

Laborbuch zum Versuch Elektrochemie 1

Theoretische Grundlagen

Elektrolyse

Die Elektrolyse ist ein fundamentaler Prozess der elektrochemischen Umwandlung von Stoffen und umfasst die Anwendung von elektrischem Strom auf eine Elektrolytlösung oder einen geschmolzenen Elektrolyten, wodurch chemische Reaktionen initiiert werden. Die theoretischen Grundlagen der Elektrolyse sind eng mit den Gesetzen der Elektrochemie verbunden, die von namhaften Wissenschaftlern wie Faraday und Nernst entwickelt wurden.

Während der Elektrolyse bewegen sich positiv geladene Ionen (Kationen) zur negativen Elektrode (Kathode), während negativ geladene Ionen (Anionen) zur positiven Elektrode (Anode) wandern. Diese Ionenmigration führt zum Fluss von Elektrizität durch die Lösung.

Der grundlegende Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und chemischen Reaktionen in Elektrolyten wird durch das Faradaysche Gesetz beschrieben. Es besagt, dass die Menge an abgeschiedenem oder abgelagertem Material während der Elektrolyse direkt proportional zur durch den elektrischen Strom fließenden Ladung ist.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

>[!WARNING]Die pH-Werte für die drei niedrigsten Konzentrationen an Salzsäure weisen scheinbar einen Fehler auf, da gemäß Abbildung 5 der pH-Wert größer als sieben und somit basisch ist. Da dies aufgrund der Zugabe einer starken Säure nicht möglich sein sollte, kann davon ausgegangen werden, dass diese drei Werte nicht korrekt sind. Die übrigen pH-Werte entsprechen wiederum genau den Erwartungen für eine starke Säure. Aufgrund der Fehler bei den niedrigen Konzentrationen der Salzsäure wäre eine pH-Titration besser geeignet, um den pH-Wert genau zu bestimmen. Dies sollte für zukünftige Praktikumssteilnehmer in Betracht gezogen werden.

m: abgeschiedene Masse [g]

M: molare Masse des Analyten $\frac{g}{mol}$

I: Stromstärke [A]

t: Zeit [s]

z: Ladungsäquivalente des Ions

F: Faraday-Konstante $[96485 \frac{C}{mol}]$

Die Gibbsche Freie Energie (ΔG) spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung der Elektrolyse. Die Elektrolyse ist spontan, wenn die Änderung der Gibbschen Freien Energie negativ ist. Dieses Konzept ermöglicht es, die Reaktionsrichtung und die thermodynamische Stabilität der Elektrolyse zu verstehen. Die Nernst-Gleichung ist eine wichtige Erweiterung, die die Abhängigkeit der Elektrodenpotenziale von der Konzentration

der beteiligten Ionen beschreibt. Dabei wird die Annahme gemacht, dass der Analyt vollständig dissoziiert ist und somit die Konzentration gleich der Aktivität des Analyten ist. [1]

$$E = E^0 - \frac{RT}{z_e F} \cdot \ln\left(\frac{c_{Red}}{c_{Ox}}\right)$$

E^0 : Standardelektrodenpotenzial [V]

R: universelle Gaskonstante $[8,314 \frac{J}{K \cdot mol}]$

T: absolute Temperatur [K]

z_e : Anzahl der übertragenen Elektronen

F: Faraday-Konstante $[96485 \frac{C}{mol}]$

c_{Red} : Konzentration der reduzierten Form des Analyten $[\frac{mol}{L}]$

c_{Ox} : Konzentration der oxidierten Form des Analyten $[\frac{mol}{L}]$

Die elektrochemische Zellspannung, definiert als die Potenzialdifferenz zwischen Anode und Kathode, bestimmt die treibende Kraft der Elektrolyse. Eine positive Zellspannung zeigt eine nicht-spontane Reaktion an, die Energie erfordert, während eine negative Zellspannung auf eine spontane Reaktion hinweist, die Energie freisetzt. [1]

Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist die elektrische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung. Elektrolyte sind Substanzen, die in einer Lösung oder in geschmolzenem Zustand in Ionen zerfallen können. Dieser Prozess ermöglicht die Bewegung geladener Teilchen und somit die elektrische Leitfähigkeit. [1]

An der Anode einer elektrochemischen Zelle erfolgt die Oxidation der elektrochemisch aktiven Spezies, was zu einer Anreicherung von Kationen in ihrer Umgebung führt. Im Gegensatz dazu kommt es an der Kathode zur Reduktion der elektrochemisch aktiven Spezies, was zu einer überwiegend negativ geladenen Umgebung führt. Dieser Ladungsunterschied führt zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands des Lösungsmittels. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird dem Lösungsmittel ein Elektrolyt zugesetzt. Die Migration der Elektrolyt-Ionen gleicht den Ladungsunterschied aus und schließt den elektrischen Stromkreis. Zugleich steigert die Zugabe des Elektrolyten die Leitfähigkeit der Lösung und reduziert die Bewegung des Analyten. Aufgrund des fehlenden konvektiven Stofftransports erfolgt die Wanderung des Analyten hauptsächlich diffusionskontrolliert. [1]

Die Ionenkonzentration ist entscheidend für die elektrolytische Leitfähigkeit, wobei die zuvor erwähnte Nernst-Gleichung die Beziehung zum Elektrodenpotenzial und somit zur Leitfähigkeitsabhängigkeit von der Lösungszusammensetzung beschreibt. [1]

Temperatur ist ein weiterer entscheidender Faktor, der die elektrolytische Leitfähigkeit beeinflusst. Höhere Temperaturen können die Ionenmobilität erhöhen, was zu einer gesteigerten Leitfähigkeit führt.

Beantwortung der Fragen aus dem Antestat

Die von dem deutschen Physiker Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736) entwickelte gleichnamige Temperaturskala zeichnet sich durch die Festlegung des Gefrierpunkts des Wassers bei 32 Grad und des Siedepunkts bei 212 Grad aus. Der Temperaturbereich zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt ist somit in 180 Grad unterteilt. Als weiteren Fixpunkt legte er die Körpertemperatur eines „gesunden Menschen“ auf 96 Grad Fahrenheit fest. Jedoch entspricht dies nur rund 35,6 Grad Celsius, was nach heutigen Maßstäben unterhalb der menschlichen Normaltemperatur liegt.

Fahrenheit setzte den Nullpunkt seiner Skala auf die niedrigste Temperatur die er künstlich erzeugen konnte. Durch die Verwendung einer Kältemischung aus Eis, Salmiak (Ammoniumchlorid) und Wasser konnte er diesen Nullpunkt auf etwa -17,8 Grad Celsius festlegen. Diese Festlegung des Nullpunkts hatte den Zweck, negative Temperaturen zu vermeiden.

Die Fahrenheit-Skala war über einen längeren Zeitraum in Europa gebräuchlich, wurde jedoch durch die Celsius-Skala abgelöst. Heutzutage findet die Fahrenheit-Skala vor allem in den USA und einigen anderen englischsprachigen Ländern Anwendung. Zur Umrechnung von Grad Fahrenheit in Grad Celsius kann die folgende Gleichung verwendet werden. [2]

$$T_{\text{C}} = (T_{\text{F}} - 32) \cdot \frac{5}{9}$$

Versuch 1 - Bestimmung der Leitfähigkeit von NaCl-Lösungen mit unterschiedlichen Sättigungen

Versuchsaufbau und -durchführung

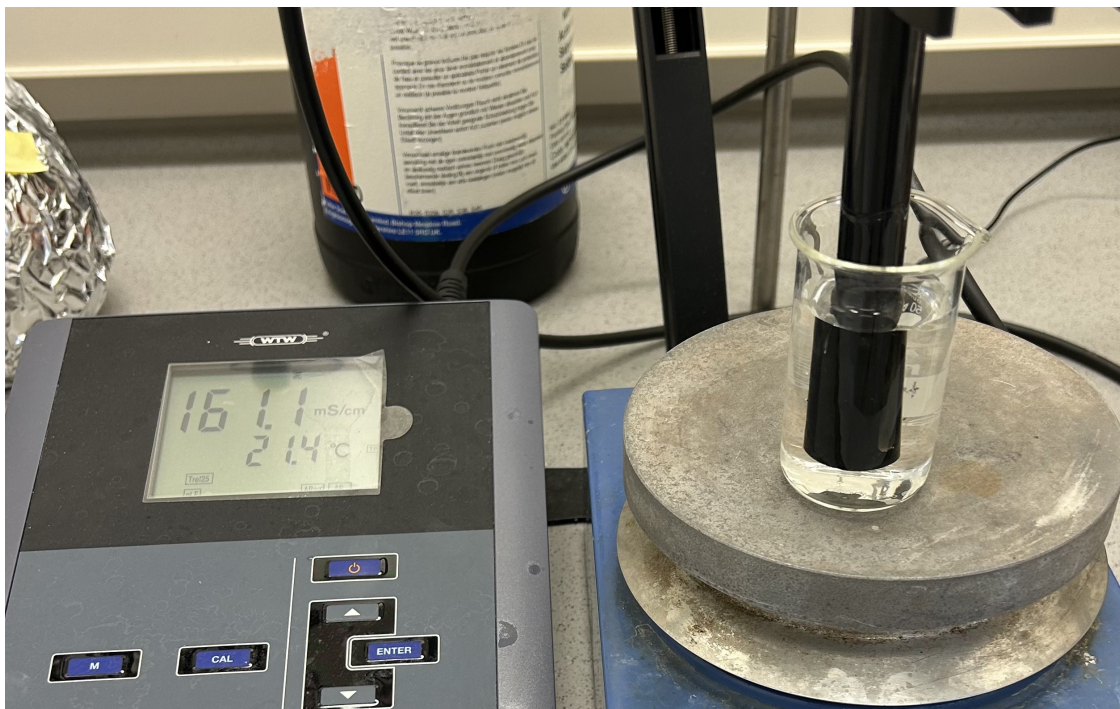


Abbildung 1: Versuchsaufbau der Leitfähigkeitsmessung.

Um die Leitfähigkeit von NaCl-Lösungen mit verschiedenen Sättigungsgraden zu bestimmen, wurden zunächst NaCl-Lösungen hergestellt. Diese wurden in 10%-Schritten von 0% Sättigung (Millipore-Wasser) bis zur maximalen Sättigung konzentriert. Dazu wurde die entsprechende Menge Salz abgewogen und in einen 100mL Messkolben überführt.

Anschließend wurde der Messkolben mit Millipore-Wasser aufgefüllt und geschwenkt bis das gesamte Salz gelöst war. Lediglich bei der 100%igen Lösung verblieb etwas Salz ungelöst.

Bei dem hierbei verwendeten Natriumchlorid handelt es sich um das Produkt der Marke Sigma Aldrich. Das Produkt lag im 500 g Behälter mit einer Reinheit von 99,8% vor die Chargennummer lautet: Lot # SZBD2810V

Die so erhaltene Konzentrationsreihe wurde dann mittels eines Leitwertmessgeräts vermessen. Des Weiteren wurde auch die elektrische Leitfähigkeit von Millipore-Wasser, frisch hergestelltem Millipore-Wasser, destilliertem Wasser, Leitungswasser und warmen Leitungswasser gemessen. Dazu wurde die Messsonde in ein Becherglas eingetaucht so das der relevante Teil komplett unter Wasser war (~40 mL) und nach etwa einer Minute wurde der Leitwert sowie die Temperatur der Lösung ermittelt und notiert. Im Folgendem Bild ist der Versuchsaufbau gezeigt.

Auswertung und Diskussion

Im Folgendem soll die gemessene elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Lösungen gezeigt und analysiert werden.

Zunächst wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen ohne Zusatz von Salz mit einander verglichen. In der nachfolgenden Abbildung sind die einzelnen Wasserproben gegen die elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufgetragen. **Abbildung 2**

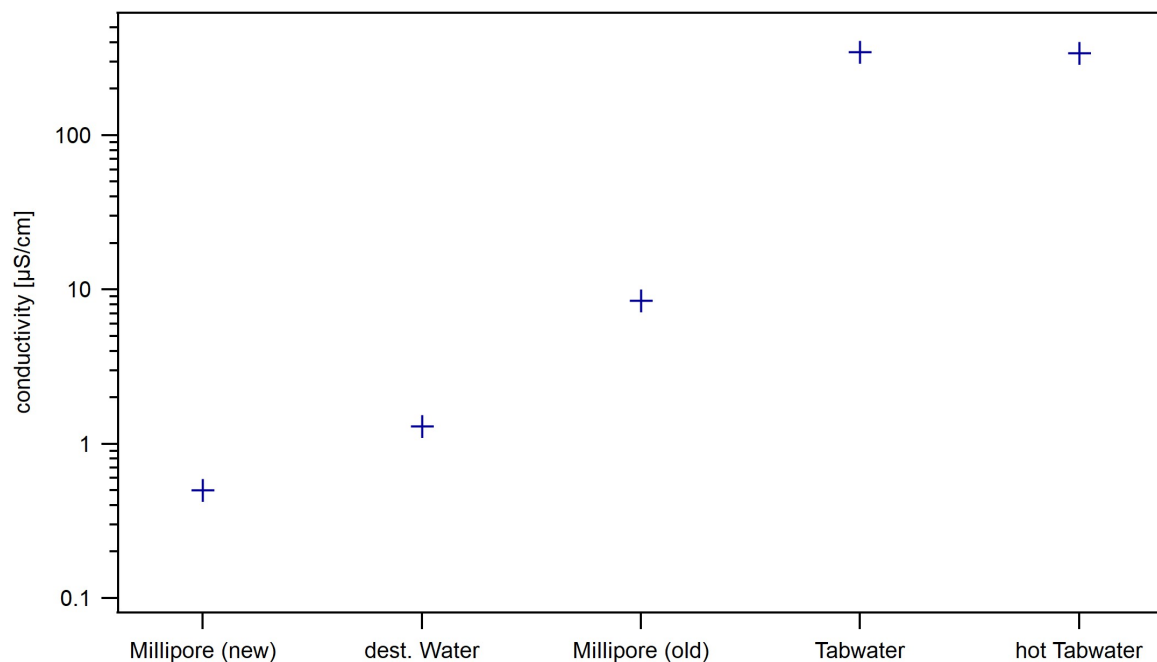


Abbildung 2: Darstellung der Leitfähigkeit von verschiedenen Wasserproben.

Tabelle 1: Darstellung der Leitfähigkeiten in $\mu\text{S}/\text{cm}$ für die unterschiedlichen Wasserproben.

Wasserprobe	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Millipore (new)	0.5
dest. Wasser	1.3
Millipore (old)	8.5

Wasserprobe	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Tabwater	345
hot Tabwater	341

Wie erwartet liegt die elektrische Leitfähigkeit des Millipore-Wassers und des destillierten Wassers deutlich niedriger als die der Leitungswasser-Proben. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass das alte Millipore-Wasser eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit im Verhältnis zu dem destillierten Wasser aufweist. Dies kann nur damit erklärt werden, dass entweder Verunreinigungen in das Millipore-Wasser gelangt sind z.B. durch unsauberes Arbeiten oder das verwendete alte Millipore-Wasser schon zulange der Umgebungsluft ausgesetzt war. Der in der Luft enthaltene

Kohlenstoffdioxid kann mit Wasser zu Kohlensäure reagieren, was dementsprechen den pH-Wert des Wassers senkt und somit auch die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Des Weiteren fällt auf, dass beide Leitungswasser sich trotz einer Temperaturdifferenz von 20°C in ihrer elektrischen Leitfähigkeit nur gering unterscheiden. Dennoch ist ungewöhnlich das die elektrische Leitfähigkeit des warmen Leitungswassers etwas niedriger ist als die des Kalten. Normalerweise liegt die Leitfähigkeit von wärmeren Lösungen höher, da die Mobilität der Ionen erhöht ist. Eine mögliche Erklärung wäre dabei, dass die beiden Wasserkreisläufe unabhängig voneinander sind, möglicherweise durch das Vorhandensein eines Warmwassertanks. Dennoch liegen beide Werte deutlich unter dem Gesetzlich erlaubten Maximum von 2790 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Trinkwasserverordnung). Zuletzt ist zu erwähnen, dass die elektrische Leitfähigkeit des frisch hergestellten Millipore-Wassers mit 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ etwa das zehnfache des angezeigten Widerstandes des Wasserfiltergerätes überschreitet. Laut Literatur gilt, dass bei einer Messung von Ultra-Reinstwasser in einem nicht geschlossenen Becherglas die Leitfähigkeit etwa zehnmal größer ist. Das genutzte Gerät zeigte zum



Abbildung 3: Bild der genutzten Wasserfilteranlage mit dem abgelesenen Wert von 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ zur Zeit der Messung.

Zeitpunkt der Wasserentnahme einen spezifischen Widerstand von $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ an, da der Leitwert dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes entspricht ergibt sich für den Leitwert ca. $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$. Aufgrund der absorption von umgebenen Gasen, ist unmittelbar ein Anstieg des Leitwertes auf etwa das zehnfache zu verzeichnen.[3]

Nun sollen die Ergebnisse der Salzlösungen diskutiert werden. Dazu ist in der nachfolgenden Abbildung die elektrische Leitfähigkeit in mS/cm gegen die Konzentration in g/L sowie gegen die prozentuale Sättigung in % aufgetragen.

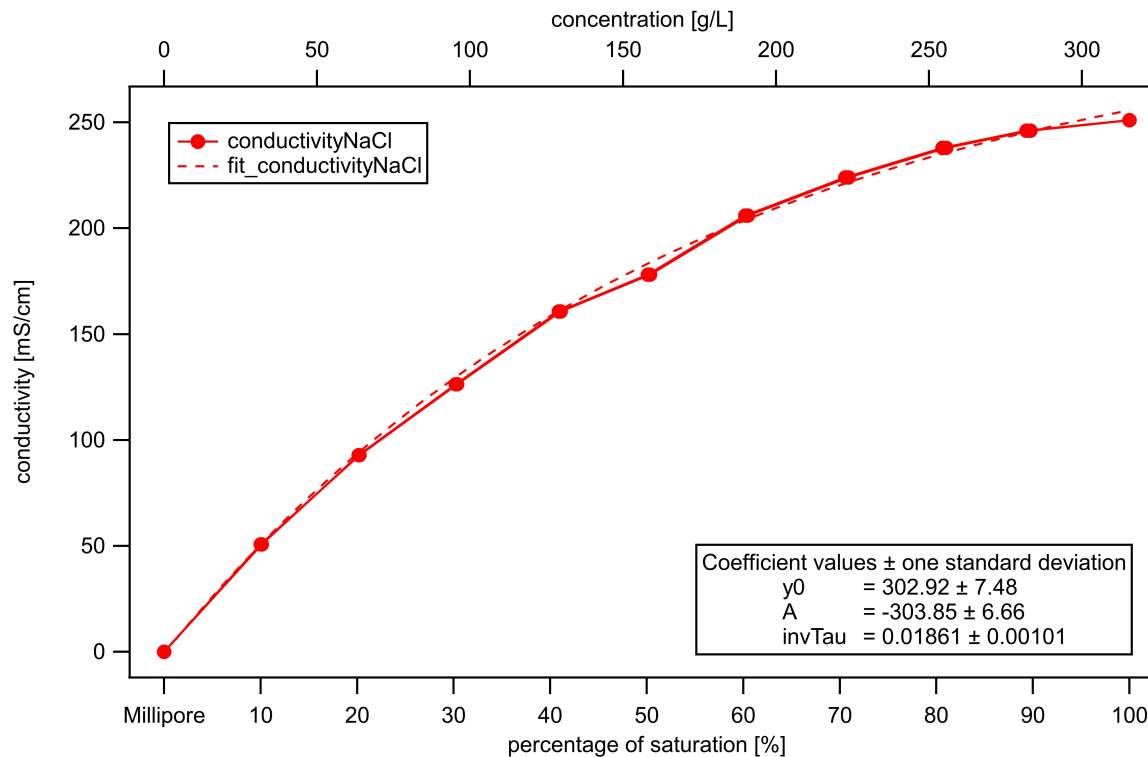


Abbildung 4: Darstellung der Leitfähigkeit von NaCl-Lösungen gegen die Konzentration und die prozentuale Sättigung.

Die in **Abbildung 4** dargestellte fit- Funktion des Graphen kann in folgender Form dargestellt werden:

$$f(x) = y_0 + Ax^{pow}$$

In **Abbildung 4** zu sehen ist die Kurve welche die Leitfähigkeit von Wasserproben mit unterschiedlichen Prozenten der Sättigung bzw. mit unterschiedlichen NaCl Konzentrationen darstellt. Bei Betrachtung der Kurve fällt auf das sich diese mit zunehmender Sättigung bzw. Konzentration weiter einem maximal Wert annähert. Das Abflachen der Kurve lässt sich unter anderem mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz erklären. Dieses Besagt, dass bei hohen Konzentrationen von Salzen in einer wässrigen Lösung zum einen die Bewegung der Ionen durch starke Coulombsche Anziehungskräfte gehindert werden, zum anderen können Moleküle nicht vollständig dissoziiert vorliegen.

Bei 50% der Sättigungskonzentration ist ein Ausreißer zu sehen, dieser ist möglicherweise auf unsauberes Arbeiten zurückzuführen. Hierbei wurde entweder bei der Einwaage und dem Auffüllen des Kolbens mit zu hoher Ungenauigkeit gearbeitet oder möglicherweise befanden sich Reste an destilliertem Wasser im Becherglas in welchem die Messung durchgeführt wurde, wodurch es zu einer kleinen Abweichung kam. Eine Ungenauigkeit beim ablesen ist unwahrscheinlich, da bei allen Proben gleich gearbeitet wurde, und jeweils die Wartezeit ähnlich bis gleich lang war.

Aufgabe für Nachfolger:

Bei dem Graphen in **Abbildung 4** ist zwischen dem Millipore Wasser und einer Sättigungskonzentration von 20% ein nahezu linearer Anstieg zu beobachten. Hierbei könnte durch das Messen weiterer Punkte zwischen Millipore Wasser und 20%iger Sättigungskonzentration genauer untersucht werden wie sich der Anstieg der Kurve in diesem Bereich verhält und ob dieser möglicherweise linear ist.

Versuch 2 - Elektrolyse

Versuchsaufbau und -durchführung

Zuerst wurde die Wasserelektrolysezelle aufgebaut. Dazu wurden erst zwei Graphitelektroden mit einem Messschieber vermessen und anschließend in Elektrolysezelle eingebaut. Dann wurde durch den mittleren Einlass 200 mL einer 10%igen NaCl-Lösung als Elektrolyt in die Apparatur gefüllt. Dabei war darauf zu achten, dass keine Luftblasen in dem System mit eingeschlossen wurden. Anschließend wurde die Elektroden mit dem plus bzw. minus Pol des Netzteils verbunden. Die gemessenen so wie berechneten Werte der Elektroden sind wie folgt:

Tabel

le2:

Darstellung der gemessenen als auch berechneten Werte der verwendeten Elektroden.

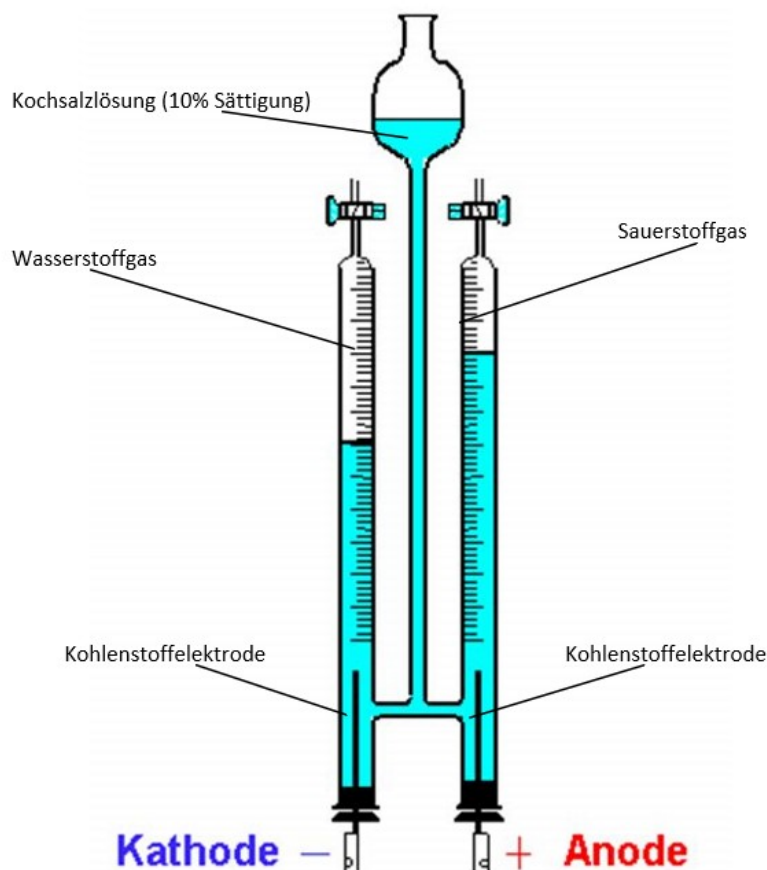


Abbildung 5: Allgemeiner Aufbau eines Hoffmann'schen Zersetzungapparates.

	Ø Durchmesser d [mm]	Länge l [mm]	Oberfläche [mm ²]
Kathode	7,98	86,35	2214,80
Anode	7,97	73	1877,70

Zum Start der Elektrolyse wurde eine Spannung von 25,7 V eingestellt mit einer Stromstärke von 0,22 A. Direkt nach dem Start entstanden an beiden Elektroden eine Gasbildung und es wurde die Zeit gemessen die benötigt wurde, um 10 mL Wasserstoffgas zu produzieren. Das entstandene Wasserstoffgas steht unter leichtem Druck, da eine gewisse Wassersäule in der Apparatur vorhanden war, da allerdings der genaue Wert nicht ermittelt wurde, bzw. zu vernachlässigen ist wurde im weiteren von einem Atmosphärischen Druck von 1013 mBar bzw. 1013 Pa ausgegangen.

Der Versuch wurde in einem Hoffmann'schen Zersetzungsapparat durchgeführt, eine Abbildung des Versuchsaufbaus sieht wie folgt aus:

Auswertung und Diskussion

Im Folgendem sollen die Ergebnisse der durchgeführten Wasserelektrolyse diskutiert sowie der Faraday-Wirkungsgrad ermittelt werden.

Zur Bestimmung des Faraday-Wirkungsgrads ϵ_F wird zunächst die Stoffmenge n des hergestellten Wasserstoffgas ermittelt. Dazu wird die ideale Gasgleichung nach der Stoffmenge umgestellt und die Werte für den Druck p , das Volumen des produzierten Wasserstoffs V , die ideale Gaskonstante R und die Temperatur T eingesetzt.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\Leftrightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$n = \frac{1013 \text{ Pa} \cdot 0,01 \text{ L}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 296 \text{ K}} = 4,116 \text{ mmol}$$

Somit wurden 4,116 mmol Wasserstoffgas produziert.

Als nächstes muss die Ladungsmenge, welche während der Dauer der Elektrolyse benötigt wurde, wie folgt berechnet werden.

$$Q = I \cdot t$$

$$Q = 0,22 \text{ A} \cdot 460 \text{ s} = 101,2 \text{ As}$$

Daraus ergibt sich, dass 101,2 As benötigt wurden um 4,116 mmol Wasserstoff herzustellen. Um nun den Faraday-Wirkungsgrad ϵ_F zu ermitteln muss die theoretische benötigte Ladungsmenge bestimmt werden.

Für die Bildung von einem mol Wasserstoff werden 96485 As benötigt, da bei der Bildung für jedes Wasserstoffmolekül zwei Elektronen gebraucht werden. Daraus ergibt sich, dass theoretisch für die Bildung von nur 4,116 mmol lediglich 397,2 As verwendet werden müssen. Der Faraday-Wirkungsgrad lässt sich nun aus dem Quotienten der gemessenen Ladungsmenge und der theoretischen Ladungsmenge erhalten.[4]

$$\epsilon_F = \frac{Q_{\text{real}}}{Q_{\text{theo}}}$$

$$\epsilon_F = \frac{101,2, \text{ As}}{397,2, \text{ As}} = 0,2548$$

Somit liegt der Faraday-Wirkungsgrad bei **25,48%**.

Da hier mit dem Atmosphärischem Druck von 1013 mBar bzw. 1013 Pa gerechnet wurde, welcher vermutlich unterhalb des tatsächlichen Drucks liegt welcher auf das Wasserstoff einwirkt wurde hier somit das Minimum des Wirkungsgrades berechnet.

Des weiteren ist Anzumerken das der errechnete Wirkungsgrad rein auf die Wasserstoffentwicklung bezogen ist, zusätzlich an der Kathode kann es zur Umsetzung von Na^+ -Ionen zu elementarem Natrium kommen, welcher anschließend zu NaOH weiter reagiert. An der Anode laufen ebenso Prozesse ab, welche Energie benötigen, es kommt zur Bildung von Chlorgas. Der nötige Strom der dazu nötig ist, wurde in der Gleichung vernachlässigt, und es wurde sich rein auf den Wirkungsgrad der H_2 -Entwicklung bezogen.