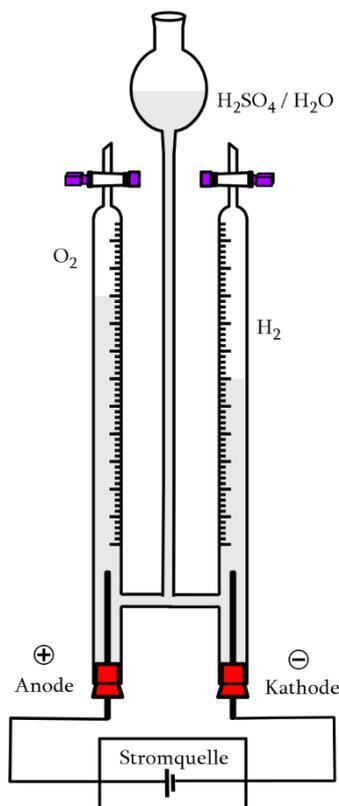


Grundlagen der Elektrochemie

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIEVERSUCHE; TECHNOLOGISCHE ASPEKTE



Skriptum zur LU aus Technischer Chemie
Sommersemester 2025

Betreuer: Florian Stainer
stainer@tugraz.at

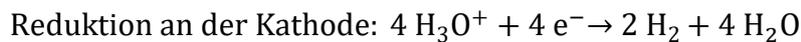
Versuch zur Bestimmung der Faraday-Konstante

Aufgabenstellung

Anwendung des Faraday-Gesetzes: Bestimmung der Faraday-Konstante bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure.

Theorie

Eine elektrolytische Lösung ist aufgrund ihrer Ladungsträger in der Lage, beim Anlegen einer Spannung U an eine elektrochemische Zelle, einen elektrischen Strom I zu leiten. Dieses Verfahren wird als Elektrolyse bezeichnet. Beispiele für Elektrolyte sind Säuren, Laugen oder auch Salzlösungen. Die elektrolytischen Zersetzungsprodukte scheiden sich an den Elektroden ab. Die Ladungsmenge, die durch den äußeren Stromkreis fließt, muss hierbei der Ladungsmenge entsprechen, die durch den Elektrolyten fließt. Wird verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet, entsteht an der negativ geladenen Kathode Wasserstoff, an der positiv geladenen Anode bildet sich Sauerstoff.



Michael Faraday (1791 – 1867) erkannte, dass die abgeschiedene Stoffmenge m proportional zur umgesetzten Ladungsmenge Q ist, die dem Produkt aus Stromstärke und betrachtetem Zeitintervall t entspricht:

$$m \propto Q = I \cdot t \quad \text{1. Faradaysches Gesetz} \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Ferner erkannte er, dass die, bei gleicher Ladung Q , abgeschiedenen Massen zweier verschiedener Stoffe (m_1 und m_2) sich wie der Quotient aus molarer Masse M und Ladungszahl z verhalten:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad \text{2. Faradaysches Gesetz} \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Werden in der Zeit t an einer Elektrode $\frac{m}{M}$ mol Ionen entladen, so entspricht dies $\frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A$ Elektronen; N_A ist die Avogadrozahl). Für die transportierte Ladungsmenge folgt daraus:

$$Q_i = \frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A \cdot e \quad (\text{Gl. 1.3})$$

Das Produkt $N_A \cdot e$ entspricht der Ladung von einem Mol Elektronen und wird als Faradaykonstante F bezeichnet:

$$F = N_A \cdot e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Mit $n = \frac{m}{M}$ folgt daraus:

$$Q_i = n \cdot z \cdot F \quad (\text{Gl. 1.5})$$

In der Galvanotechnik wird oft das elektrochemische Äquivalent \ddot{A}_e verwendet. Es gibt an wie viel Masse eines Stoffs durch eine Ladung von einem Coulomb (Amperesekunde) abgeschieden wird.

$$\ddot{A}_e = \frac{M}{z \cdot F} \quad (\text{Gl. 1.6})$$

$$m = \ddot{A}_e \cdot Q = \frac{M \cdot (I \cdot t)}{F} \quad (\text{Gl. 1.5})$$

Aufbau

Eine Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden ist über einen Schlauch mit einem Ausgleichsgefäß zum Befüllen und Nivellieren verbunden. An die Zelle werden ein Schalter, ein Multimeter (zum Messen der Stromstärke) und eine Spannungsquelle in Reihe geschaltet.

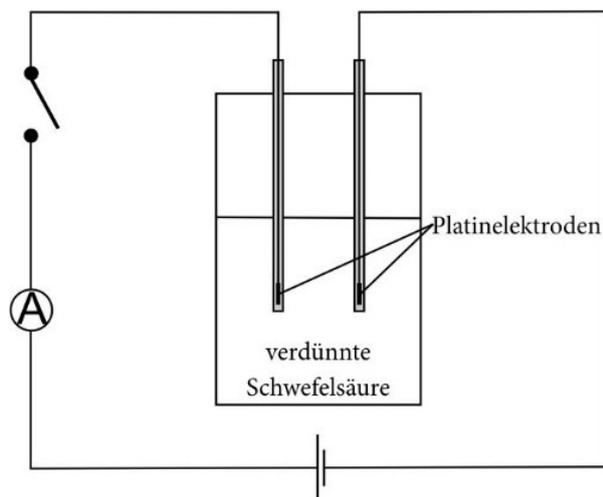


Abb. 1) Links: Schaltplan der Elektrolysezelle rechts: Hoffmann'scher Zersetzungapparat mit Ausgleichsgefäß

Durchführung

Herstellung einer 20 m.-%igen Schwefelsäure:

In ein 250 mL Becherglas werden 238 g destilliertes Wasser vorgelegt. Anschließend werden 62 g konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig hinzugegeben (falls nicht bereits vorbereitet).

Messaufbau:

Die Hähne der Elektrolyseapparatur werden geöffnet und ca. 200 mL verdünnte Schwefelsäure über das Ausgleichsgefäß eingefüllt. Achtung, der Meniskus im Ausgleichsgefäß darf nie höher als die Ventile der Apparatur gehalten werden! Luftblasen werden durch leichtes Klopfen beseitigt. Das Ausgleichsgefäß wird so positioniert, dass beide Röhren exakt befüllt sind. Für einige Minuten wird ein Strom mit einer Stärke von ca. $I = 400$ mA angelegt, um die Elektrolyse zu beginnen und somit die Apparatur mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff zu füllen.

Messen Sie mit einem zweiten Multimeter die Spannung an der Elektrolysezelle. Variieren Sie dazu die Stromstärke. Bestimmen Sie anschließend das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff. Wie könnten Sie chemisch analysieren welches der Gase Wasserstoff und welches Sauerstoff ist?

Anschließend werden die Absperrhähne geöffnet, um beide Röhren erneut komplett mit Schwefelsäure zu füllen. Die Absperrhähne werden geschlossen, sodass die Elektrolyse beginnen kann. Für die späteren Berechnungen werden Luftdruck p und Raumtemperatur T bestimmt.

Elektrolyse bei konstanter Stromstärke:

Bei konstanter Stromstärke wird das Volumen der gebildeten Gase mit der Zeit bestimmt. Dazu wird eine Stromstärke zwischen 200 und 300 mA für $t = 10$ min angelegt. Die Zeitnahme startet gleichzeitig mit dem Stromfluss. Nach jeder Minute wird der Stromfluss über den Schalter unterbrochen und das Gasvolumen, das sich gebildet hat, abgelesen. Der Meniskus des Ausgleichsgefäßes sollte dabei möglichst an den Flüssigkeitsstand in der Bürette angepasst werden. Gasvolumina und Zeit werden notiert.

Elektrolyse bei unterschiedlichen Stromstärken:

Im zweiten Teil des Versuchs werden die Volumina V der elektrolytisch gebildeten Gase bei konstanter Zeit und variabler Stromstärke bestimmt. Dazu werden an die Lösung drei verschiedene Stromstärken $I = 70$ mA, 140 mA und 210 mA für eine konstante Zeit von $t = 5$ bis 10 min angelegt. Passen Sie dazu den Stromstärkenbereich am Multimeter an. Das gebildete Gasvolumen wird abgelesen und gegen die angelegte Stromstärke aufgetragen. Das gebildete Gasvolumen wird nach jeder Messung abgelassen.

Auswertung

Das Faraday Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Strommenge und der Masse der umgesetzten Substanzen, wobei die Faraday-Konstante der Proportionalitätsfaktor ist.

Die eingesetzte Strommenge wird nach Gl. 1.1 berechnet. Die Gasvolumina werden gegen diese Ladungsmenge Q aufgetragen und die Geradensteigung bestimmt. Mit (Gl. 1.5) und dem allgemeinen Gasgesetz kann aus der Steigung die Faraday-Konstante bestimmt werden:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad \text{und} \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

liefert:

$$\frac{V}{Q} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot p} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Ladungszahl von Wasserstoff $z(\text{H}_2)$ ist 2, die von Sauerstoff $z(\text{O}_2)$ ist 4. Die Faraday-Konstante wird sowohl für die Durchführung bei konstanter Stromstärke bestimmt als auch für die Durchführung bei konstantem Zeitintervall.

Sicherheitshinweise

Schwefelsäure



H290

Kann gegenüber Metallen korrosiv sein

H314

Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden

P280

Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen

P301+P330+P331

Bei **Verschlucken**: Mund ausspülen! KEIN Erbrechen herbeiführen.

P303+P361+P353

Bei **Berührung** mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen (oder duschen).

P310

Sofort Giftinformationszentrum/Arzt anrufen!

Versuch zur Bestimmung der Überspannung (Elektrodenkinetik)

Aufgabenstellung

Es wird die Strom-Spannungskurve während der Elektrolyse einer 1 M Salzsäure an Graphitelektroden aufgezeichnet, außerdem wird die Überspannung an verschiedenen Metallen bestimmt.

Theoretische Überlegungen

Eine elektrolytische Lösung ist in der Lage, bei Anlegen einer Spannung U an eine elektrochemische Zelle den elektrischen Strom I über ionische Ladungsträger zu leiten. Wird der Strom, der durch eine elektrolytische Lösung fließt, in Abhängigkeit der Klemmenspannung E_{KI} , also der Spannung zwischen den Elektroden, gemessen, so wird der folgende Zusammenhang erhalten:

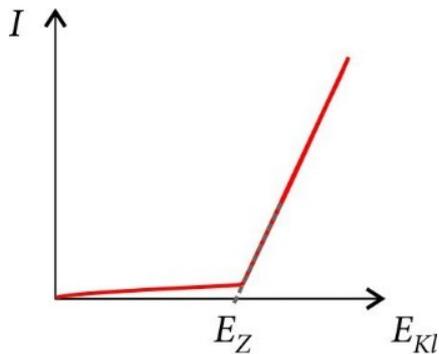


Abb. 2: Strom-Spannungskurve

Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass bei niedriger Klemmenspannung der Strom nicht signifikant ansteigt. Erst ab einer bestimmten Spannung, der sogenannten Zersetzungsspannung E_Z , kann die Elektrolyse ablaufen und die Stromstärke steigt an. Oberhalb dieser Zersetzungsspannung ist, bei nicht allzu hoher Klemmenspannung, ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung zu beobachten.

Bei Elektroden mit hohen Austauschstromdichten, an denen die Redoxreaktionen ohne kinetische Hemmung stattfinden, entspricht das Elektrodenpotential φ dem Gleichgewichtspotential φ_0 . Ist ein Schritt der Elektrodenreaktion jedoch kinetisch gehemmt, so wird von polarisierbaren Elektroden gesprochen. Diese Hemmung wird zum einen durch den Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze von Elektrode und Ionenleiter verursacht, zum anderen von einem zu langsamen Stofftransport aus der Lösung an die Elektrodenoberfläche (*vice versa*). Ein weiterer Grund sind zu langsame Reaktionsschritte, wie z. B. Adsorptions- oder Desorptionsprozesse. Dementsprechend werden diese Arten der Hemmung auch als Durchtrittshemmung, Diffusionshemmung oder Reaktionshemmung bezeichnet. Die Reaktion kann jedoch durch

Anlegen einer höheren Spannung in die gewünschte Richtung gezwungen werden. Diese Überspannung η ist die Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential φ_0 ($\eta = \varphi - \varphi_0$). Sie ist abhängig vom Elektrodenmaterial und von den ablaufenden Reaktionen.

Das Beispiel der Elektrolyse von Salzsäure zeigt den Effekt der Überspannung deutlich. Bei der Betrachtung der Potentiale wird erwartet, dass an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff entsteht (siehe elektrochemische Spannungsreihe). Beim Anlegen einer Spannung zeigt die Beobachtung jedoch, dass es zur Entwicklung von Chlorgas und Wasserstoffgas kommt, da diese Reaktionen eine geringere Überspannung haben.

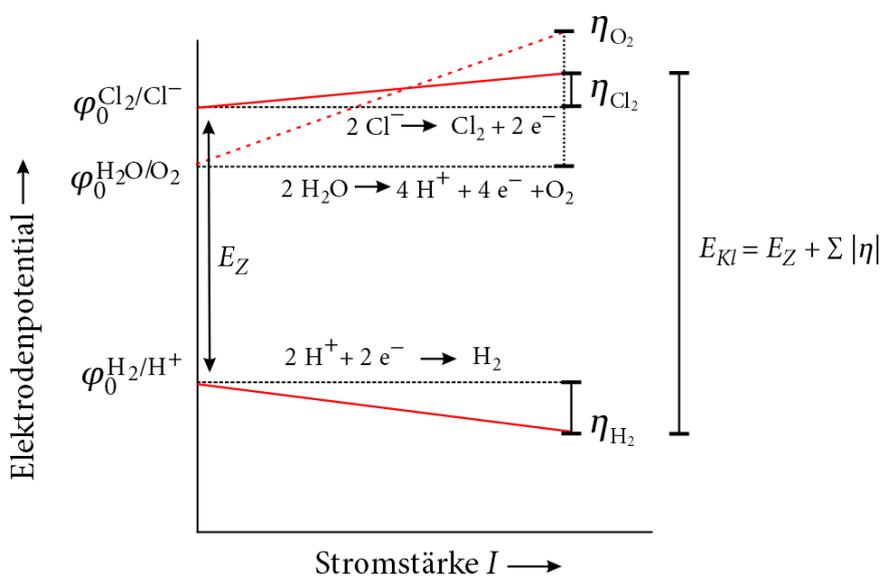


Abb. 3 Darstellung des Überspannungsverlaufs bei einer Salzsäureelektrolyse

Die theoretische Zersetzungsspannung entspricht der Gleichgewichtsspannung und kann über die Nernstgleichung berechnet werden:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{\pm}(HCl)^2}{f_{H_2} \cdot f_{Cl_2}}\right)$$

Hierbei ist $a_{\pm}(HCl)$ die mittlere Aktivität (0.81 für eine 1M HCl-Lösung), R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur in K und z die Anzahl der übertragenen Elektronen. Für die Fugazität f von H_2 und Cl_2 können näherungsweise die Partialdrücke verwendet werden. Diese entsprechen dem atmosphärischen Druck. Die Standard-Redoxpotentiale können der elektrochemischen Reihe entnommen werden (Kathode - Anode!).

Dieser Wert gilt allerdings nur für Gleichgewichtsbedingungen, das heißt, unter stromlosen Bedingungen. Für Elektroden mit geringer kinetischer Hemmung wie z.B. Platin stimmt der Wert

der experimentellen Zersetzungsspannung relativ gut mit dem theoretischen Wert überein. Für Materialien wie Graphit jedoch ist die Reaktion kinetisch gehemmt, wodurch eine Überspannung entsteht. (siehe Abb. 3)

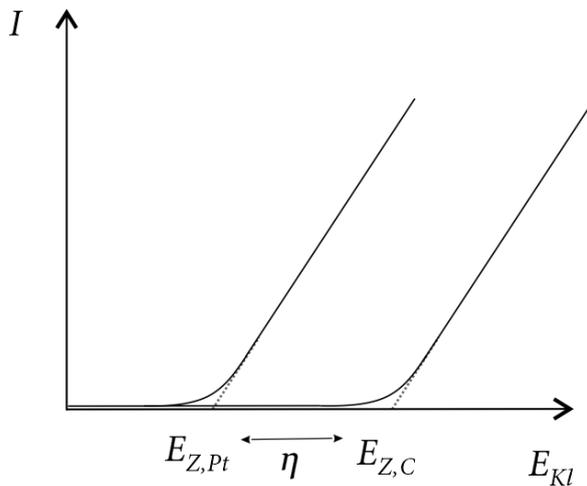


Abb. 4 Vergleich der Strom-Spannungskurve einer Platinelektrode und einer Graphitelektrode

Die experimentelle Zersetzungsspannung kann durch Extrapolation des linearen Bereichs der Strom-Spannungskurve erhalten werden:

$$E_z = \Delta E + \eta_c + \eta_A + IR$$

Wird nun die Kathode durch ein anderes Material ersetzt, so ändert sich auch die Überspannung an der Kathode, η_c , während die Überspannung an der Anode, η_A , und der Widerstand des Elektrolyten, IR , gleichbleibt. Dadurch kann die Wasserstoffüberspannung von mehreren Metallen relativ zueinander abgeschätzt werden. Der konkrete Wert der Überspannung lässt sich allerdings so nicht bestimmen.

Aufbau

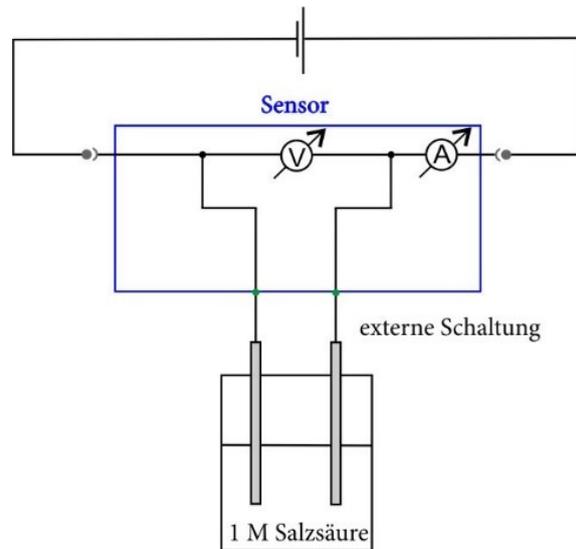
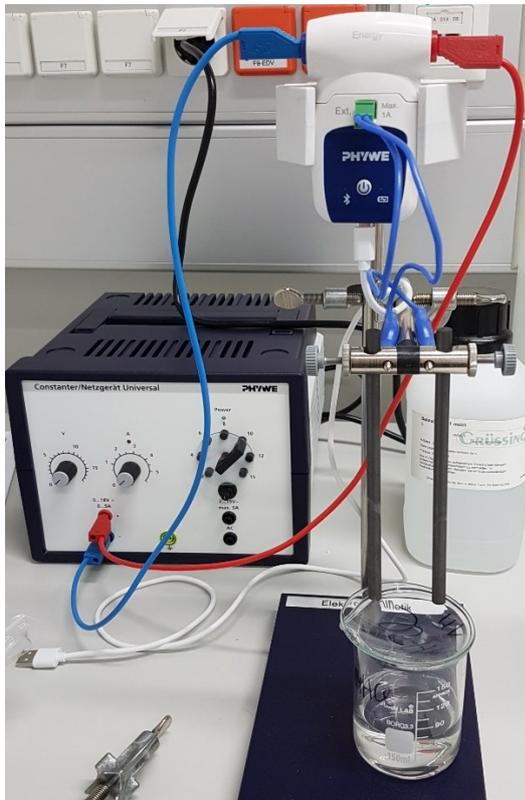


Abb. 5 Versuchsaufbau und Schaltbild

Durchführung

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 zu sehen. Die Elektrodenhalterung und die Halterung für den Sensor werden an der Stativstange befestigt. Die „+“-Buchse der Spannungsquelle wird über das rote Kabel mit der „+“-Buchse des Sensors und die „-“-Buchse des Sensors über das blaue Kabel mit der „-“-Buchse der Spannungsquelle verbunden. Außerdem wird der grüne Stecker an die „extern“-Buchse des Sensors und an die Elektrodenhalterung angeschlossen. Der Spannungsregler am Netzgerät wird auf 0 V geregelt. In ein Becherglas werden ca. 80 mL 1M Salzsäure vorgelegt. Zwei Graphitelektroden werden so in die Halterung geklemmt, dass sie ca. 2 cm tief in die Salzsäure eintauchen. Die *MeasureLab* Software wird gestartet, und mit dem Sensor gekoppelt (via Bluetooth oder USB-Kabel). Anschließend wird der Versuch „P3061867 Electrode kinetics“ aufgerufen. Unter „Einstellungen“ wird im Menüpunkt „Messen“ „Einzelwertmessung“ ausgewählt. Durch das Symbol  wird das System in Messbereitschaft versetzt. Die Spannung wird nun am Netzgerät vorsichtig (!) in 0,2 V Schritten auf 4 V gebracht. Nach jeder Spannungserhöhung wird kurz gewartet (ca. 20 s), bevor die Messwerte (Spannung & Stromstärke) mittels des Symbols  aufgezeichnet werden. Beobachten Sie ab wann die Gasbildung einsetzt. Kontrollieren Sie auch die Temperatur während der Messung. Die Messung

wird bei der Maximalspannung von 4 V durch Drücken des Symbols  gestoppt. Die Daten können als csv-Datei exportiert werden.

Im zweiten Teil des Versuchs wird die Graphitkathode nacheinander gegen eine Elektrode aus anderen Metallen (Ni, Fe, Cu, Pb, Zn) ausgetauscht. Es werden 80 mL frische Salzsäure in einem Becherglas vorgelegt. Aufgrund der unterschiedlichen Durchmesser werden die Elektroden Ni, Fe, Cu, Pb, 18 mm, die Zn-Elektrode 24 mm und die Graphitelektrode 21 mm eingetaucht, so dass jeweils eine Fläche von knapp 5 cm² zur Elektrolyse bereitsteht. Die angelegte Spannung wird nun vorsichtig (!) erhöht, so dass Stromstärken von $I = 120 \text{ mA}$, 180 mA, 240 mA, 300 mA und 360 mA erreicht werden. Die Messwerte werden analog zu Versuchsteil 1 aufgenommen.

Auswertung / Protokoll

Es wird die Strom-Spannungskurve einer 1 M Salzsäure bei der Elektrolyse an Graphit-Elektroden aufgezeichnet und aufgetragen. Die Zersetzungsspannung E_z wird durch Extrapolation aus der Strom-Spannungskurve bestimmt und der Kurvenverlauf diskutiert. Nehmen Sie dazu nur die Punkte die auch wirklich linear sind.

Berechnen Sie auch die theoretische Zersetzungsspannung. (Druck und Temperatur bestimmen) Durch das Austauschen einer Graphitelektrode gegen andere Metallelektroden werden die unterschiedlichen Überspannungen abgeschätzt. Da sich der Wert der Überspannung mit dem verwendeten Aufbau nicht messen lässt soll lediglich ein Trend innerhalb der verwendeten Kathodenmetalle festgestellt und interpretiert werden. Zeichnen Sie auch alle erhaltenen Spannungskurven.

Überlegen Sie wie man den exakten Wert der Überspannung bestimmen könnte.

Sicherheitshinweise

HCl



H290
P234
P390



Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
Nur in Originalverpackung aufbewahren.
Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.

Literaturnachweis

Elektrochemie, Carl H. Hamann, Wolf Vielstich, 4. Auflage, Wiley-VCH
Leitfaden der Elektrochemie, R. Holze, B.G. Teubner Stuttgart-Leipzig

Versuch zur Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Aufgabenstellung

Bestimmung der Leitfähigkeit einer Kochsalzlösung im Temperaturintervall von 20 bis 55 °C

Theorie

Ionisch aufgebaute Stoffe dissoziieren in Wasser, wobei die Dissoziation bei starken Elektrolyten vollständig verläuft, bei schwachen Elektrolyten jedoch nur teilweise. Die Dissoziation von schwachen Elektrolyten ist nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz konzentrationsabhängig: Bei unendlich starker Verdünnung dissoziieren selbst die schwachen Elektrolyten vollständig und die Assoziation von Kationen und Anionen ist nahezu unterbunden.

Das elektrische Verhalten von Elektrolytlösungen wird durch die elektrische Leitfähigkeit σ beschrieben. Sie hängt direkt mit der Größe u zusammen. u wird als Mobilität bezeichnet und beschreibt quantitativ die Wanderung der Ionen in Gegenwart eines homogenen elektrischen Feldes. Für die Mobilität u des Ladungsträgertransportes gilt folgende Beziehung

$$u = \frac{v}{E} = \frac{ze_0E}{6\pi\eta r_i} \quad (\text{Gl. 1-1})$$

mit

v = Geschwindigkeit der Ladungsträger

E = Feldstärke

z = Ladungszahl

e_0 = Elementarladung

η = Viskosität

r_i = Ionenradius; der effektive Radius, der Solvathüllen berücksichtigt wäre r_{eff}

u ist somit umgekehrt proportional zur Viskosität und zum Ionenradius. Die Gesamtleitfähigkeit σ setzt sich aus den Beiträgen der Kationen und der Anionen u^- zusammen und ist definiert als der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ , der beschrieben wird über

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = F \cdot c(N^+z^+u^+ + N^-z^-u^-) \quad (\text{Gl. 1-2})$$

mit

F = Faradaykonstante

c = Stoffmengenkonzentration

N = Teilchenanzahl der Kationen (+) und Anionen (-)

z = Ladungszahl der Kationen (+) und der Anionen (-).

σ ist somit direkt proportional zur Mobilität, zur Konzentration der Ladungsträger und zur Ladungszahl der einzelnen Spezies. Hohe Leitfähigkeiten werden in einem Elektrolyten folglich bei hoher Konzentration und vollständiger Dissoziation erhalten. Liegt keine vollständige Dissoziation vor, so ist auch die Leitfähigkeit aufgrund der geringeren Ionenanzahl geringer. Eine

höhere Ladungszahl sollte die Leitfähigkeit bei gleicher Konzentration zu höheren Werten verschieben. Höherwertige Ionen besitzen allerdings durch die Anlagerung einer größeren Anzahl an Wasserdipolen eine größer Solvat- oder Hydrathülle und haben somit aufgrund ihres effektiv größeren Radius eine geringere Mobilität (siehe Gl. 1-1).

Auch die Temperatur hat einen Einfluss auf die Leitfähigkeit: Da die Viskosität η mit steigender Temperatur sinkt, steigt die Leitfähigkeit nach Gl. 1-1 mit steigender Temperatur.

Um die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu verdeutlichen, wird der Temperaturkoeffizient β eingeführt. Dieser gibt die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ pro 1 K bezogen auf die Leitfähigkeit σ_R bei einer Referenztemperatur T_R an.

$$\beta = \frac{\Delta\sigma}{\Delta T} \cdot \left(\frac{1}{\sigma_R}\right) \cdot 100$$

$\sigma_{298\text{ K}} = 21,1 \text{ mS/cm}$ (für eine 1m%ige NaCl-Lösung)

Durchführung

Stellen Sie mindestens 300 ml einer 1%-igen NaCl Lösung her.

Befüllen Sie damit einen 300 ml Erlenmeyerkolben. Stellen Sie den Erlenmeyerkolben auf einen Magnetrührer und befestigen Sie die Messelektrode so, dass sie innerhalb der vorgegebenen Markierung eintaucht und dass das Glas der Elektrode nicht am Rührfisch anstößt. Der Konduktometer von Knick misst Temperatur und Leitfähigkeit. Notieren Sie Temperatur und Leitfähigkeiten für den Temperaturbereich von 20 bis 55 °C in 3 Grad-Schritten.

Auswertung

In der graphischen Darstellung ist die Leitfähigkeit gegen die Temperatur aufzutragen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden soll der Temperaturkoeffizient β berechnet werden.

Ergebnis/Diskussion

Wie kann in konventionellen Leitfähigkeitsmessgeräten die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden?

Literaturnachweis

- (1) Lehrbuch der Physikalischen Chemie, G. Wedler, H.-J. Freund, 6. Auflage Wiley-VCH
- (2) Elektrochemie, C. H. Hamann, W. Vielstich, 4. Auflage Wiley-VCH
- (3) Leitfaden der Elektrochemie, R. Holze, B.G.Teubner Stuttgart-Leipzig, Kapitel 3