

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

- a) Bitte erklären Sie warum typischerweise drei Elektroden in einer elektrochemischen Zelle eingesetzt werden. Wären auch weniger möglich?

Kommen drei Elektroden zum Einsatz, fließt der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode während die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen wird. Da in dieser Konstellation theoretisch kein Strom durch die Referenzelektrode fließt und daher keine Polarisierung stattfindet, kann ein stabiles Potential eingestellt werden.

(Anmerkung: in der Praxis fließt ein sehr geringer Messstrom)

Ein elektrochemisches Experiment kann auch mit zwei Elektroden betrieben werden, wobei die Gegenelektrode zugleich die Referenzelektrode darstellt. Das gemessene Potential ist jedoch durch die Polarisierung der Gegenelektrode bestimmt und variabel. Es kann nicht zum Vergleich unterschiedlicher Experimente herangezogen werden.

- b) Welche Eigenschaften sind für eine Gegen- bzw. eine Referenzelektrode relevant?

Gegenelektrode: gut leitend, größer als die Arbeitselektrode (soll nicht limitierend wirken), stabil im Elektrolyten bei den auftretenden Potentialen

Referenzelektrode: konstantes und bekanntes Potential, nicht polarisierbar, misst Potential möglichst nahe an der Arbeitselektrode (Potentialabfall gering halten!) und schirmt diese dabei möglichst wenig ab (Luggin-Kappillare).

- c) Zn weist ein Standardpotential von -0.76 V 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?

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^+)_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^+)_{\text{NHE}} - E^\circ(\text{Ag}/\text{AgCl})_{\text{NHE}} = -0.958 \text{ V}$$

- d) Was ist der Unterschied zwischen einer potentiostatischen und einer galvanostatischen Messung?

Bei einer potentiostatischen Messung wird das Potential, bei einer galvanostatischen Messung der Strom konstant gehalten.

- e) Was ist der Unterschied zwischen einer potentiometrischen und einer konduktometrischen Titration?

Potentiometrisch: Das Fortschreiten der Elektrodenreaktion wird anhand des Elektrodenpotentials verfolgt

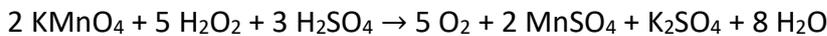
Konduktometrisch: Das Fortschreiten der Elektrodenreaktion wird anhand der Leitfähigkeit (gegeben durch die Ionenkonzentration in der Elektrolytlösung) verfolgt

Aufgabe 2: Redox-Titration

- a) Sie haben in Aufgabe 1 bereits das Prinzip einer potentiometrischen Titration erklärt. Welche anderen Indikationsmethoden zur Erkennung des Äquivalenzpunktes wären vorstellbar? Nennen Sie mindestens drei.

Konduktometrisch, amperometrisch, pH-Indikation, photometrisch, Farbumschlag (Indikatoren)

- b) Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen Lösungen wird oftmals eine potentiometrische Titration mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung eingesetzt. Folgende Reaktion läuft ab:



- i. 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? ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$, $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34.0147 \text{ g mol}^{-1}$)

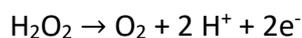
$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m}{M} = \frac{0.03 * 5 \text{ mL} * 0.997 \text{ g mL}^{-1}}{34.0147 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0044 \text{ mol}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2} * 2}{5} = \frac{0.0044 \text{ mol} * 2}{5} = 0.00176 \text{ mol}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{c_{\text{KMnO}_4}} = \frac{0.00176 \text{ mol}}{0.020 \text{ mol L}^{-1}} = 0.088 \text{ L} = 88 \text{ mL}$$

- ii. 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:



Am Äquivalenzpunkt sind die Potentiale beider Halbzellen identisch und jeweils gleich dem Potential am Äquivalenzpunkt. $E_{eq} = E_1 = E_2$

Um diesen nun zu berechnen, bringen wir die Halbgleichungen zuerst auf denselben Nenner:

$$(2 + 5)E_{eq} = 5 * (E_{0, \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + \frac{0.059}{5} * \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}) + 2 * (E_{0, \frac{H_2O_2}{O_2}} + \frac{0.059}{2} * \log \frac{[O_2][H^+]^2}{[H_2O_2]})$$

$$7E_{eq} = 5E_{0, \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + 2E_{0, \frac{H_2O_2}{O_2}} + 0.059 * \log \frac{[O_2][MnO_4^-][H^+]^{10}}{[H_2O_2][Mn^{2+}]}$$

$$\text{Wobei } [Mn^{2+}] = \frac{2}{5}[O_2] \text{ und } [MnO_4^-] = \frac{2}{5}[H_2O_2]$$

$$7E_{eq} = 5E_{0, \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + 2E_{0, \frac{H_2O_2}{O_2}} + 0.059 * \log \frac{\frac{2}{5}[H_2O_2][O_2][H^+]^{10}}{\frac{2}{5}[H_2O_2][O_2]}}$$

$$7E_{eq} = 5E_{0, \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + 2E_{0, \frac{H_2O_2}{O_2}} + 0.059 * \log [H^+]^{10}$$

$$7E_{eq} = 5E_{0, \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + 2E_{0, \frac{H_2O_2}{O_2}} - 0.59 * pH$$

Annahme $pH=0$, daher fällt $-0.59 * pH$ weg

$$E_{eq} = \frac{5E_{0, \frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + 2E_{0, \frac{H_2O_2}{O_2}}}{7} = \frac{5 * 1.51 V + 2 * 0.695}{7} = 1.28 V$$

Allgemeine Formel (für pH-unabhängige Reaktionen):

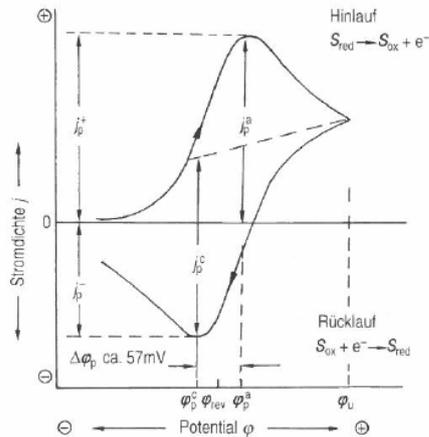
$$E_{eq} = \frac{z_1 * E_1^0 + z_2 * E_2^0}{z_1 + z_2}$$

Aufgabe 3: Zyklische Voltammetrie

- a) Bitte skizzieren Sie das Zyklovoltammogramm eines ideal reversiblen Redoxsystems



Warum weist der Stromverlauf ein Maximum auf?



Da die Konzentration der reaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche abnimmt („verarmt“), nimmt der Strom nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder ab.

- b) Beschreiben Sie, wie sich das Zyklovoltammogramm verändert, wenn sich die Scangeschwindigkeit v (i) vergrößert bzw. (ii) verkleinert.

(i) Der Peakstrom wird höher, das Peakpotential bleibt aber gleich.

(ii) Der Peakstrom wird niedriger, das Peakpotential bleibt aber gleich.

- 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.

$$i_p = 0.4463 nFAc \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{0.5} \quad \text{Daraus folgt: } D = \frac{\left(\frac{i_p}{0.4463 nFAc} \right)^2 * RT}{nFv}$$

$$D = \frac{\left(\frac{0.5 * 10^{-3} \text{ A}}{0.4463 * 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} * \frac{1 \text{ cm}^2}{10000 \frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2}} * 5 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}} \right)^2 * 8.314 \frac{\text{kg} * \text{m}^2}{\text{s}^2 * \text{K} * \text{mol}} * 298.15 \text{ K}}{96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} * 0.1 \frac{\text{V}}{\text{s}}}$$

$$= 1.39 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\text{Wobei } 1V = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$$

Aufgabe 4: Rotierende (Ring-)Scheibenelektrode

- a) Warum werden rotierende (Ring-)scheibenelektrode eingesetzt? Welches Phänomen macht man sich zu Nutze?

Um den Einfluss der Konvektion auf das System zu kennen, wird durch die Rotation der Elektrode Konvektion in einer kontrollierten Art und Weise bewusst erzwungen. Der erzeugte stabile laminare Fluss führt zu einer konstanten Diffusionsschichtdicke, welche wiederum einen konstanten Strom des Reaktanden zur Elektrodenoberfläche zur Folge hat. (Hier findet also kein Verarmen der Konzentration statt – vergleiche mit einer statischen Elektrode!).

- b) Was ist ein Grenzstrom?

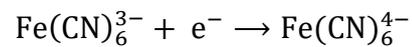
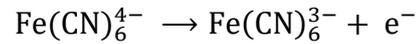
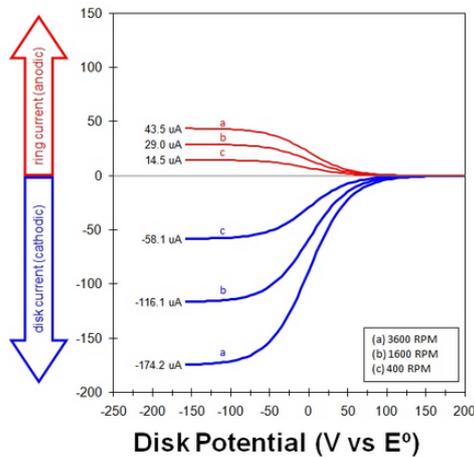
Der Grenzstrom ist der maximal auftretende Strom, welcher von der Diffusion des Reaktanden bestimmt wird. Ein Erhöhen des Elektrodenpotentials führt (solange keine anderen Reaktionen auftreten) also nicht mehr zur Erhöhung des Stromes.

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:



$$N = \frac{1 * 43.5 \mu\text{A}}{1 * 174.2 \mu\text{A}} = \frac{1 * 29.0 \mu\text{A}}{1 * 116.1 \mu\text{A}} = \frac{1 * 14.5 \mu\text{A}}{1 * 58.1 \mu\text{A}} = 0.25$$

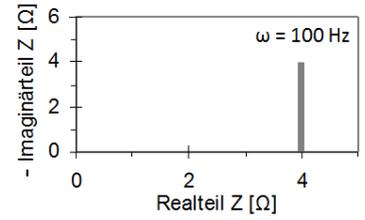
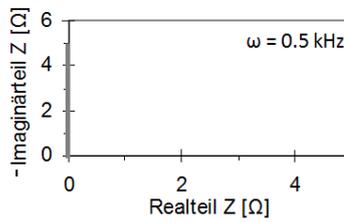
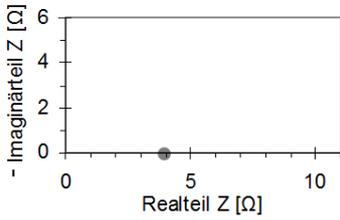
Das Übertragungsverhältnis ist von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängig. (!)

- 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.

Während an der Scheibe das Potential verändert wird, wird am Ring ein Potential angelegt, welches zur Oxidation (und somit zur Detektion) von H_2O_2 führt.

Aufgabe 5: Impedanz

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



$$R = \text{Re}(Z) = 4 \Omega$$



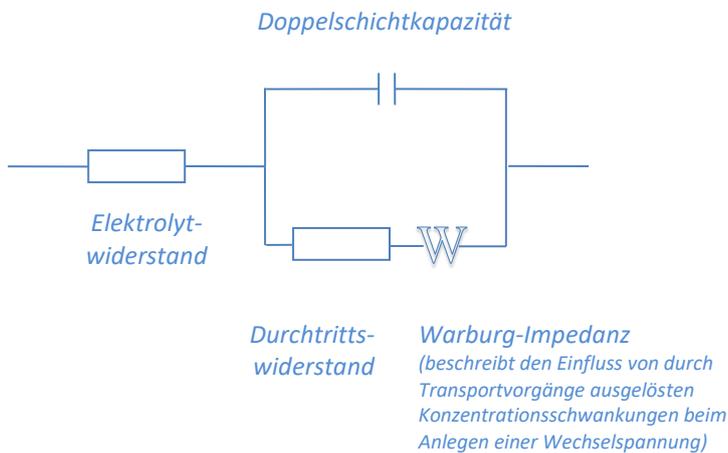
$$C = -\frac{1}{\omega \cdot \text{Im}(Z)} = \frac{1}{500\text{Hz} \cdot 5\Omega} = 0.4\text{mF}$$

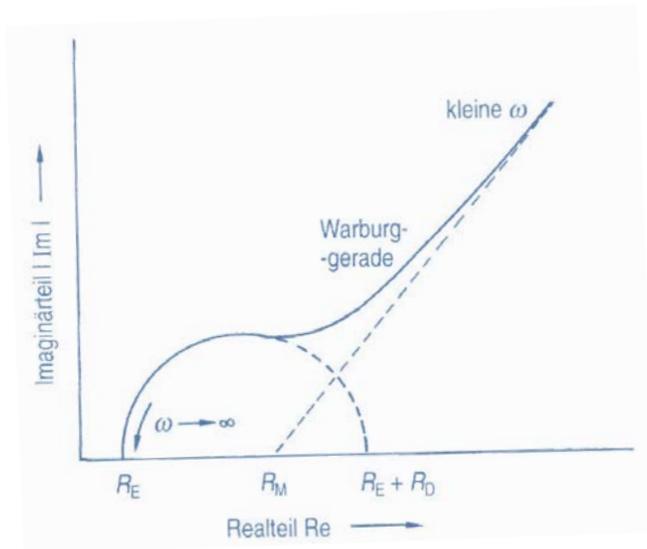


$$R = \text{Re}(Z) = 4 \Omega$$

$$C = -\frac{1}{\omega \cdot \text{Im}(Z)} = \frac{1}{100\text{Hz} \cdot 4\Omega} = 2.5\text{mF}$$

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>