

Mit diesen Grundlagen werden Sie kein Nobelpreis in Elektrochemie erringen können. Sie reichen aber, um die häufigsten Aufgaben zu Elektrolysen der CL-Abschlussprüfungen zu meistern.

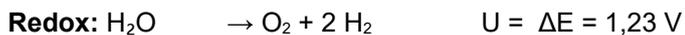
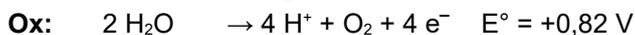
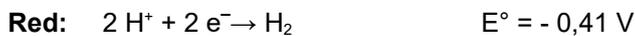
1. Was bildet sich bei der Elektrolyse?

Im Gegensatz zu *Galvanischen Elementen* sind *Elektrolysen* erzwungene Redoxreaktionen $\Rightarrow E(\text{Oxidation}) > E(\text{Reduktion})$. Die Potentialdifferenz muss als **Zersetzungsspannung** angelegt werden.

Elektrolysiert man beispielsweise eine wässrige NaCl-Lösung mit Platin-Elektroden so sind stofflich mehrere Teilreaktionen denkbar:

stofflich mögliche Reduktionen an der Kathode		stofflich mögliche Oxidationen an der Anode	
$2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}$	$E^\circ = -2,71 \text{ V}$	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$	$E^\circ = +0,82 \text{ V}$ bei pH=7
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^\circ = -0,41 \text{ V}$ bei pH=7	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = +1,36 \text{ V}$
		Pt $\rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = +1,60 \text{ V}$ (Elektrodenmaterial)

Bei der Elektrolyse finden immer die Teilreaktionen statt, die untereinander die geringste Zersetzungsspannung benötigen. Das ist in unserem Fall die elektrolytische Zerlegung von Wasser:



Die Elektrolyse $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$ würde hingegen $U = \Delta E = 4,07 \text{ V}$ benötigen. Selbst wenn man eine höhere Spannung anlegt, beispielsweise 5 V , findet nur der Vorgang mit der geringsten Zersetzungsspannung statt, also hier die Zerlegung von Wasser. Mit anderen Worten: **Bei der Elektrolyse findet die Reduktion mit**

dem höchsten Potential und die Oxidation mit dem niedrigsten Potential statt ($\hat{=}$ geringste Zersetzungsspannung).

Nur wenn kein Wasser zugegen ist, lässt sich NaCl elektrolytisch zersetzen. Solche wasserfreien Elektrolysen in der heiß-flüssigen Salzschnmelze werden **Schmelzfluss-elektrolysen** genannt. Allgemein können unedle Metalle ($E^\circ < 0,0 \text{ V}$) bei Standardbedingungen nicht durch die Elektrolyse einer wässrigen sauren Salzlösung erhalten werden, denn statt dessen würde sich an der Kathode H_2 -Gas abscheiden, weil es mit $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ das höhere Potential hat als die Metallabscheidung.

2. Welche Spannung wird tatsächlich benötigt?

Das Potential einer Teilreaktion ist erst mal konzentrationsabhängig. Mit der **NERNST'schen Gleichung** kann man die Konzentrationsverhältnisse berücksichtigen.

Selbst bei Standardbedingungen, wird bei unserem Beispiel oben jedoch nicht $U = 1,23 \text{ V}$ benötigt, sondern etwas mehr. Für dieses „mehr“, der **Überspannung**, gibt es mehrere Ursachen:

- Die Ionen müssen durch eine viskose Flüssigkeit zu den Elektroden gezogen werden. Dies erfordert Energie bzw. elektrische Arbeit. Mit anderen Worten: Die Lösung hat einen **elektrischen (OHMSCHEN) Widerstand**, ebenso die Elektroden selbst.
- Bei der Zerlegung von Wasser entstehen an den Elektroden Gase. Hierbei ist die Überspannung meistens besonders groß aus. Die entstehenden Gasbläschen müssen nämlich die Flüssigkeit verdrängen („beiseite drücken“), wozu auch elektrische Arbeit nötig ist. Das tatsächliche Potential für die Abscheidung von O_2 an Pt-Elektroden beträgt also selbst bei Standardbedingungen eben nicht $E^\circ = +1,23 \text{ V}$, sondern beispielsweise $E = +1,31 \text{ V}$. Auch das Potential der H_2 -Abscheidung ist eben nicht $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ sondern in der Realität beispielsweise $E = -0,02 \text{ V}$. Die tatsächlich anzulegende Spannung ist wegen der

Überspannungsanteile damit $1,35 \text{ Volt}$. **Die Überspannung, also die Spannung, die die theoretische Potentialdifferenz übersteigt**, ist dann $0,12 \text{ V}$.

- Zwei Sachverhalte sind besonders wichtig:
 - Die H_2 -Bildung hat gerade an Platin, eine außergewöhnlich niedrige bis kaum vorhandene Überspannung. Deshalb verwendet die **Standardwasserstoffelektrode** Platin als Material, um die Potentialmessungen nicht zu verfälschen! Durch die Verwendung von **platinierterm** Platin wird die Oberfläche vergrößert und die Überspannung nochmals erniedrigt.
 - Wasserstoff hat an Quecksilber eine extrem große Überspannung. Das bedeutet, dass das tatsächliche reale Potential der H_2 -Abscheidung an Hg unter Standardbedingungen viel negativer ist als $0,00 \text{ V}$, beispielsweise $E = -1,9 \text{ V}$. Ein negatives Potential führt zu einer größeren Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse. Das Potential kann so niedrig sein, dass es sogar noch unter dem Potential von Na^+/Na liegt, wenn das entstehende Na mit Hg ein Amalgam bilden kann, was das Potential nach oben drückt (z.B. auf $R = -1,8 \text{ V}$). Dieser Sachverhalt ist bei der **Chloralkali-Elektrolyse (Amalgam-Verfahren)** wichtig.

Die tatsächliche benötigte Zersetzungsspannung (= Potentialdifferenz + Überspannung) kann man experimentell über **Stromstärke-Spannungs-Kurven** auf der X-Achse extrapolieren. Nur wenn die Zersetzungsspannung erreicht wird, fließt Strom in nennenswerten Mengen, ab dort steigt die Stromstärke steigt stark an.

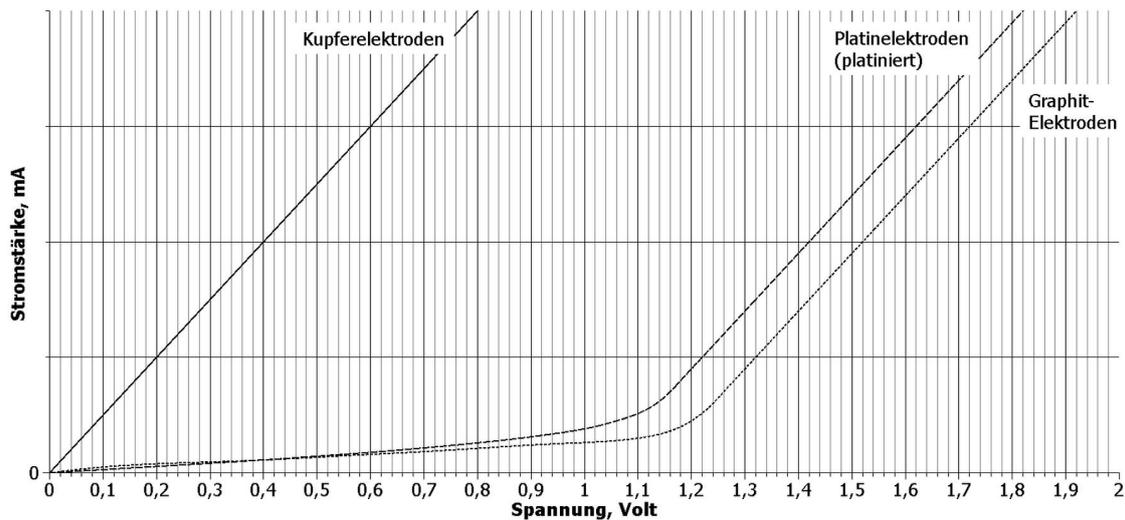


Abb. 2: Stromstärke-Spannungs-Kurven bei der Elektrolyse einer wässrigen CuCl₂-Lösung. Warum die Zersetzungsspannung mit Cu-Elektroden U ≈ 0,0 V ist, erfahren Sie auf dem AB zur Kupferraffination. Mit platinierter Pt-Elektroden ist die extrapolierte Zersetzungsspannung U ≈ 1,00 V, mit Graphit-Elektroden U ≈ 1,12 V.

3. Wie viel bildet sich bei der Elektrolyse? FARADAYSCHES Gesetze

1. FARADAYSCHES Gesetz: Die Stoffmenge (n), die an einer Elektrode während der Elektrolyse abgeschieden wird, ist proportional zur Ladung (Q), die durch den Elektrolyten geschickt wird:

$$n \propto Q$$

2. FARADAYSCHES Gesetz: Die durch eine bestimmte Ladung abgeschiedene Masse (m) ist proportional zur Teilchenmasse (M) und umgekehrt proportional zu

seiner Wertigkeit (z = zur Abscheidung eines Teilchens erforderliche e⁻).

$$m(X) \propto M(X) \cdot 1/z$$

Beispiel: Eine bestimmte Ladungsmenge Q kann nur halb so viel Ca aus Ca²⁺ abscheiden, wie Na aus Na⁺, da zur Abscheidung eines Teilchens doppelt so viel Elektronen benötigt werden: z(Ca²⁺) = 2 und z(Na⁺) = 1. Je höher die molare Masse des abgeschiedenen Stoffes, desto höher ist auch die Masse.

4. Formeln zur Berechnung

Finden Sie alle eingekästelten Formeln im Tabellenbuch. Evtl. muss man noch mit dem Wirkungsgrad (η) multiplizieren. Wenn nicht angegeben, geht man von η = 1 (= 100% Wirkungsgrad)

- abgeschiedene Stoffmenge: $n = \frac{Q}{z \cdot F}$ mit $Q = I \cdot t \Rightarrow n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$ ①

- abgeschiedene Masse: $m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$ mit $Q = I \cdot t \Rightarrow m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$. Fasst man M, z und F zur

Äquivalentmasse $m_a = \frac{M}{z \cdot F}$ zusammen, dann gilt $m = m_a \cdot I \cdot t$. **TIPP:** Die tabellierten m_a-Werte (im Tabellenbuch finden!) erleichtern das Rechnen. Rechnen Sie einige m_a-Werte nach.

- abgeschiedenes Gasvolumen: Formel steht nicht im Tabellenbuch. Muss man bei Bedarf aus ① selbst herleiten: Mit der universellen Gasgleichung $n = \frac{pV}{RT}$ folgt aus ①: $\frac{pV}{RT} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow V = \frac{I \cdot t \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot p}$

- Tipp: Häufig muss man bei Aufgaben Q mit anderen Formel der E-Lehre ersetzen: z.B. $P = U \cdot I$, $W = P \cdot t$ o.ä.

Aufgabenvorschlag

Lösen Sie alle Aufgaben aus Abschnitt 4 und 5. aus dem Dokument „[Prüfungsvorbereitung Elektrochemie](#)“