

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

# Physikalische Chemie für Fortgeschrittene

Sommersemester 2014

## Protokoll

### Versuch 7

### Elektrodenkinetik

Betreuer: Priv.-Doz. Dr. Klaus-Dieter Schulze

Praktikanten: Mareike Lochas (#####) \_\_\_\_\_

Toshiki Ishii (#####) \_\_\_\_\_

Durchführung: 03.07.2014

Protokollabgabe: 14.07.2014

# 1 Einleitung

Elektrodenreaktionen sind von großer Bedeutung in technischen Prozessen. Kinetik und Stromfluss solcher Reaktionen hängen dabei von den thermodynamischen Größen, der Energie des Übergangszustandes und der angelegten Spannung ab. Insbesondere die Spannungsabhängigkeit spielt dabei eine große Rolle, da mit steigender Spannung einerseits die Umsetzungsgeschwindigkeit steigt, andererseits aber auch der Wirkungsgrad sinkt. Der ökonomische Betrieb großer Anlagen erfordert deshalb genaue Kenntnis dieses nicht-linearen Zusammenhangs zwischen Spannung und Strom, der im vorliegenden Experiment anhand zweier Beispiele untersucht werden soll.

## 2 Theorie

### 2.1 Faraday-Gesetz

Die Ladung  $q$ , die ein Teilchen transportiert, ist gleich seiner eigenen Ladung  $z \cdot e$ , sodass  $N$  Teilchen entsprechend eine Ladung von

$$q = z \cdot e \cdot N \quad (1)$$

transportieren. Dabei ist  $z$  die Ladungszahl des Teilchens (in Elementarladungen) und  $e$  die Elementarladung. Die Teilchenanzahl  $N$  kann als Produkt

$$N = n \cdot N_A$$

mit der Stoffmenge  $n$  und der Avogadro-Konstante  $N_A$  ausgedrückt werden, womit Gleichung 1 zu

$$\begin{aligned} q &= n \cdot z \cdot e \cdot N_A \\ &= n \cdot z \cdot F \end{aligned} \quad (2)$$

mit der FARADAY-Konstante  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  wird.

### 2.2 Stromdichte

Da Elektrodenreaktionen eine Form von Oberflächenreaktionen darstellen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit solcher Reaktionen auf die Stoffmengenänderung an einer Oberfläche und nicht auf die Konzentrationsänderung bezogen. Es gilt

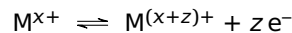
$$v = \frac{dn_i}{\nu_i \cdot A \cdot dt} \quad (3)$$

Dabei ist

- $v$  die Reaktionsgeschwindigkeit
- $n_i$  die Konzentration einer Spezies
- $\nu_i$  die stöchiometrische Zahl (mit positivem Vorzeichen für Produkte und negativem für Reaktanden) dieser Spezies in der Reaktionsgleichung
- $A$  die Oberfläche der Elektrode

- $t$  die Zeit

Für eine einfache Elektrodenreaktion wie



ist die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit damit gegeben als Differenz der Geschwindigkeiten der Oxidationsreaktion (anodisch, Geschwindigkeit  $v_A$ ) der reduzierten Spezies mit der Konzentration  $c_{red}$  und der Reduktionsreaktion (kathodisch, Geschwindigkeit  $v_K$ ) der oxidierten Spezies mit der Konzentration  $c_{ox}$

$$\begin{aligned} v &= v_A - v_K \\ &= k_A \cdot c_{red} - k_K \cdot c_{ox} \end{aligned} \quad (4)$$

Die Verknüpfung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stromdichte

$$j = \frac{dq}{A \cdot dt}$$

ist durch das 1. FARADAY-Gesetz (Gleichung 2) gegeben, denn nach Einsetzen desselben

$$j = \frac{z \cdot F}{A} \cdot \frac{dn}{dt}$$

ergibt sich nach Gleichung 3

$$j = z \cdot F \cdot v \quad (5)$$

### 2.3 Geschwindigkeitskonstante einer Elektrodenreaktion

Die Geschwindigkeitskonstante einer Elektrodenreaktion ist zusätzlich zu den Faktoren, die allen chemischen Reaktionen gleich sind, von der angelegten Spannung abhängig. Diese Abhängigkeit lässt sich mithilfe der EYRING-Gleichung

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{R \cdot T}}, \quad (6)$$

wobei

- $\kappa$  der Transmissionskoeffizient (Anteil der Übergangszustände, die zur Produktbildung führen)
- $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante
- $T$  die absolute Temperatur
- $h$  das PLANCKSches Wirkungsquantum
- $\Delta^\ddagger G$  die molare Aktivierungs-GIBBS-Energie
- $R = k_B \cdot N_A$  die ideale Gaskonstante

ist, berücksichtigen. Die Reaktionskoordinate kann näherungsweise mit dem Abstand von der Elektrode gleichgesetzt werden. Die Aktivierungs-GIBBS-Energie ist damit gleich der GIBBS-Energie im Elektrodenabstand  $x_{max} = \alpha \cdot d$ , mit dem geometrischen Faktor  $\alpha$  und der Dicke der Doppelschicht  $d$  (siehe auch Abbildung 1, Versuchsvorschrift<sup>[1]</sup>). Nun wird die chemische Aktivierungs-GIBBS-Energie

durch das COULOMB-Potential in der Doppelschicht überlagert. Unter Annahme eines linearen Verlaufes des elektrischen Potentials in der Doppelschicht (HELMHOLTZ-Potential) ergibt sich die gesamte Aktivierungs-GIBBS-Energie für die anodische Reaktion zu

$$\Delta^\ddagger G_A = \Delta^\ddagger G_A^\circ - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi \quad (7)$$

und für die kathodische zu

$$\Delta^\ddagger G_K = \Delta^\ddagger G_K^\circ + (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi \quad (8)$$

Einsetzen dieser Aktivierungs-GIBBS-Energien in Gleichung 6 und anschließendes Einsetzen der Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung 4 liefert

$$v = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_A^\circ - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \cdot c_{red} - \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_K^\circ + (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \cdot c_{ox}$$

Bei konstanter Temperatur lassen sich die  $\kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_i^\circ}{R \cdot T}}$ -Terme zu Konstanten zusammenfassen, die den Geschwindigkeitskonstanten im spannungslosen Zustand entsprechen:

$$v = k_A^\circ \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \cdot c_{red} - k_K^\circ \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \cdot c_{ox} \quad (9)$$

## 2.4 Butler-Volmer-Gleichung

Einsetzen von Gleichung 9 in Gleichung 5 liefert für die Stromdichte

$$j = z \cdot F \cdot \left( k_A^\circ \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \cdot c_{red} - k_K^\circ \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \cdot c_{ox} \right) \quad (10)$$

Bei  $\Delta\varphi = 0$  sind anodische und kathodische Stromstärke gleich der im dynamischen Gleichgewicht fließenden Austauschstromdichte

$$j_0 = z \cdot F \cdot k_A^\circ \cdot c_{red} \quad (11)$$

$$= z \cdot F \cdot k_K^\circ \cdot c_{ox} \quad (12)$$

Durch Substitution der  $z \cdot F \cdot k_i^\circ$ -Terme in 10 nach den Gleichungen 11 und 12 ergibt sich eine Formulierung der BUTLER-VOLMER-Gleichung:

$$j = j_0 \cdot \left( \frac{c_{red}}{c_{red}^\circ} \cdot e^{+\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} - \frac{c_{ox}}{c_{ox}^\circ} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \right) \quad (13)$$

Bei nicht diffusionskontrollierten Reaktionen kann von  $\frac{c_{ox}}{c_{ox}^\circ} = \frac{c_{red}}{c_{red}^\circ} = 1$  ausgegangen werden. Da die lokalen Konzentrationen an der Elektrode nicht gemessen werden können, wird diese Näherung im Folgenden angewandt.

## 2.5 Näherung für kleine Stromdichten

Für kleine Stromdichten lassen sich die Exponentialfunktionen in 13 durch das TAYLOR-Polynom 1. Ordnung approximieren. Es folgt

$$\begin{aligned} j &= j_0 \cdot \left( \left( 1 + \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T} \right) - \left( 1 - \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T} \right) \right) \\ &= j_0 \cdot \frac{z \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T} \end{aligned} \quad (14)$$

Zur Berechnung der Austauschstromdichte kann diese Gleichung nach  $j_0$  umgestellt werden, wobei der Quotient  $\frac{\Delta\varphi}{j}$  als spezifischer Durchtrittswiderstand  $R_D$  interpretiert werden kann:

$$j_0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot R_D} \quad (15)$$

## 2.6 Näherung für mittlere Stromdichten

Der Bereich mittlerer Stromdichten, die groß genug sind, dass einer der beiden Terme in Gleichung 13 sehr klein wird, aber klein genug sind, sodass der Einfluss der Diffusion auf die makroskopische Kinetik vernachlässigbar ist, erlaubt eine Auswertung von  $\alpha$ . Es gilt

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot \Delta\varphi} \cdot \ln \frac{j_A}{j_0} \\ &= 1 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot \Delta\varphi} \cdot \ln \frac{j_K}{j_0} \end{aligned} \quad (16)$$

## 3 Durchführung

Eine Reihe bereitgestellter wässriger Lösungen wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Dazu wurde zunächst jeweils das Ruhepotential (*open circuit potential*) gemessen und dann eine Cyclovoltammetriekurve aufgenommen, wobei die Ruhespannung als Startwert verwendet wurde. Die Messungen wurden jeweils im elektrochemischen Fenster des Lösungsmittels durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode betrug  $500 \text{ min}^{-1}$ , außer beim letzten Zyklus von Experiment 4 ( $1500 \text{ min}^{-1}$ ).

Tabelle 1: Übersicht der durchgeführten Experimente.

Lösung	Elektrode	Ruhepotential $\frac{\varphi_0}{V}$	Potentialbereich $\frac{\varphi_1 \dots \varphi_2}{V}$	Scan-Rate $\frac{dU}{dt} \cdot \frac{s}{V}$
1 10 mmol L <sup>-1</sup> FeSO <sub>4</sub> 5 mmol L <sup>-1</sup> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Glaskohlenstoff	0,55871	0,450... 1,000	0,0050
2	Platin	0,47298	0,350... 1,000	0,0050
3 1 mol L <sup>-1</sup> MeOH 0,5 mol L <sup>-1</sup> HCl	Platin	0,55732	-0,200... 1,150	0,0500
4 1 mol L <sup>-1</sup> MeOH 0,5 mol L <sup>-1</sup> NaOH	Platin	-0,27111	-0,500... 0,700	0,0500
5	Platin		-0,500... 0,700	0,1500
6	Platin		-0,500... 0,700	0,3000
7 1 mol L <sup>-1</sup> MeOH 0,5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Platin	0,40762	-0,200... 1,100	0,0500
8 1 mol L <sup>-1</sup> MeOH 0,5 mol L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub>	Platin	0,40544	-0,300... 1,100	0,0500

## 4 Auswertung

### 4.1 System $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

#### 4.1.1 Darstellung der Messwerte

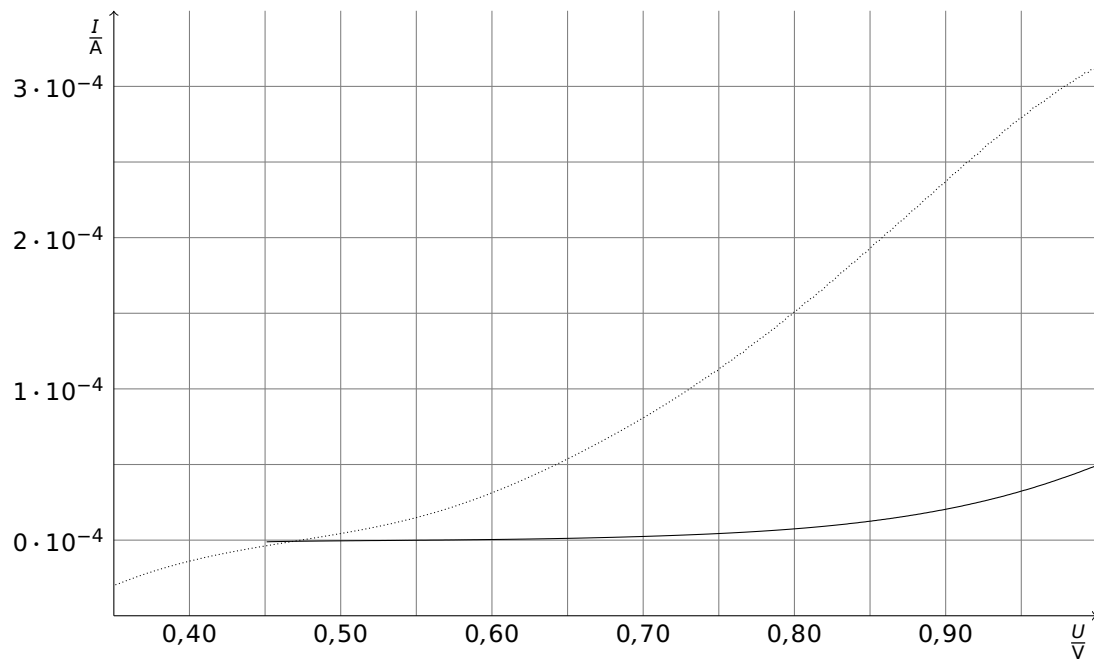


Abbildung 1: Darstellung der Messwerte aus der Voltammetrie des Systems  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  an Glaskohlenstoff- (durchgezogen) und Platinelektrode (gepunktet).

#### 4.1.2 Austauschstromdichte (Glaskohlenstoff)

Eine Auswertung des Bereiches niedriger Ströme um die Ruhespannung durch Fit an Gleichung 14 liefert die Austauschstromstärke:

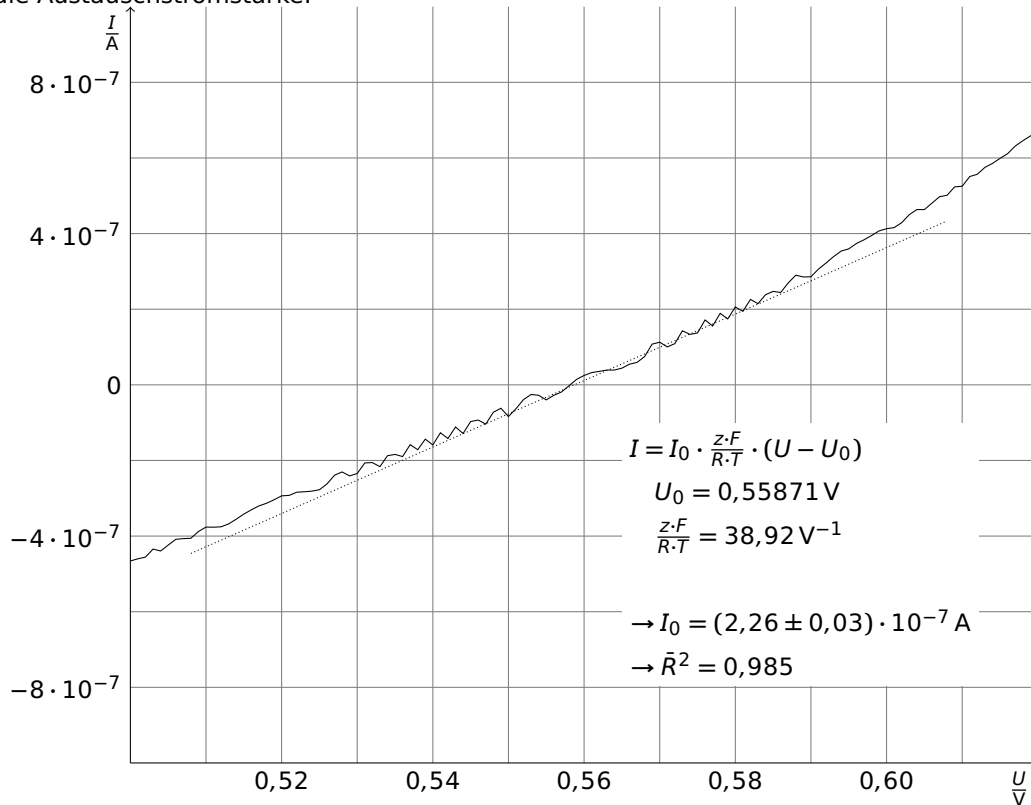


Abbildung 2: Linearer Fit (gepunktet) an die gemessenen Ströme (durchgezogen, Messungen in 0,001 V-Schritten) der Cyclovoltammetrie von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  an Glaskohlenstoff im Bereich 0,508 V... 0,608 V.

Aus der Stromstärke kann die Stromdichte berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 j_0 &= \frac{I_0}{A} \\
 &= \frac{2,26 \cdot 10^{-7} \text{ A}}{0,070 \text{ cm}^2} \\
 &= 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}
 \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten berechnen sich nach den Gleichungen 11 und 12:

$$\begin{aligned}
 k_A^\circ &= \frac{j_0}{z \cdot F \cdot c_{\text{red}}} = \\
 k_K^\circ &= \frac{j_0}{z \cdot F \cdot c_{\text{ox}}} \\
 &= \frac{3,23 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,010 \text{ mol L}^{-1}} \\
 &= 3,35 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}
 \end{aligned}$$

### 4.1.3 Geometrischer Faktor (Glaskohlenstoff)

Der geometrische Faktor  $\alpha$  lässt sich durch Fit an Gleichung 16 bestimmen:

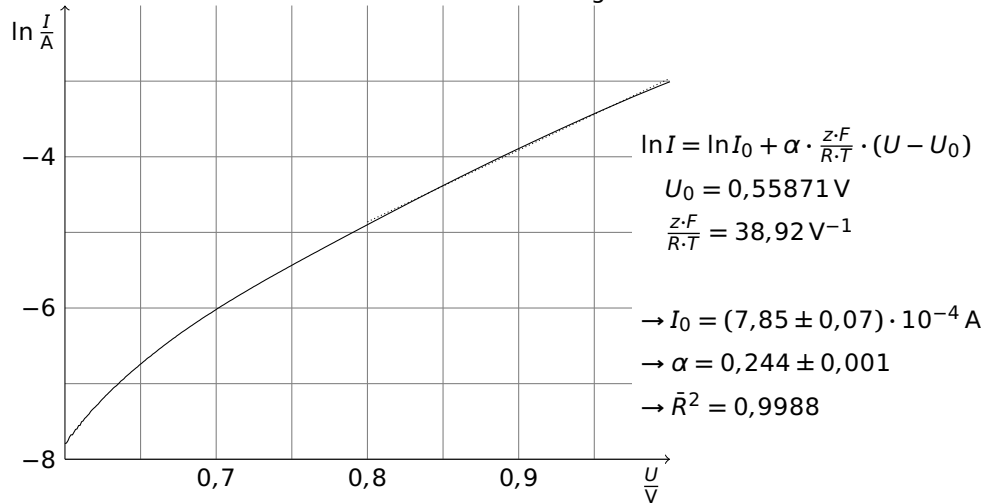


Abbildung 3: Linearer Fit (gepunktet) der gemessenen Ströme der Cyclovoltammetrie (durchgezogen, Messungen in 0,001 V-Schritten) von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  an Glaskohlenstoff an Gleichung 16 für den Bereich 0,800 V... 1,000 V.

### 4.1.4 Austauschstromdichte (Platin)

Analog zum obigen Vorgehen liefert ein Fit an Gleichung 14

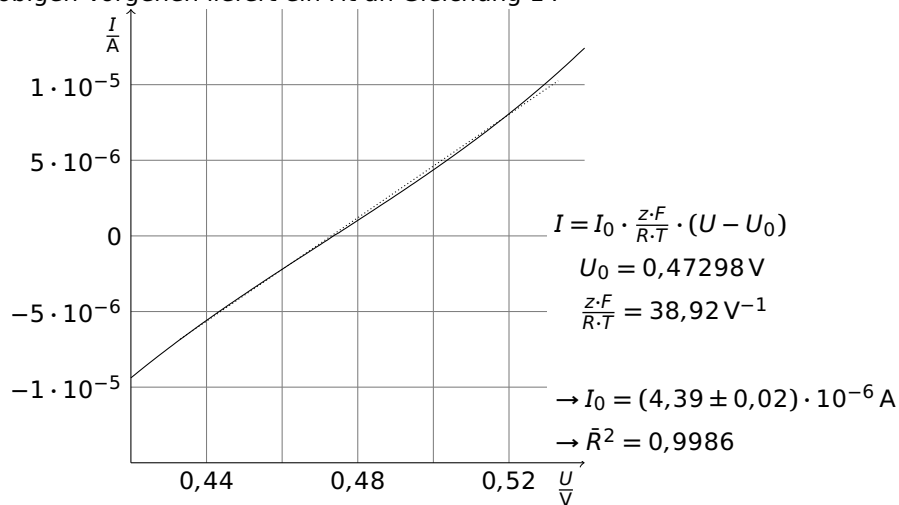


Abbildung 4: Linearer Fit (gepunktet) an die gemessenen Ströme (durchgezogen, Messungen in 0,001 V-Schritten) der Cyclovoltammetrie von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  an Platin im Bereich 0,433 V... 0,533 V.

Die Austauschstromdichte ist damit

$$\begin{aligned}
 j_0 &= \frac{4,39 \text{ A}}{0,070 \text{ cm}^2} \\
 &= 6,27 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}
 \end{aligned}$$



und die Geschwindigkeitskonstanten

$$k_A^{\circ} = k_K^{\circ} = \frac{6,27 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,010 \text{ mol L}^{-1}} \\ = 6,50 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$$

#### 4.1.5 Geometrischer Faktor (Platin)

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, wird das Redoxsystem bei großen positiven Elektrodenpotentialen bereits merklich durch Diffusion gehemmt. Eine Auswertung des höchsten gemessenen Potentialbereiches ist damit anders als im Fall der Glaskohlenstoffelektrode nicht möglich. Es wurde stattdessen ein mittlerer Bereich für den logarithmischen Fit gewählt:

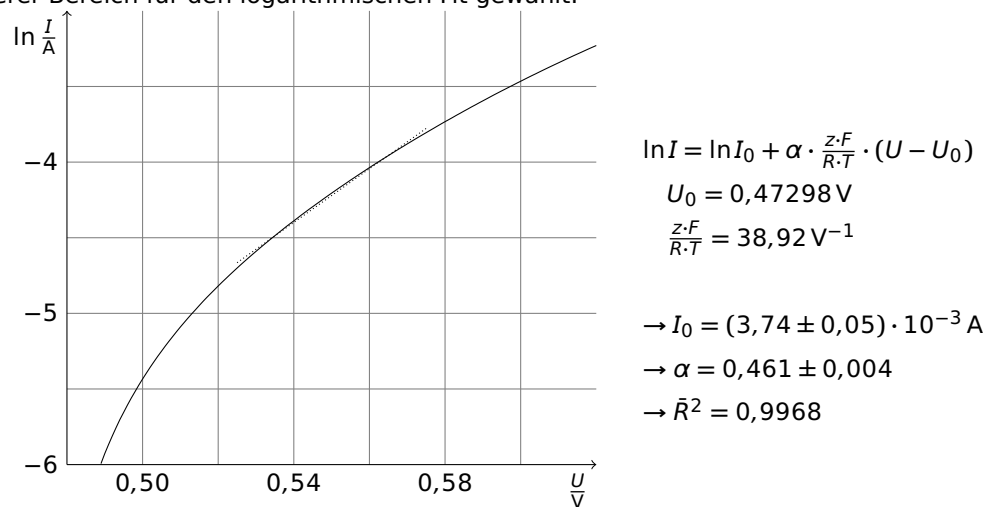


Abbildung 5: Nicht-linearer Fit (gepunktet) der gemessenen Ströme der Cyclovoltammetrie (durchgezogen, Messungen in 0,001 V-Schritten) von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  an Platin an Gleichung 16 für den Bereich 0,525 V... 0,575 V.

#### 4.1.6 Fit an Butler-Volmer-Gleichung (Platin)

Alternativ zur Auswertung mit der TAFEL-Gleichung ist auch ein direkter Fit an die BUTLER-VOLMER-Gleichung (Gleichung 13) möglich:

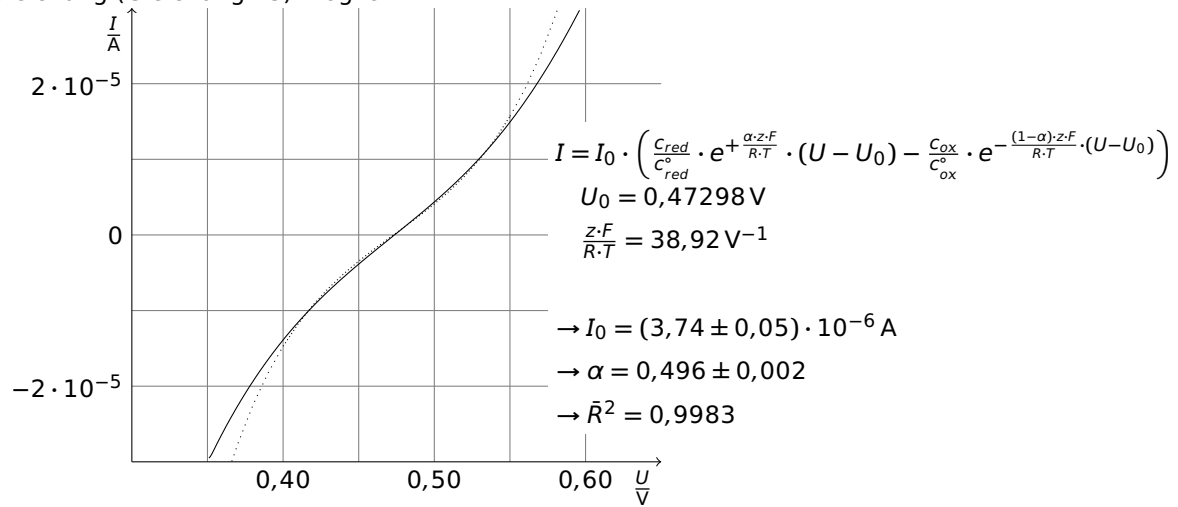


Abbildung 6: Fit der gemessenen Ströme der Cyclovoltammetrie (durchgezogene Linie, Messungen in 0,001V-Schritten) von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  an Platin an Gleichung 13 für den Bereich 0,400 V... 0,550 V.

## 4.2 Oxidation von Methanol

### 4.2.1 Einfluss des Elektrolyten und der Diffusion

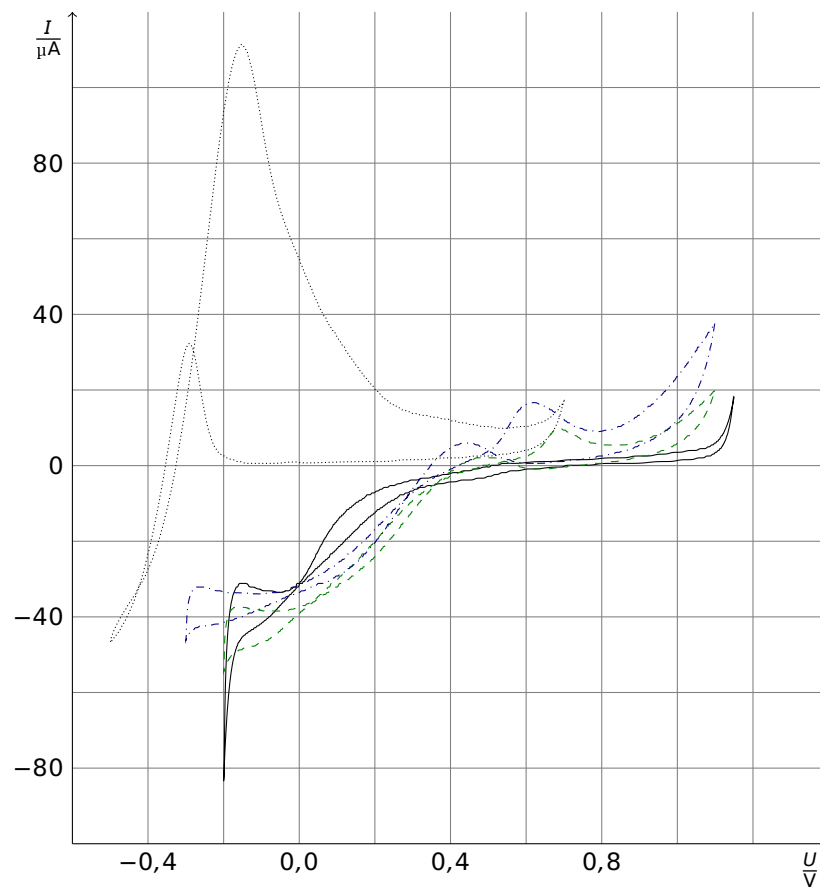


Abbildung 7: Cyclovoltammogramm der Oxidation von MeOH an einer Pt-Elektrode bei einer Scan-Geschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  in verschiedenen Elektrolyten: HCl (durchgezogen),  $\text{HNO}_3$  (gestrichelt),  $\text{NaNO}_3$  (gestrichpunktet), NaOH (gepunktet).

Für die in verschiedenen Elektrolyten aufgenommenen Kurven (Experimente 3, 4, 7 und 8) wurden die Peaks der Stromstärke des jeweils letzten Oxidationssweeps (bei Experiment 4 zusätzlich der vorletzte, da der letzte mit veränderter Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode bestimmt wurde) bestimmt und die dazugehörige Spannung abgelesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausgewertete Daten zum Einfluss von Elektrolyt und Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode auf die Geschwindigkeit der anodischen MeOH-Oxidation.

Elektrolyt	Strompeak	Potential	Rotationsgeschwindigkeit
	$\frac{I}{\text{A}}$	$\frac{\varphi}{\text{V}}$	$\frac{\omega}{2\pi \text{ min}^{-1}}$
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$	–	–	500
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$	$1,026 \cdot 10^{-5}$	0,688	500
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	$1,668 \cdot 10^{-5}$	0,621	500
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$	$1,115 \cdot 10^{-4}$	-0,151	500
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$	$1,114 \cdot 10^{-4}$	-0,152	1500

#### 4.2.2 Einfluss der Scan-Geschwindigkeit

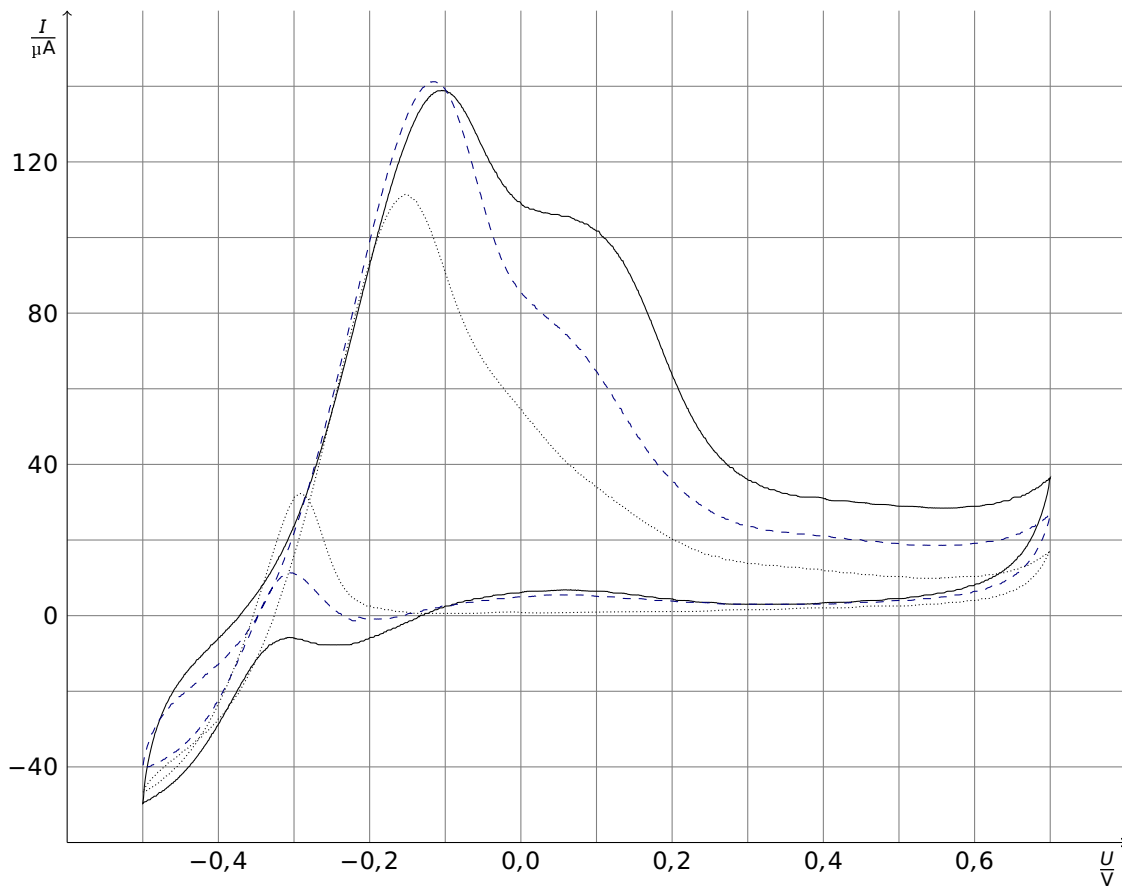


Abbildung 8: Cyclovoltammogramm der Oxidation von MeOH an Pt-Elektrode in  $\text{HNO}_3$  bei verschiedenen Scan-Geschwindigkeiten:  $50 \text{ mVs}^{-1}$  (gepunktet),  $150 \text{ mVs}^{-1}$  (gestrichelt),  $300 \text{ mVs}^{-1}$  (durchgezogen).

Für den Elektrolyten NaOH wurden die Peakströme der bei verschiedenen Scan-Geschwindigkeiten aufgenommenen Cyclovoltammogramme jeweils aus dem letzten Peak (bei Experiment 4 aus dem vorletzten) bestimmt. Außerdem wurde jeweils der letzte Peak im Bereich  $-0,300 \text{ V} \dots 0,500 \text{ V}$  integriert und nach Gleichung 2 unter den Annahmen, dass der Strom nur von der Elektrolyse von MeOH herrührt und dass  $z = 6$ , berechnet, beispielsweise

$$\begin{aligned} n &= \frac{6,77 \cdot 10^{-4} \text{ C}}{6 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \\ &= 1,17 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ausgewertete Daten zum Einfluss der Scan-Geschwindigkeit auf die anodische MeOH-Oxidation in  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH.

Scan-Geschwindigkeit	Strompeak	Potential	Ladung	Stoffmenge
$\frac{r}{\text{Vs}^{-1}}$	$\frac{I}{\text{A}}$	$\frac{\varphi}{\text{V}}$	$\frac{q}{10^{-4} \text{ C}}$	$\frac{n}{10^{-10} \text{ mol}}$
0,050	$1,115 \cdot 10^{-4}$	-0,151	6,77	11,7
0,150	$1,412 \cdot 10^{-4}$	-0,116	3,28	5,67
0,300	$1,389 \cdot 10^{-4}$	-0,105	2,01	3,47

## 5 Zusammenfassung

### 5.1 System $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Für das Redoxsystem  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (jeweils  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  in  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) wurden mittels Cyclovoltammetrie bei  $5 \text{ mV s}^{-1}$  folgende Parameter bestimmt:

Tabelle 4: Elektrodenkinetische Parameter des Systems  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (jeweils  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  in  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ).

		an Glaskohlenstoff	an Platin	Einheit
Austauschstromdichte	$j_0$	$3,23 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-5}$	$\text{A cm}^{-2}$
Reaktionsgeschwindigkeit im Gleichgewicht	$k^\circ$	$3,35 \cdot 10^{-8}$	$6,50 \cdot 10^{-7}$	$\text{m s}^{-1}$
Geometrischer Faktor	$\alpha$	0,244	0,461	1

### 5.2 Oxidation von Methanol

Die Ergebnisse der Oxidation von MeOH sind in Tabelle 2 auf Seite 10 und Tabelle 3 auf Seite 11 zusammengefasst.

## 6 Diskussion

### 6.1 System $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Aus den Messdaten ist zu erkennen, dass die Redoxreaktion



an Platin schneller abläuft als an Glaskohlenstoff. Der Übergangszustand ist zudem an Platin elektrodenferner.

Für den Fall der Platinelektrode sind die bestimmten Werte von fragwürdiger Genauigkeit, da die Reaktion an der Platinelektrode so schnell abläuft, dass Diffusionshemmung eine entscheidende Rolle spielt. Um den Fehler abzuschätzen, wäre es sinnvoll, die Reaktion bei anderen Rotationsgeschwindigkeiten der Elektrode durchzuführen und die erhaltenen Daten nach der gleichen Methode auszuwerten. Allgemein ist zu erwarten, dass der Fehler mit steigender Rotationsgeschwindigkeit sinken sollte, da dann die Diffusion einen geringeren Einfluss ausübt.

### 6.2 Oxidation von Methanol

#### 6.2.1 Einfluss des Elektrolyten

In den gemessenen Daten ist ein erheblicher Einfluss des Elektrolyten auf die Oxidation von MeOH zu erkennen. Am besten verläuft die Reaktion in NaOH. Hier reicht einerseits bereits ein relativ niedriges

Potential von  $-0,151\text{ V}$ , andererseits ist die Peakhöhe mit  $1,115 \cdot 10^{-4}\text{ A}$  im Vergleich zu den anderen getesteten Elektrolyten sehr hoch.

In den  $\text{NO}_3^-$ -haltigen Elektrolyten verläuft die Oxidation weniger gut. In beiden Elektrolyten liegt das Potential mit über  $+0,6\text{ V}$  wesentlich höher und die Ströme betragen nur einen Bruchteil des in NaOH beobachteten.  $\text{NaNO}_3$  ist als Elektrolyt etwas besser als  $\text{HNO}_3$ , der Unterschied zwischen den beiden ist aber kleiner als die jeweiligen Unterschiede zu NaOH.

MeOH liegt in der NaOH-Lösung teilweise deprotoniert vor. Dies erleichtert über die negative Ladung des  $\text{MeO}^-$  die Annäherung an die Anode, was als kinetischer Effekt zu einer Erhöhung der Stromdichte führt. Auch dass  $\text{MeO}^-$  eine negative Ladung aufweist und so besser  $e^-$  abgeben kann und dass bei der Oxidation nur noch  $3\text{ H}^+$  entstehen, begünstigt die Reaktion im Sinne einer Verschiebung des Gleichgewichts, was als thermodynamischer Effekt zur Absenkung des zur Oxidation notwendigen Elektrodenpotentials führt.

Dass die Reaktion in  $\text{NaNO}_3$  besser läuft als den Säuren (insbesondere im Vergleich mit  $\text{HNO}_3$ ), ist vermutlich auf die schwache Protonierung von MeOH im Säuren zurückzuführen, die in Umkehrung des Effekts von NaOH die Oxidation erschwert.

Es konnte nicht erklärt werden, warum die Reaktion in HCl gar nicht abläuft. Zur Klärung dieser Frage wären unter anderem Untersuchungen mit einer anderen Elektrode sinnvoll, um festzustellen, ob dies ein generelles Problem des Elektrolyten HCl darstellt oder ob es nur in Verbindung mit Platin-Elektroden auftritt. Im ersteren Fall läge das Problem in einer Reaktion zwischen MeOH und HCl, die dann jedoch vermutlich nur in Elektrodennähe stattfindet, und zur Bildung einer elektroinaktiven Spezies führen könnte. Im letzteren Fall wären vermutlich Reaktionen von HCl mit der Platin-Elektrode selbst verantwortlich.

### 6.2.2 Einfluss der Diffusion

Es konnte kein Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf die Oxidation von MeOH in NaOH festgestellt werden. Damit lässt sich eine Diffusionshemmung der Reaktion ausschließen.

Zu erkennen war jedoch ein Anstieg des anodischen Stromes der durch Reduktion des Elektrolyten, der bei Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit von  $500\text{ min}^{-1}$  auf  $1500\text{ min}^{-1}$  von  $3,309 \cdot 10^{-5}\text{ A}$  auf  $4,674 \cdot 10^{-5}\text{ A}$  anstieg (jeweils bei  $-0,500\text{ V}$ ), was einer Ver-1,41-fachung entspricht.

### 6.2.3 Einfluss der Scan-Geschwindigkeit

Bei Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit von  $50\text{ mVs}^{-1}$  auf  $150\text{ mVs}^{-1}$  steigt sowohl die maximale Stromdichte als auch das dazugehörige Potential. Außerdem taucht eine Schulter bei etwa  $+0,08\text{ V}$  auf. Bei weiterer Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit auf  $300\text{ mVs}^{-1}$  wird diese Schulter deutlicher; die bessere Trennung der beiden Peaks ist vermutlich auch die Ursache dafür, dass bei  $300\text{ mVs}^{-1}$  die maximale Stromdichte gegenüber  $150\text{ mVs}^{-1}$  absinkt: Durch die geringere Halbwertsbreite trägt der  $+0,08\text{ V}$ -Peak im Bereich des  $-0,1\text{ V}$ -Peaks weniger zur Stromdichte bei, sodass diese wieder absinkt.

Eine mögliche Erklärung für den Peak, der erst bei höheren Scan-Geschwindigkeiten zu erkennen ist,

wäre, dass die Oxidation von MeOH in zwei Schritten erfolgt, von denen der zweite langsamer ist. Er würde dann bei höheren Scan-Geschwindigkeiten durch die zeitliche Verzögerung erst bei höheren Potentialen erscheinen, bei diesen dann jedoch eine geringere Halbwertsbreite aufweisen, da dann die Potentiale die kinetische Hemmung vermindern.

## 7 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Praktikum Physikalische Chemie für Fortgeschrittene. Versuch 7: Elektrodenkinetik, Fassung vom 31.03.2011 (abgerufen am 15.04.2014). [https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/191220/mod\\_resource/content/0/Vorschriften/Versuchsvorschrift\\_PCII\\_V7.pdf](https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/191220/mod_resource/content/0/Vorschriften/Versuchsvorschrift_PCII_V7.pdf)
- [2] P. Atkins, J. de Paula: *Physical Chemistry*. Eighth Edition **2006**, W. H. Freeman and Company, New York. 0-7167-8759-8.