwendet?

c) Zeigen Sie an 3 Kalorigrammen, wie sich der Schmelzpunkt in Abhängigkeit von β ändert?

d) Wie sehen die DSC-Kalorigramme desselben reinen und unreinen Feststoffes aus?

7.) Skizzieren und erklären Sie das Energie-Temperatur-Diagramm für ein monotropes System mit exothermer Umwandlung und die 3 zugehörigen Kalorigramme: 1. heizen, abkühlen und 2. heizen.