

Elektroanalytische Methoden - Übung 11

Kathrin Ebner

Paul Scherrer Institut

Forschungsstrasse 111

OSUA/207

5232 Villigen PSI

kathrin.ebner@psi.ch

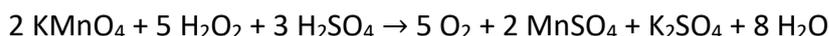
056 310 3977

Aufgabe 1: Allgemeines

- Bitte erklären Sie warum typischerweise drei Elektroden in einer elektrochemischen Zelle eingesetzt werden. Wären auch weniger möglich?
- Welche Eigenschaften sind für eine Gegen- bzw. eine Referenzelektrode relevant?
- Zn weist ein Standardpotential von -0.76 vs. SHE auf, eine häufig benutzte Referenzelektrode, die Ag/AgCl-Elektrode, ein Potential von 198 mV vs. SHE. Welches Potential ist zwischen einem Zinkblech und einer Ag/AgCl-Elektrode zu erwarten?
- Was ist der Unterschied zwischen einer potentiostatischen und einer galvanostatischen Messung?
- Was ist der Unterschied zwischen einer potentiometrischen und einer konduktometrischen Titration?

Aufgabe 2: Redox-Titration

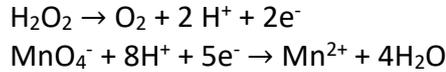
- Erklären Sie das Prinzip einer potentiometrischen Titration. Welche anderen Indikationsmethoden zur Erkennung des Äquivalenzpunktes wären vorstellbar?
- Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen Lösungen wird oftmals eine potentiometrische Titration mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung eingesetzt. Folgende Reaktion läuft ab:



- Wie viele mL 0.02 M Kaliumpermanganat-Lösung werden benötigt um den Äquivalenzpunkt zu erreichen, wenn 5 mL einer 3 wt.%igen H_2O_2 -Lösung vorgelegt wurden?
- Was ist das gemessene Potential am Äquivalenzpunkt?

$$(E_{0, \frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ V}, E_{0, \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{O}_2}} = 0.695 \text{ V})$$

Beachten Sie die folgenden Halbreaktionen:



Aufgabe 3: Zyklische Voltammetrie

- a) Bitte skizzieren Sie das Zyklovoltammogramm eines ideal reversiblen Redoxsystems $\text{S}_{\text{ox}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_{\text{red}}$. Warum weist der Stromverlauf ein Maximum auf?
- b) Beschreiben Sie, wie sich das Zyklovoltammogramm verändert, wenn sich die Scangeschwindigkeit v (i) vergrößert bzw. (ii) verkleinert.
- c) Berechnen Sie mithilfe der Randles Sevcik Gleichung den Diffusionskoeffizienten in m^2/s für in a) beschriebenes System, wenn bei einer Elektrodenfläche von 1 cm^2 ein maximaler Strom von 0.5 mA gemessen wird (25°C , $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 5 \text{ mM}$, Scanrate = 100 mV/s). Achten Sie auf die Einheiten.

Aufgabe 4: Rotierende (Ring-)Scheibenelektrode

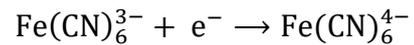
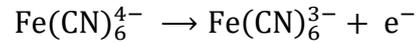
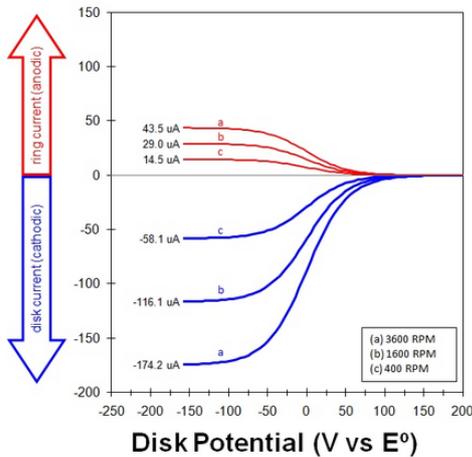
- a) Warum werden rotierende (Ring-)scheibenelektrode eingesetzt? Welches Phänomen macht man sich zu Nutze?
- b) Was ist ein Grenzstrom?

Aufgrund von Abdiffusion wird immer nur ein Teil der an der Scheibe gebildeten Reaktionsprodukte am Ring detektiert werden können. Dieses Verhältnis wird Übertragungsverhältnis N genannt und ist wie folgt definiert:

$$N = \frac{n \cdot i_R}{q \cdot i_S}$$

wobei: n ...Anzahl der an der Scheibe pro Molekül umgesetzten Elektronen
 q ... Anzahl der am Ring pro Molekül umgesetzten Elektronen
 i_R ...Ringstrom (Grenzstrombedingungen)
 i_S ...Scheibenstrom (Grenzstrombedingungen)

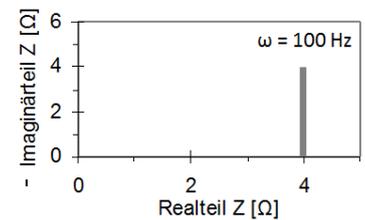
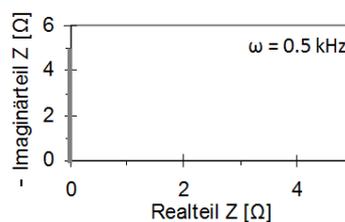
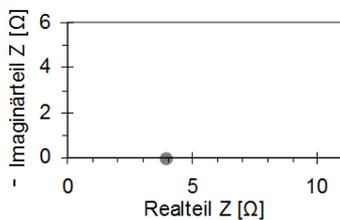
- c) Ermitteln Sie das Übertragungsverhältnis für die drei gezeigten Rotationsgeschwindigkeiten:



- d) Sauerstoff kann elektrochemisch entweder mittels der Übertragung von zwei Elektronen zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder durch die Übertragung von vier Elektronen zu Wasser reduziert werden (der zugrunde liegende komplexe Reaktionsmechanismus ist im Detail an dieser Stelle irrelevant). Oft ist es von großem Interesse herauszufinden, welche Reaktion an einem Katalysator bevorzugt abläuft. Bitte erklären Sie, wie man die rotierende Ringscheibenelektrode dazu einsetzen könnte.

Aufgabe 5: Impedanz

- a) Zeichnen Sie zu den folgenden Nyquist-Plots die zugehörigen Ersatzschaltbilder und geben Sie die Werte der Widerstände und Kondensatoren an:



- b) Bitte skizzieren Sie das Ersatzschaltbild nach Randles und den dafür charakteristischen Nyquist-Plot. Erläutern Sie die physikalische Bedeutung der einzelnen Komponenten.

Quellen:

- [1] Hamann, Vielstich; *Elektrochemie* (2005), Wiley-VCH.
 [2] Markovic, Schmidt, Stamenkovic, Ross; *Fuel Cells* 1 (2001), 105-116.
 [3] <https://www.pineresearch.com/shop/knowledgebase/pine-rotating-electrode-theory>