



Seminar zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Elektrochemie

11.03.2024



Leitfähigkeit von Ionen in wässriger Lösung

Lernziel: Sie sollen ein Gefühl dafür entwickeln, in welchem Umfang sich die Leitfähigkeit wässriger Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration und Natur anwesender Ionen verändert.

Versuch 3.1

Jede einzelne der hierzu benötigten wässrigen Salzlösungen soll von jeweils zwei Praktikanten angesetzt werden und kann dann im Tausch von allen Kursteilnehmern im Saal verwendet werden. Die Lösungen sollten bereits am Vortag bzw. in der Vorwoche hergestellt werden, um die Einstellung der Lösungen auf Zimmertemperatur sicherzustellen. Mittels der Messkolben (250 mL) werden jeweils 0,1 m Lösungen der Salze aus der untenstehenden Tabelle hergestellt (beachten Sie bei Ihren Berechnungen, dass einige der Salze in kristalliner Form als definierte Hydrate vorliegen). Ferner sollen ausgehend von konzentrierter Salzsäure bzw. festem Natriumhydroxid 0,1 m Lösungen von Salzsäure und Natronlauge hergestellt werden. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Konduktometer (siehe Bild) mit einer Leitfähigkeitselektrode.

Alle Salzlösungen sollen auf ihre jeweiligen Leitfähigkeiten hin überprüft werden. Zweckmäßigerweise geht man hierzu folgendermaßen vor: das Konduktometer wird eingeschaltet und vor der ersten Verwendung mit den bereitgestellten Kalibrierlösungen kalibriert. Die Leitfähigkeitselektrode wird in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht und der angezeigte Wert abgelesen. Vor jeder Messung müssen die Elektroden gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült werden. Als letztes soll die Leitfähigkeit der Natronlauge und der Salzsäure bestimmt werden.

K ⁺	K ²⁺	A ⁻	A ²⁻	
LiCl	MgCl ₂	NaF	Na ₂ SO ₄	NaOH
NaCl	BaCl ₂	NaI	Na ₂ C ₂ O ₄	HCl
KCl				

Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten

Die wesentliche Eigenschaft von Elektrolyten ist ihre elektrische Leitfähigkeit. Bei Elektrolyten wird der Ladungstransport (elektrischer Strom) über freibewegliche Ionen ermöglicht, bei Metallen hingegen erfolgt der Ladungstransport über freibewegliche Elektronen. Da Elektronen im Vergleich zu Ionen beweglicher sind, haben Elektrolyte in der Regel eine geringere Leitfähigkeit als Metalle.



Elektrolytlösungen im elektrischen Feld

Taucht man zwei Metallstäbe, die mit einer Spannungsquelle zu einem geschlossenen, elektrischen Stromkreis verbunden sind, in eine Elektrolytlösung, so bildet sich zwischen den beiden Metallstäben ein elektrisches Feld aus. Die **elektrische Feldstärke** lässt sich durch $E = U : l$ (l = Abstand der Metallstäbe zueinander) bestimmen. Aufgrund dieses elektrischen Feldes wird auf die elektrisch geladenen Teilchen (den Ionen) eine Kraft ausgeübt. Dies führt dazu, dass die positiv geladenen Kationen zum negativen Pol und die negativ geladenen Anionen zum positiven Pol wandern. Dieses Phänomen bezeichnet man als Ionenwanderung oder Migration. Diese Migration ist unter anderem abhängig von Temperatur und verwendetem Lösungsmittel.

<https://www.lernort-mint.de/chemie/elektrochemie/leitfaehigkeit-von-elektrolytloesungen/>

Ionentransport

Als Ursache des Stromes erfährt ein Ion mit der Ladung $z_i e$ im elektrischen Feld E eine Kraft F_e :

$$\vec{F}_e = z_i e \vec{E}$$

In einem Elektrolyten bewegen sich Ionen beim Anlegen eines elektrischen Feldes je nach Polarität ihrer elektrischen Ladung bevorzugt in Feldrichtung oder ihr entgegen; dadurch verursachen sie einen elektrischen Strom.

Elektrische Stromstärke I

Für einen *zeitlich konstanten* Ladungsfluss gilt:

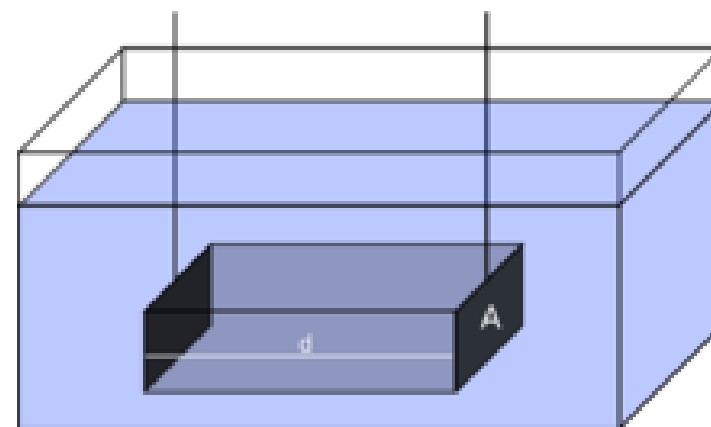
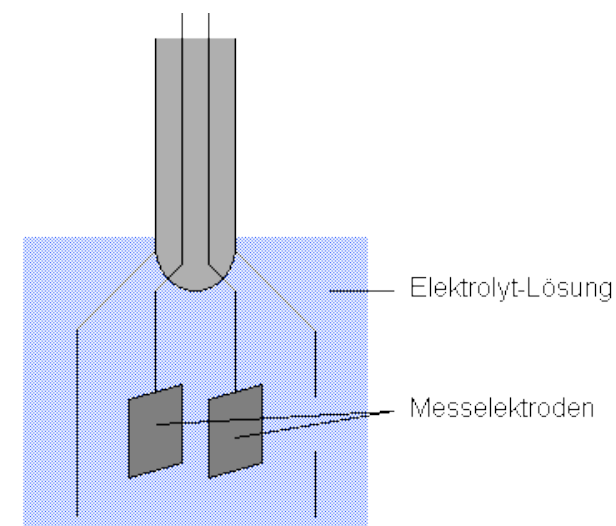
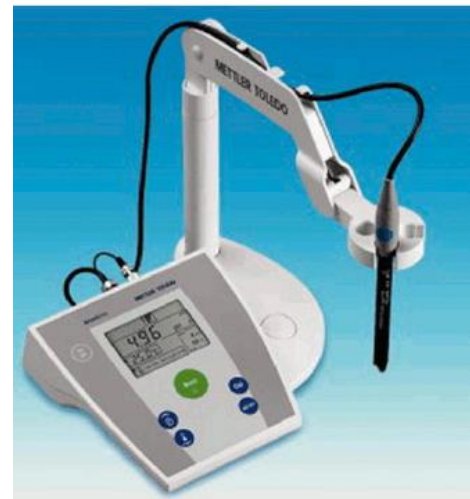
$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Ladungsmenge Q

Elektrochemie

Ein Leitfähigkeitsdetektor besteht aus mindestens zwei Elektroden in zueinander paralleler oder in koaxialer Anordnung. Die Elektroden bestehen aus Edelstahl, Graphit oder, eher selten, aus Platin oder Titan. Die Elektroden besitzen eine definierte Fläche und stehen in einem definierten Abstand zueinander. Zusammen mit einem mechanischen Schutz und einem Elektroanschluss wird diese Anordnung als Messzelle bezeichnet.

Sie besteht aus zwei parallelen Elektroden. Während der Messung wird an diese ein Wechselstrom angelegt. Dieser kann nun durch die in der Probelösung vorhandenen Ionen weiter geleitet werden. An den beiden Elektroden ist weiterhin auch eine Schaltung angebracht, die den Widerstand bzw. die Leitfähigkeit über die beiden Elektroden misst. Da der Widerstand auch von anderen Parametern abhängt, wie Fläche der Elektroden und Temperatur, muss diese Leitfähigkeitsmesszelle vor ihrem Einsatz geeicht werden.



Elektrochemie

Gesetzmäßigkeiten bei Elektrolyten

Wie auch bei metallischen Leitern gilt auch bei Elektrolyten bzw. Elektrolytlösungen das **Ohmsche Gesetz**.

→ so hat jede Elektrolytlösung auch einen **Widerstand R**, der mit Hilfe des **Ohmschen Gesetzes** bestimmt werden kann:

$$R = U : I$$

Wie auch bei metallischen Leitern ist der Widerstand einer Elektrolytlösung unter anderem abhängig von der Spannung, die an der Elektrolytlösung angelegt wird.

Ebenso kann für eine Elektrolytlösung der spezifische Widerstand als auch -dessen **Kehrwert**- die **elektrische Leitfähigkeit** berechnet werden.

Bei der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen gilt, dass dieses umso größer ist:

in Siemens $S = \Omega^{-1}$

- je höher die Elektrolytkonzentration bzw. Konzentration der Ionen ist
- je beweglicher die Ionen in der Elektrolytlösung sind
- je höher die Ladung der Ionen ist und je kleiner das Ion

Da die elektrische Leitfähigkeit bei Elektrolytlösungen **konzentrationsabhängig** ist, hat man hier eine weitere Größe eingeführt, die **molare Leitfähigkeit**. Diese Größe entspricht dem **Quotienten aus Leitfähigkeit und Konzentration der Elektrolytlösung**. Somit können unterschiedliche Elektrolytlösungen miteinander verglichen werden.



Einteilung von Elektrolyten

Starke Elektrolyte: Starke Elektrolyte liegen bei fast allen Konzentrationen nahezu vollständig dissoziiert vor. Der Dissoziationsgrad α beträgt immer weitgehend den Wert 1. Zu den starken Elektrolyten gehören nahezu alle Salze und anorganischen Säuren und Basen. Für diese Elektrolyte gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht.

Schwache Elektrolyte: Schwache Elektrolyte dissoziieren kaum, daher liegt der Dissoziationsgrad bei hohen Konzentrationen nahezu bei Null. Bei kleinen Konzentrationen liegt der Dissoziationsgrad bei dem Wert 1. Zu den schwachen Elektrolyten gehören die (schwachen) organischen Säuren und Basen. Für diese Elektrolyte gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz über weite Konzentrationsbereiche auch nicht.

Mittelstarke Elektrolyte: Mittelstarke Elektrolyte zeigen ein Verhalten, das zwischen starken und schwachen Elektrolyten liegt. Zu den mittelstarken Elektrolyten gehören die meisten Salze der Übergangsmetalle (wie beispielsweise Zink). Diese Elektrolyte folgen über weite Konzentrationsbereiche dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.



Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Konzentration

Starke Elektrolyte

Untersucht man für starke Elektrolyte die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration, so lässt sich feststellen, dass die "Leitfähigkeitskurve" anders verläuft, als man im ersten Moment erwartet:

Zu Beginn nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Elektrolyt zu, bis sie bei hohen Elektrolytlösungen ein Maximum erreicht. Bei weiter steigender Konzentration an Elektrolytlösung nimmt die Leitfähigkeit aber wieder ab. Dieses Phänomen lässt sich so erklären, dass mit steigender Konzentration (ab einer bestimmten Konzentration) die Beweglichkeit der Ionen abnimmt. Darüber hinaus können sich die Ionen so nahe kommen, dass zwischen den Kationen und Anionen eine coulombsche Anziehungskraft eintritt. Dies führt ebenfalls zu einer Einschränkung der Ionenbeweglichkeit. Warum aber die Leitfähigkeit ab einer bestimmten Konzentration stark abnimmt, lässt sich damit begründen, dass die Anziehungskräfte zwischen Anion und Kation (bei hoher Konzentration, so dass sich die Ionen sehr nahe kommen) bewirken, dass sich ein Ionenpaar bildet. Im Gegensatz zu den einzelnen Ionen sind diese Ionenpaare elektrisch neutral und leisten somit keinen Beitrag mehr zur Leitfähigkeit, wodurch die Leitfähigkeit stark abnimmt.

Schwache Elektrolyte

Untersucht man die Leitfähigkeit von schwachen Elektrolyten in Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten, lässt sich ein ähnliches Verhalten wie bei starken Elektrolyten beobachten.

Elektrochemie

Dissoziationsgrad

Der **Dissoziationsgrad α** bzw. Protolysegrad gibt das Verhältnis der durch Dissoziation gelösten Säure- bzw. Base-Teilchen zur Gesamtkonzentration der Säure-/Base-Teilchen der Lösung an. α kann Werte von 0 bis 1 (100% Protolyse) annehmen.

→ Ausmaß einer protolytischen Reaktion, bzw. Anteil Säure, der in einer Reaktion mit H_2O zur korrespondierenden Base umgewandelt wurde

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Molekülevor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - [HA]}{c_0} = \frac{[H_3O^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} \quad \text{Für einwertige Säure: } [A^-] = [H_3O^+] \quad \text{umstellen: } [H_3O^+] = \alpha \cdot c_0$$

$$[A^-] = \alpha \cdot c_0$$

$$K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

für schwache Säuren gilt $\alpha \ll 1$: $K_s = c_0 \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}$

**Ostwaldsches
Verdünnungsgesetz (für
schwache Säuren)**

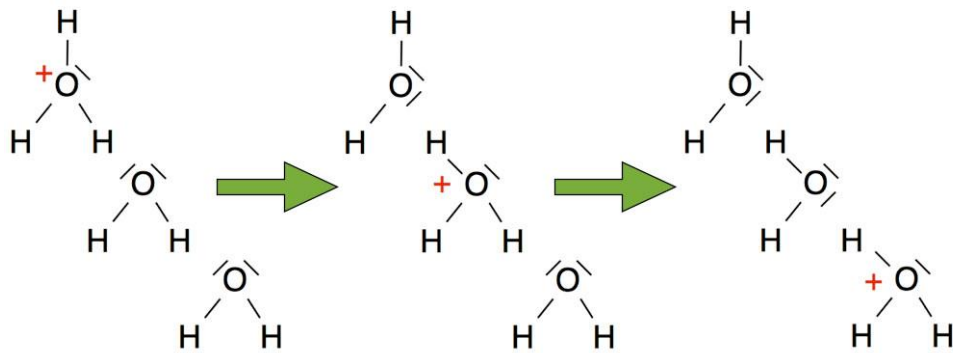
Protolysegrad einer schwachen Säure steigt mit abnehmender Konzentration der Säure!

Elektrochemie



Der Grotthus-Mechanismus

H⁺ und OH⁻ Ionen leiten den Strom am besten!



Beweglichkeit von Protonen in Wasser

Protonen verweilen mit einer typischen Halbwertszeit von 1 - 4 ps (1 ps = 10⁻¹² s) an einem Ende einer Wasserstoffbrücke.

Geschwindigkeitskonstanten von Protonenübergangsreaktionen in wässriger Lösung bei 25°C.

Reaktion	K _(hin) [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	K _(rück) [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$[H_3O^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [H_2O]$	1,4*10 ¹¹	2,5*10 ⁻⁵
$[NH_4^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [NH_3]$	3,4*10 ¹⁰	6*10 ⁵
$[H_3O^+] + [SO_4^{2-}] \rightleftharpoons [H_2O] + [HSO_4^-]$	1,0*10 ¹¹	7*10 ⁷

Säure/Base Reaktionen verlaufen sehr schnell!!



Bestimmung der Polung einer Gleichstromquelle

Lernziel: Stromfluss durch wässrige Lösungen ist in vielen Fällen mit einer Veränderung des pH-Werts verbunden. In einer hierfür geeigneten Versuchsanordnung kann dieser Effekt zur Bestimmung der Polung einer Gleichstromquelle (z.B. einer Batterie) benutzt werden.

Versuch 3.2

Die beiden Pole einer 4,5-Volt-Batterie werden jeweils mit einem Draht verlängert (welche zuvor gründlich mit Wasser und Seife gereinigt wurden). Anschließend wird eine etwa 0,1 m wässrige Lösung von Natriumchlorid hergestellt und mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Mit dieser wird ein Streifen Filterpapier (etwa 5×1 cm) getränkt, welcher danach auf einem Uhrglas ausgebreitet wird.

Vorsicht: der Filterpapierstreifen soll für dieses Experiment zwar feucht sein, auf dem Uhrglas soll jedoch keine Pfütze stehen!

Die Enden der beiden Drähte werden in einem Abstand von etwa 2 cm nebeneinander auf den Filterpapierstreifen gepresst.

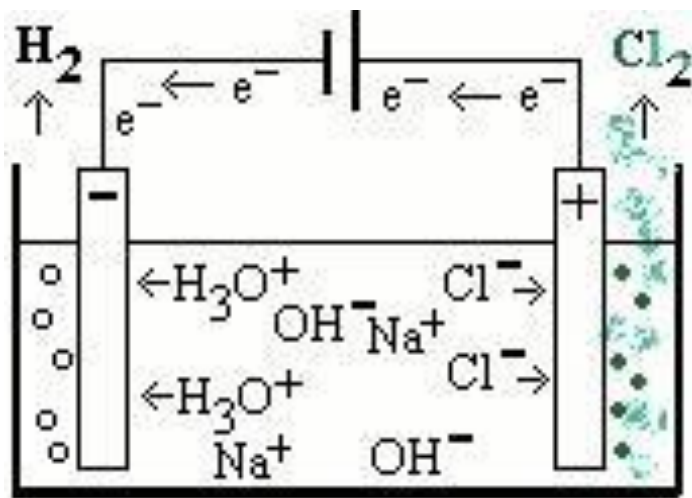
Leitfähigkeit → Widerstand der Elektrolytlösung → Abstände!

Wiederholen Sie den Versuch mit einem neuen Filterpapierstreifen und stellen Sie dieses Mal einen Abstand von 4 cm zwischen den beiden Drähten auf dem Filterpapier ein.

Elektrochemie

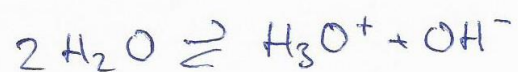


Elektrolyse einer NaCl-Lösung



<http://www.chemienet.info/7-el3.html>

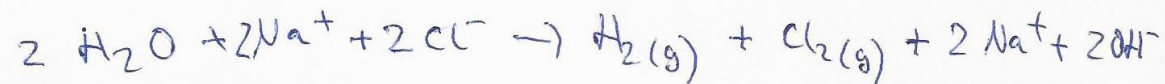
Kathode
⊖ (wo kationen
hingehen)



bzw.

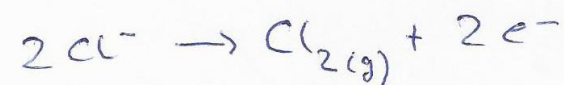


Gesamtreaktion:



⇒ Na: NaCl-Schmelze

Anode (wo Anionen
⊕ hingehen)



↓

obwohl O_2 das
negativere Potential
hat und e^-
zuerst „bekommen“
sollte

aber trotzdem nicht:
wegen Überspannung

Elektrochemie

Galvanische Zellen

Lernziel: Wie wird in einer Batterie überhaupt elektrischer Strom erzeugt? Sie sollen erkennen, dass durch den Kontakt verschiedener Metalle und Metallionen Potentialgefälle erzeugt werden. Das Ausmaß des Potentialgefälles hängt dabei sowohl von der Konzentration der beteiligten Reaktionspartner als auch von der unterschiedlichen Stellung der Reaktanden in der elektrochemischen Spannungsreihe ab.

- Spannungsmessung unter Verwendung unterschiedlicher Elektrodenpaare (Pb/Zn, Pb/Cu und Cu/Zn; s. a. Frage 3.6 und 3.7)
- Spannungsmessung unter Verwendung von Salzbrücken mit unterschiedlichem Innendurchmesser (s. a. Frage 3.8)
- Spannungsmessung mit Cu/Cu Element in zwei 0.1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösungen (s. a. Frage 3.9)
- Spannungsmessung mit Cu/Cu Element in 0.1 m und 0.01 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung (s. a. Frage 3.10, Teil 1). Spannungsmessung mit Cu/Cu Element in 0.1 m und 0.001 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung (s. a. Frage 3.10, Teil 2).

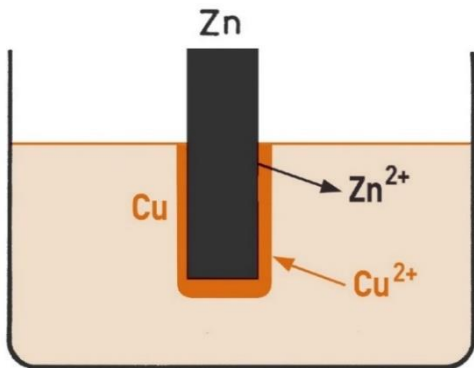
Versuch 3.3

Zunächst werden 0,1 m wässrige Lösungen von Bleinitrat, Zinknitrat und Kupferniträt vorbereitet und in Bechergläser (100 mL) gefüllt. Anschließend werden jeweils zwei Streifen Kupferblech, Zinkblech und Bleiblech gründlich mit Wasser und Seife gereinigt (Vorsicht vor scharfen Kanten!), mit einigen Tropfen Salpetersäure (6 M) und Zellstoff von anhaftenden Verunreinigungen befreit, erneut gründlich mit Wasser gespült (blankes, glänzendes Metall muss sichtbar sein!) und in die zugehörige Salzlösung gestellt. Diese Anordnung wird jeweils als „Halbelement“ bezeichnet. Aus den bereitgestellten U-förmig gebogenen Glasrohren werden jetzt Salzbrücken gebaut, indem man diese vollständig mit wässriger 0,5 m Ammoniumnitrat-Lösung füllt und an beiden Enden mit einem Wattepfropf luftblasenfrei verschließt. Man verwendet zunächst die Glasrohre mit einem mittleren Innendurchmesser (etwa 7 mm). Zur Messung der sich zwischen zwei Halbelementen ausbildenden Spannung verbindet man die Metallblechstreifen zweier nebeneinanderstehender Halbelemente mit einem Voltmeter (Krokodilklemmen verwenden), verbindet die beiden Halbelemente durch Eintauchen der Salzbrücke und liest **sofort** die Spannung ab. Nach der Messung wird die Salzbrücke wieder aus den beiden Halbelementen herausgezogen. Um eine Messung mehrfach zu wiederholen, merkt man sich, welches der Enden mit welcher Salzlösung in Kontakt stand, da diese beim neuerlichen Eintauchen keinesfalls vertauscht werden dürfen. Folgende Telexperimente sollen in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden:

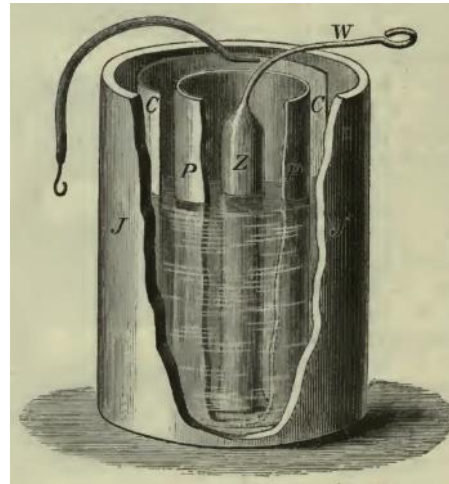
Elektrochemie



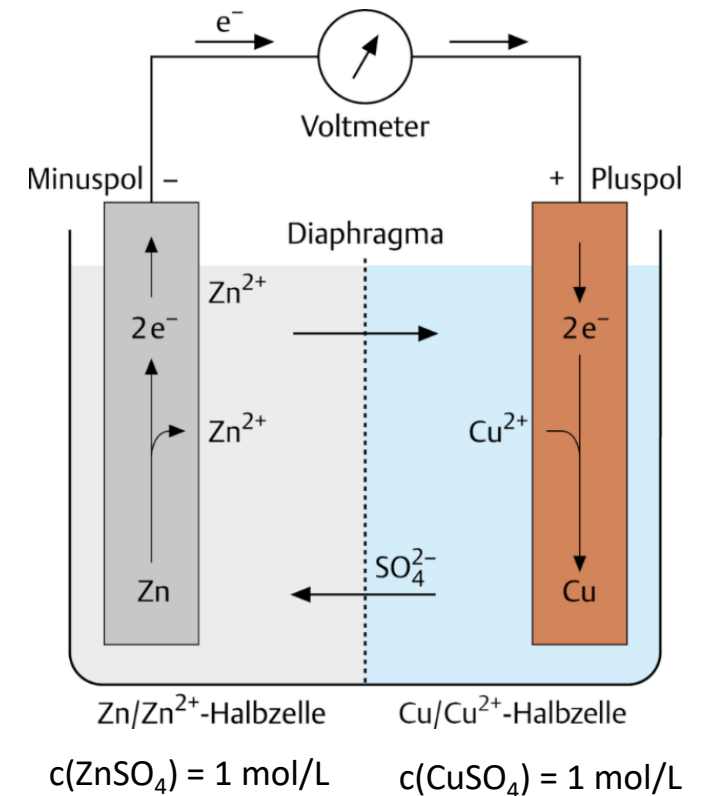
Galvanische Elemente - Daniell Element



Redoxreaktion:
„Elektronenfluss“



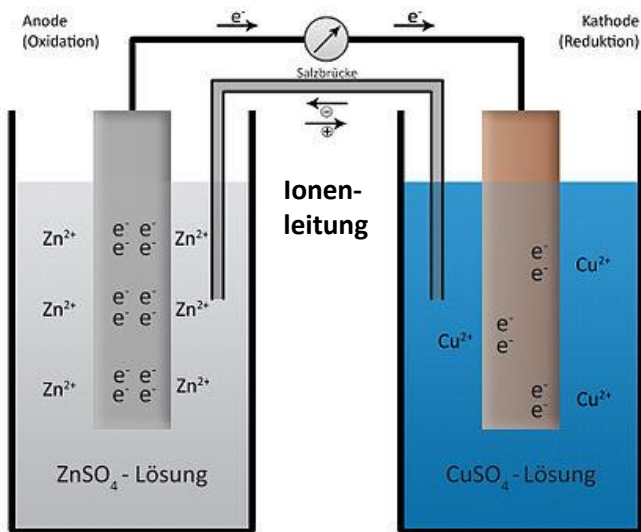
John Frederic Daniell, 1836



Nennspannung: 1,10 V

Redoxpotential von Kupfer: $(E^0(\text{Cu}) = +0,34 \text{ V})$

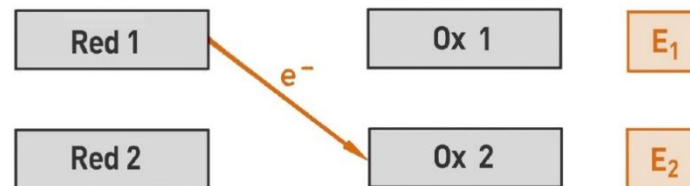
Redoxpotential von Zink: $(E^0(\text{Zn}) = -0,76 \text{ V})$



Elektrochemie



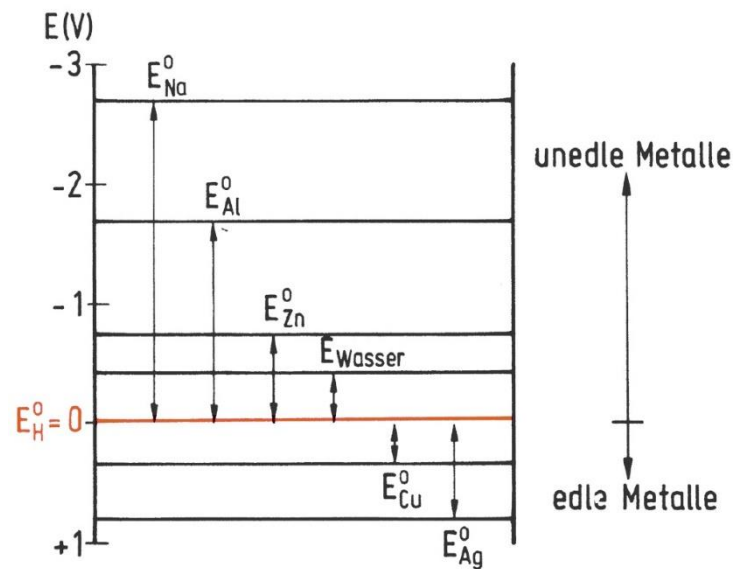
Elektrochemische Spannungsreihe



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Reduzierte Form	Oxidierte Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
Li	Li ⁺	+ 1 e ⁻	- 3,04
K	K ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,92
Ca	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2,87
Na	Na ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,71
Al	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1,68
Mn	Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1,19
Zn	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,76
S ²⁻	S	+ 2 e ⁻	- 0,48
Fe	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,41
Cd	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,40
Sn	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,14
Pb	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,13

Reduzierte Form	Oxidierte Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
H ₂ + H ₂ O	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,15
Cu	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
2 I ⁻	2 I ₂	+ 2 e ⁻	+ 0,54
Fe ²⁺	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,77
Ag	Ag ⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,80
NO + 6 H ₂ O	NO ₃ ⁻ + 4 H ₃ O ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,96
2 Br ⁻	Br ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,07
6 H ₂ O	O ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 4 e ⁻	+ 1,23
2 Cr ³⁺ + 21 H ₂ O	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺	+ 6 e ⁻	+ 1,33
2 Cl ⁻	Cl ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,36
Pb ²⁺ + 6 H ₂ O	PbO ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	+ 1,46
Au	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+ 1,50
Mn ²⁺ + 12 H ₂ O	MnO ₄ ⁻ + 8 H ₃ O ⁺	+ 5 e ⁻	+ 1,51
2 F ⁻	F ₂	+ 2 e ⁻	+ 2,87

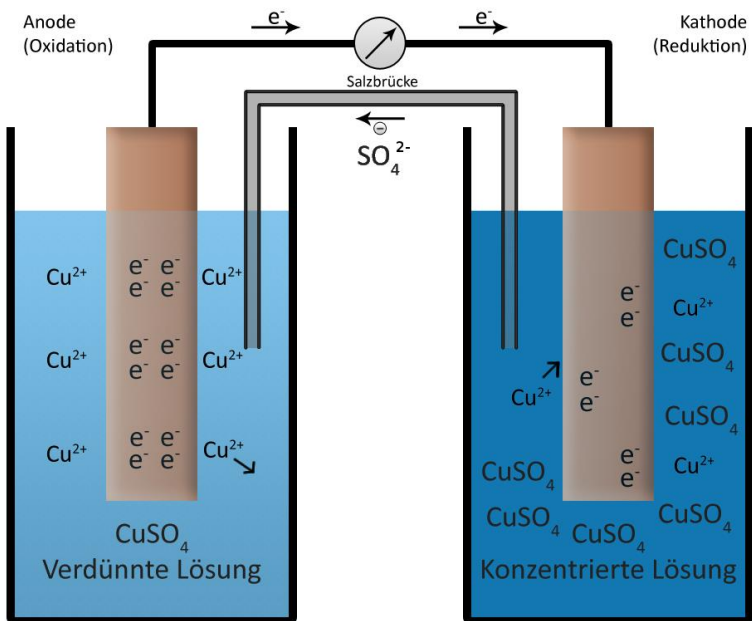


© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Elektrochemie



Konzentrationselement

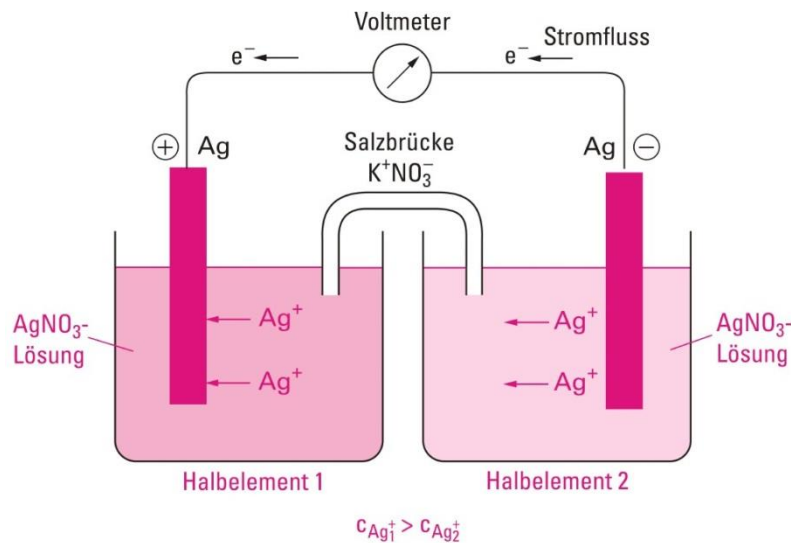


$$E = (R T / z F) \ln(c_a/c_b) = 0,059 \text{ V} / z \log \ln(c_a/c_b)$$

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_1(\text{Konzentrierter})}{c_2(\text{weniger konzentriert})}$$

$c_1 > c_2$

Konzentrationskette



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Konzentrationsunterschied in beiden Halbzellen ist die Ursache für die EMK der Konzentrationskette.

Potential des Halbelements 2 ist negativer als das des Halbelements 1 → in Reaktionsraum 2 gehen Ag⁺-Ionen in Lösung und die Elektronen, die frei werden, fließen zu Halbelement 1 → Ladungsaustausch durch Salzbrücke → Elektromotorische Kraft (EMK) ist gleich der Differenz der Potentiale der beiden Halbelemente

$$\Delta E = E_{Ag(1)} - E_{Ag(2)} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c(Ag^+) (1)}{c(Ag^+) (2)}$$



3.4. Vollanalyse Elektrogravimetrie

Die Elektrolyse von Metallsalzlösungen und -schmelzen stellt ein wichtiges Reinigungsverfahren für Metalle und in einigen Fällen die Hauptdarstellungsmethode elementarer Metalle dar. Mittels elektrolytischer Verfahren kann auch der Gehalt einer Lösung an Metall-Ionen gravimetrisch bestimmt werden. Besonders gut verläuft diese Bestimmung bei edleren Metallen wie Kupfer, deren Ionen sich leicht an einer negativ geladenen Elektrode abscheiden lassen.

Ein Aliquot (50 mL) der auf die übliche Weise vorbereiteten Analysenlösung wird in ein hohes Becherglas (150 mL) gegeben, mit 10 mL Schwefelsäure (20%) versetzt und auf ein Gesamtvolumen von 70–80 mL verdünnt. Die Elektroden sollen dabei nur etwa zur Hälfte in die Probenlösung eintauchen. Man erwärmt den Inhalt des Becherglases unter Rühren mit einem Rührfisch auf 70°C und elektrolysiert bei einer Spannung von 2,5–3,0 Volt. Nach etwa 20 Minuten erhöht man den Flüssigkeitsstand etwas durch Zugabe von deionisiertem Wasser und überprüft, ob sich an der jetzt neu in die Lösung eintauchenden Fläche im Laufe einiger Minuten noch etwas Kupfer abscheidet. Der Vorgang wird ggf. solange wiederholt, bis sich auch 15 Minuten nach Zugabe von deionisiertem Wasser unter fortgesetzter Elektrolyse keine Kupferabscheidung mehr beobachten lässt. Nach beendeter Elektrolyse werden die Elektroden aus der Probenlösung gezogen und (noch unter Spannung) mit deionisiertem Wasser abgespült. Anschließend wäscht man diese noch mit reinem Alkohol, trocknet im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt erneut die Masse.

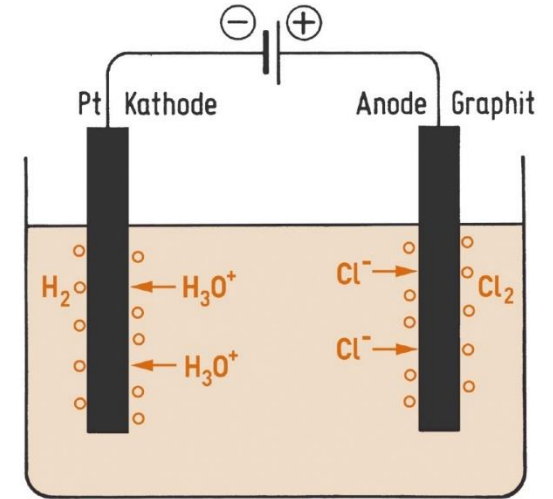
Versuch 3.4

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Elektrolysestation und zwei Platinelektroden in Form eines Drahtnetzes und eines spiralförmig gebogenen Drahtes. Zunächst sollten Sie sich mit der Funktionsweise der Elektrolysestation vertraut machen und die Polung der Gleichstromquelle überprüfen (das Rüstzeug dazu haben Sie in einem der Vorversuche erhalten). Machen Sie sich klar, an welchem Pol das Drahtnetz und an welchem Pol die Platinspirale angeschlossen werden muss. Das Platinnetz und der Platindraht werden zunächst mit heißer konzentrierter Salpetersäure, welche **keine Spuren von Chlorid enthalten darf**, gereinigt. Die Säure wird dazu am besten zentral für alle anwesenden Praktikanten in einem größeren Becherglas auf etwa 100 °C erhitzt und die Platinelektroden werden für etwa eine Minute eingetaucht. Anschließend spült man der Reihe nach sehr gründlich mit deionisiertem Wasser und absolutem Alkohol (**Achtung! Nicht über der konzentrierten Salpetersäure spülen und danach auf keinen Fall wieder in die Säure eintauchen!**) und trocknet bei 110 °C im Trockenschrank für etwa 30 Minuten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bestimmt man an der Analysenwaage die Masse der Drahtnetzelektrode. Anschließend wird der spiralförmige Platindraht als Anode, die Elektrode in Form des Drahtnetzes als Kathode in das Elektrolysegerät eingebaut. Der spiralförmige Draht wird dabei vollständig vom Netz umgeben, darf dieses jedoch keinesfalls berühren (auch beim späteren Rühren nicht!).

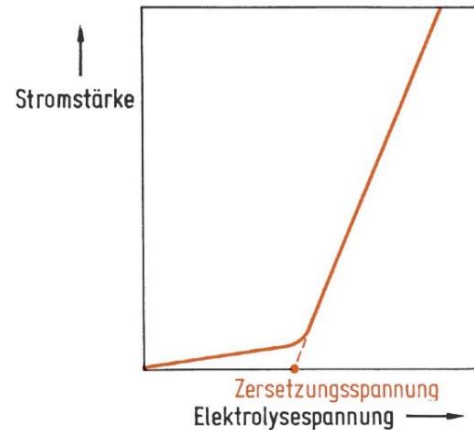
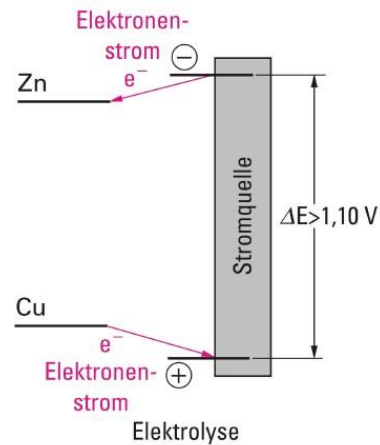
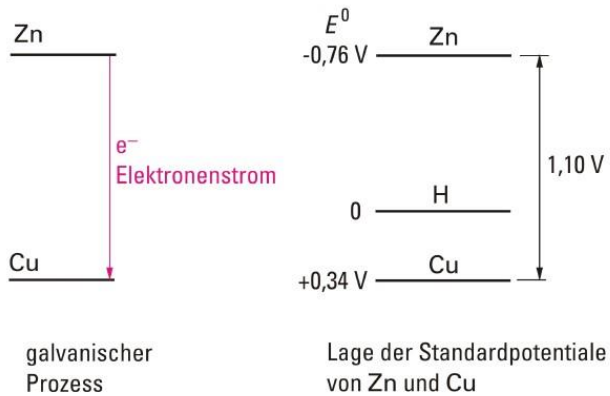
Elektrochemie

Elektrolyse

- Unter Elektrolyse versteht man die chemische Veränderung (Reduktion, Oxidation, Zersetzung) einer Substanz unter Einfluss des elektrischen Stromes.
- Voraussetzung für eine Elektrolyse ist, dass die angelegte Spannung mindestens so groß ist wie die Spannung, die das galvanische Element liefern würde.
- Die für eine Elektrolyse notwendige Spannung heißt **Zersetzungsspannung**. Mitunter sorgen besondere Widerstände für eine anormale Erhöhung der Zersetzungsspannung (**Überspannung**). Eine Ursache dafür ist, dass zur Überwindung des elektrischen Widerstandes der Zelle eine zusätzliche Spannung benötigt wird. Häufig werden Überspannungen bei Elektrolysen, bei denen Gase entstehen, beobachtet, da diese die Oberflächen der Elektroden bedecken.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak, Anorganische Chemie.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak, Anorganische Chemie.

Zersetzungsspannung =
Differenz der Redoxpotentiale + Überspannung

Überspannung: kinetische Hemmung der Elektrodenreaktion

Überspannung hängt ab von:

- Elektrodenmaterial
- Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode
- wenn Gase entstehen



Faraday-Gesetz

abgeschiedene Masse m :

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{L}{F}$$

M → molare Masse
 L ← Elektrizitätsmenge
 z → molare Äquivalentmasse
 F ← Faraday-Konstante
 $L = I \cdot t$
 I ↓ Stromstärke
 t → Zeit

Volumen der elektrolysierten CuSO_4 -Lösung unbedingt merken!

Konzentration: $c = n/V$ $n = m/M$

Elektrochemie



aus der Thermodynamik gilt: $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$ K entspricht der momentanen Konzentration

aus Massenwirkungsgesetz: $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

mit $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ und $\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

$$-z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \div -z \cdot F$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

→ Bei Standardtemperatur und Zehnerlogarithmen umformen
und Zahlenwert von Temperatur und allgemeine Gaskonstante R
und Faraday-Konstante verrechnen → so kommt man zu:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

→ angewendet für Teilprozess einer Redoxreaktion,
also auf eine Halbzelle:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

oder anderes Vorzeichen:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Bei Standardbedingungen gilt: $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$

→ $E = E^\circ$