

Aufnahme von Strom-Spannungskurven zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen und Überspannungen

1. Aufgabenstellung

- 1.1. Aufnahme von Strom-Spannungskurven mit einer 1 M CuSO₄-Lösung an
 - 1.1.1. zwei Kupfer Elektroden
 - 1.1.2. eine Platin und eine Kupfer Elektrode
- 1.2. Aufnahme von Strom-Spannungskurven von Salz- und Schwefelsäure-Lösungen an Platinelektroden mit dem Potentiostaten PG310 der Fa. HEKA

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Elektrolyse

Bei der Durchführung von Elektrolysen muss ein elektrischer Strom über die Phasengrenze Elektrolytlösung / feste Metallphase fließen, um elektrische in chemische Energie zu überführen. Dabei ist eine bestimmte Mindestspannung (Zersetzungsspannung E_z) erforderlich. Sie ist gleich der Differenz der Gleichgewichtspotenziale der entsprechenden elektrochemischen Reaktionen, wobei an der Anode die Oxidation einer Komponente erfolgt, während gleichzeitig an der Kathode die Reduktion eines Stoffes stattfindet. Aufgrund der Elektroneutralität der Elektrolytlösung sind die Beträge der anodischen bzw. kathodischen Ströme gleich. In der Praxis ist die Zersetzungsspannung stets größer als die Differenz der theoretischen Abscheidungspotenziale, da im Reaktionsverlauf zusätzliche Überspannungen auftreten. Die Zersetzungsspannung eines gelösten Elektrolyten muss man kennen, um die Abscheidung eines Metalls, eines Gases oder andere elektrochemische Reaktionen industriell oder analytisch realisieren zu können. Die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten lässt sich über die Aufnahme von Strom-Spannungskurven ermitteln (Abb. 1), wobei die beiden Stromäste auf den stromlosen Gleichgewichtszustand ($I = 0$ A) interpoliert werden.

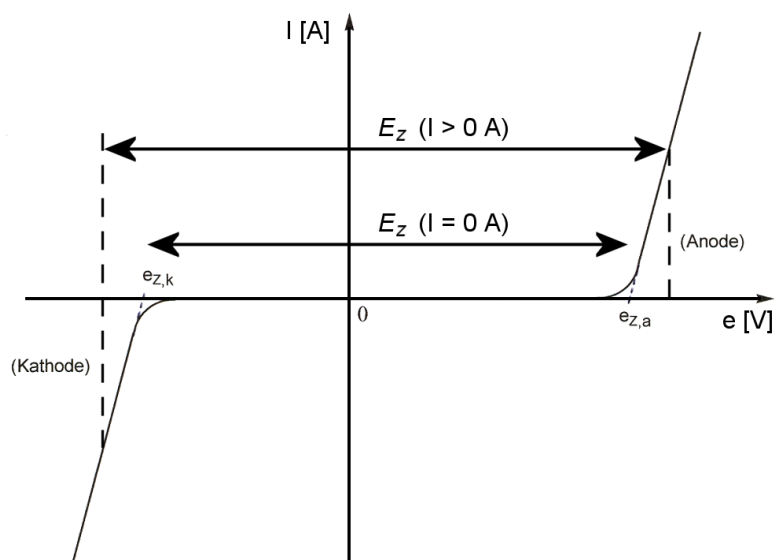


Abb. 1: Strom-Spannungskurve einer elektrochemischen Zelle (schematisch)

2.2. Überspannung

Betrachtet man einen Kupferstab, der in eine Kupfersulfat-Lösung eintaucht, so werden sich einerseits Kupferionen abscheiden, andererseits wird Kupfer als Ion in die Lösung übertreten. Im Gleichgewicht sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von Reduktion und Oxidation gleich, so dass kein messbarer Strom durch das System fließt. Weiterhin wird der Metallstab eine bestimmte Ladung tragen, so dass sich das sogenannte Halbzellenpotenzial e einstellt. Unter Standardbedingungen entspricht dieses Potenzial dem Standard-Gleichgewichtspotenzial e^0 . Wird nun dieses Potenzial durch eine äußere Spannungsquelle ausgelenkt, so wird an dem Kupferstab eine elektrochemische Reaktion eingeleitet. In Abhängigkeit vom Elektrodenpotenzial kann sowohl die anodische Oxidation des Metalls als auch die kathodische Reduktion der Metallionen erfolgen. In der Regel werden beide Prozesse einer gewissen kinetischen Hemmung unterliegen. Die Ursache dieser Hemmung liegt z.B. am Ladungs-übergang an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt. Weiterhin müssen die Ionen ihre Hydrathülle abstreifen, oder der Einbau der Metallatome in das Kristallgitter erfolgt nur an bestimmten Plätzen. Die Summe dieser Hemmungen bewirkt, dass die eingeleitete elektrochemische Reaktion nicht unmittelbar abläuft. Stattdessen verursacht die Auslenkung vom Gleichgewichtspotenzial die elektrische Aufladung der Elektrodenoberfläche bzw. die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. Dieses Verhalten entspricht dem Modell eines Kondensators (Polarisation der Elektrode). Erst mit dem Überschreiten eines gewissen Potenzials wird eine elektrochemische Reaktion eingeleitet, und der Strom steigt merklich an (Abb. 2a). Die Differenz des an der Elektrode anliegenden Potenzials zum Gleichgewichtspotenzial wird als Überspannung η bezeichnet.

$$\eta = e - e_0 \quad (1)$$

Nach Art der Hemmung der elektrochemischen Reaktion unterscheidet man Reaktions-, Diffusions-, Durchtritts- und Kristallisationsüberspannungen. Die Einzelbeiträge der jeweiligen Überspannungen addieren sich zur Gesamtüberspannung auf. In der Regel sind hohe Überspannungen unerwünscht, da sie zu Leistungsverlusten führen. Ein Beispiel stellt der Akkumulator dar. Sowohl die Ladung als auch die Entladung unterliegt einer gewissen Hemmung. Daher führen beide Vorgänge zu einer mehr oder minder starken Erwärmung des Akkumulators. Mit steigender Belastung (hoher Strom) des Akkumulators nimmt die Überspannung zu. Im Extremfall kann das elektrochemische Element zerstört werden. Für elektrochemische Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind (z.B. Brennstoffzellen), trägt häufig die Diffusion der Gasmoleküle an die Elektrodenoberfläche zur kinetischen Hemmung bei. Weiterhin spielt die Art und Beschaffenheit des Elektrodenmaterials eine entscheidende Rolle. Z.B. weist H_2 eine höhere Überspannung auf, wenn anstelle platinieren Platins im Versuchsteil 1.2 blankes Platinmetall verwendet wird, bzw. in sauren chloridhaltigen Lösungen wird Cl_2 und nicht, wie theoretisch erwartet, O_2 entwickelt. Der Grund liegt in den unterschiedlichen Überspannungen von Cl_2 und O_2 an Platin.

Im hypothetischen Idealfall unterliegt jeder Teilschritt einer elektrochemischen Reaktion keinerlei Hemmung. Schon eine kleine Abweichung vom Gleichgewichtspotenzial der Elektrode führt zu einem unendlich starken Anstieg des Stroms (Abb. 2b). Solche Elektroden werden als unpolarisierbare Elektroden bezeichnet. Würde ein Akkumulator aus unpolarisierbaren Elektroden aufgebaut sein, so könnte man ihn durch einen kurzen Stromimpuls sofort aufladen. Würde man nun eine Lampe mit diesem Akkumulator betreiben, so würde die Lampe mit gleichbleibender Helligkeit brennen, bis der Akkumulator vollständig entladen wäre. In der Praxis verliert die Lampe jedoch an Helligkeit, da mit steigender Strombelastung die Überspannung zunimmt. Ein Beispiel für (nahezu) unpolarisierbare Elektroden findet sich in Halbzellen wie $Cu/CuSO_4$ oder platinierteres $Pt/H_2(1bar)$.

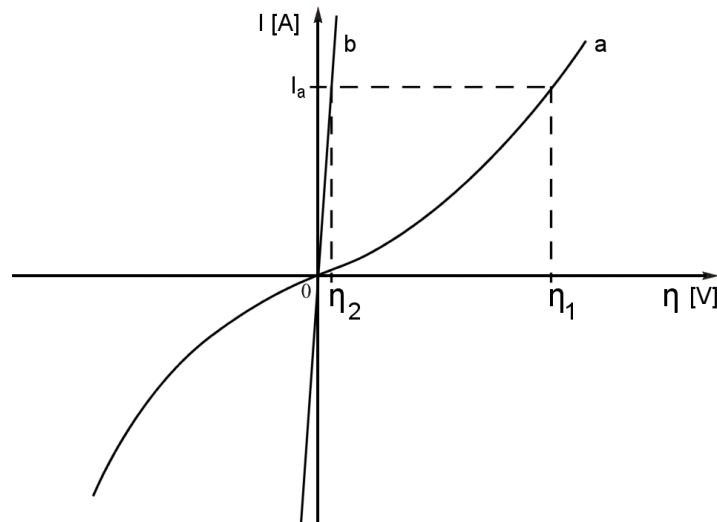


Abb. 2: Strom-Spannungskurve von polarisierbaren und unpolarisierbaren Elektroden

Der Vergleich der Strom-Spannungskurven der beiden Elektroden von Abb. 2 verdeutlicht, dass für einen anodischen Strom I_a die polarisierbare Elektrode eine deutlich höhere Überspannung aufweist ($\eta_1 > \eta_2$). Da die Überspannung mit steigender Strombelastung zunimmt, steigt die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten ebenfalls an (Abb. 1). Die Bestimmung der Zersetzungsspannung mit Überspannung bei Stromfluss (= praktische Zersetzungsspannung $E_{Z,\text{prakt}}$) erfolgt nach (2):

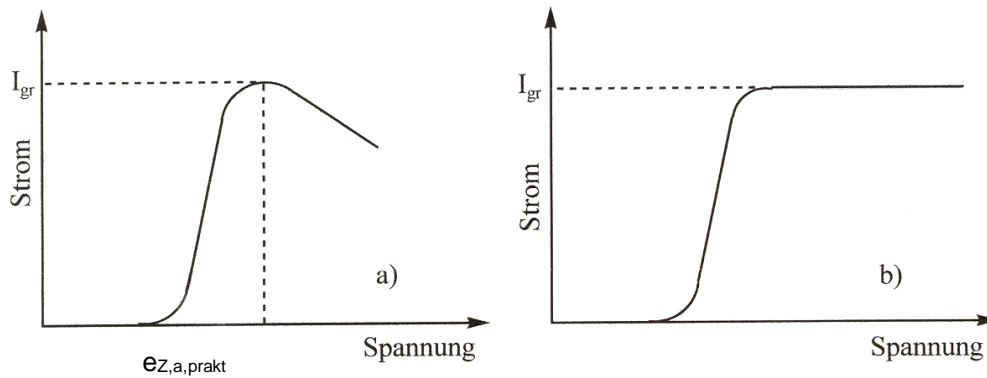
$$E_{Z,\text{prakt}} = \vartheta_{Z,a,\text{prakt}} - \vartheta_{Z,k,\text{prakt}} = \vartheta_{Z,a} + \eta_a - (\vartheta_{Z,k} + \eta_k) = E_Z + \Sigma \eta \quad (2)$$

Zur Durchführung von Elektrolysen muss ein messbarer Strom fließen, um Metallabscheidungen oder andere elektrochemische Prozesse zu realisieren. Hierzu ist ein zusätzlicher Spannungsaufwand zur Überwindung des Elektrolysebadwiderstandes notwendig. Dieser innere Elektrolytwiderstand R_i lässt sich aus dem linearen Anstieg der Strom-Spannungskurven als reziproker Wert berechnen. Die sogenannte Badspannung U_{Bad} bei Stromfluss, sie ist hier identisch mit der Klemmenspannung U_{Kl} , berechnet sich gemäß Gleichung (3):

$$U_{\text{Bad}} = E_{Z,\text{prakt}} + R_i I \quad \text{oder} \quad I = \frac{U_{\text{Bad}} - E_{Z,\text{prakt}}}{R_i} \quad (3)$$

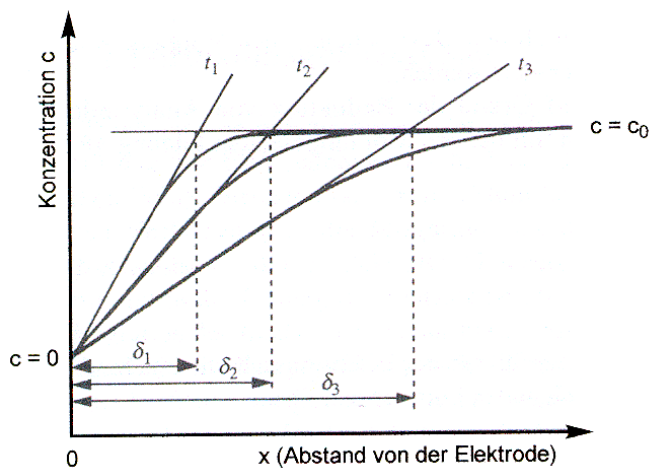
2.3. Diffusionsgrenzströme und Voltammetrie

Wird die von außen angelegte Spannung weiter erhöht, läuft die Stromstärke I schließlich gegen einen Grenzwert, den Diffusionsgrenzstrom I_{gr} , welcher bei einer stationären Arbeitselektrode (ohne Rühren der Lösung) bei weiterer Spannungserhöhung wieder abfällt (Abb. 3a). Der Grund liegt in der Verarmung an elektrochemisch aktiven Ionen an der Elektrodenoberfläche. Im Unterschied dazu bleibt beim Rühren der Elektrolytlösung der Diffusionsgrenzstrom konstant (Abb. 3b). Die Diffusionsschicht-dicke δ (ruhende Elektrolytlösung unmittelbar an der Elektrodenoberfläche) ändert sich zeitlich bei stationären Elektroden (Abb.3), während sie bei rotierenden Elektroden oder gerührten Lösungen konstant bleibt. Der Transport von reduzierbaren oder oxidierbaren Stoffen aus dem Inneren der Elektrolytlösung zur Elektrodenoberfläche kann durch Migration (Wanderung im elektrischen Feld), Konvektion (Rührbewegung) und Diffusion erfolgen. Die Migration kann unterdrückt werden, wenn man der Lösung einen Überschuss an elektrochemisch inaktivem Elektrolyt (= Leitsalz) zusetzt, der in der Lösung praktisch den gesamten Stromtransport übernimmt.

**Abb. 3:**

Idealierte Strom-Spannungskurven mit Diffusionsgrenzströmen I_{gr} (gemäß Lit. 2 und 3)

a) an ruhenden Elektroden und ungerührter Lösung mit Peakpotenzial E_p und extrapoliertes $e_{Z,a,prakt}$; b) an rotierender Scheibenelektrode, gerührter Lösung oder Hg-Tropfelektrode (zum Vergleich)

**Abb. 4:**

Zeitliche Änderung der Diffusionsschichtdicke δ an einer ruhenden Elektrode in ungerührter Lösung

(aus Lit. 3)

(in gerührter Lösung ist δ konstant, hier nicht abgebildet)

Diffusionsvorgänge sind somit im Idealfall der einzige Beitrag zum Stofftransport an die Elektrodenoberfläche. Die Voltammetrie, eine Abkürzung für *Voltamperometrie*, ist ein elektrochemisches Analyseverfahren, bei dem, durch Aufzeichnung von Strom-Spannungskurven, der Diffusionsgrenzstrom eine lineare Abhängigkeit von den jeweiligen Stoffkonzentrationen darstellt und damit eine quantitative Bestimmung dieser Stoffe ermöglicht. Bei Verwendung der tropfenden Quecksilberelektrode spricht man von Polarographie (siehe AAL).

2.4. Literaturhinweise (in der PC-Bibliothek vorhanden, 5 auch in Beuth-Bibliothek)

- 1) R. Holze, Elektrochemisches Praktikum, Teubner Verlag 2001, Versuche 2.7 und 3.25
- 2) C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag, 3. Auflage 1998, S. 1-9, 184f, 262f
- 3) W. Buchberger, Elektrochemische Analyseverfahren, Spektrum Verlag 1998, Kapitel 3
- 4) R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, Teubner Verlag 1998
- 5) K. Schwabe, Physikalische Chemie 2, Elektrochemie, Akademie-Verlag Berlin, 3. Auflage 1986
- 6) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, 5. Auflage 1972

2.5. Vorbereitende Fragen (schriftlich im Laborjournal!)

- 1) Wie sieht die komplette Strom-Spannungskurve der Cu/CuSO₄/Cu Elektrolysezelle aus?
- 2) Sie tauschen in der Elektrolysezelle Cu/CuSO₄/Cu die Cu-Anode gegen einen Platinstab aus. Wie sieht die anodische Strom-Spannungskurve aus und welcher Stoff bildet sich jetzt an der Anode?

- 3) Unter welchen Bedingungen sind die theoretische und praktische Zersetzungsspannung gleich groß und wie ist diese Spannung ohne Experiment ermittelbar ?
- 4) Warum wird in Versuch 1.2.(1) auf Seite 7 Cl_2 und nicht O_2 entwickelt, obwohl theoretisch gemäß Spannungsreihe in saurer Lösung O_2 mit $e^\circ(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ vor Cl_2 mit $e^\circ(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$ entstehen müsste?

3. Praktische Durchführung

3.1. Messplatzaufbauten, Geräte und Chemikalien

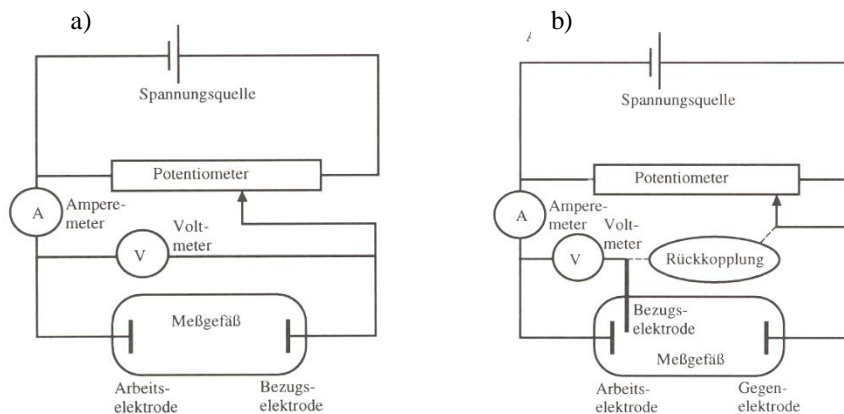


Abb. 5:
Voltammetrische Messplatzaufbauten

- a) 2-Elektroden-Anordnung
b) 3-Elektroden-Anordnung und x-y-Schreiber
(aus Lit.3)

Stromversorgungsgerät, Multimeter (als Volt- und Amperemeter), 2 Kupferelektroden, Regelwiderstand, thermostatisierbare elektrochemische Messzellen mit Deckelung, Platinelektroden, gesättigte Kalomlelektrode (SCE), Scanning Potentiostat PG310 (Firma HEKA), PC-System mit PotMaster Software, KBr , 1 M HCl , 0,5 M H_2SO_4 , 1 M CuSO_4 , diverse Glasgeräte.

3.2. Arbeitsanleitungen

3.2.1. Versuch 1.1.1.

Für Versuch 1.1.1. ist die 2-Kupferelektrodenanordnung (Abb. 5a) aufzubauen. Mit dem Regelwiderstand (Potentiometer) können steigende Spannungswerte eingestellt werden, hier bis zum oberen Grenzwert von ca. 3 V. Der Messbereich des Amperemeters ist auf 200 mA einzustellen. Es werden 50 mL der 1 M CuSO_4 - Messlösung in die Elektrolysezelle eingefüllt und bei 25 °C thermostatisiert. Für die Bestimmung der Wertepaare für die Strom-Spannungskurven wird die Spannung stufenweise um 100 mV geändert und im Laborjournal notiert.

3.2.2. Versuch 1.1.2.

Für Versuch 1.1.2. ist die Kupferanode durch eine Platinelektrode zu ersetzen und analog wie unter 1.1.1. beschrieben vorzugehen. Anfangs fließt kein Strom. Setzt der Stromfluss ein, dann bis ca. 3 V ändern, damit der lineare Anstieg gut erfasst wird. Wertepaare werden im Laborjournal dokumentiert.

3.2.3. Versuche 1.2.

Diese Versuche werden mit der 3-Elektrodenanordnung (Abb. 5b) an dem Scanning Potentiostaten PG310 von HEKA durchgeführt und mit dem PC-System aufgezeichnet.

Es sind, insgesamt 5 Lösungen zu vermessen. Diese werde alle automatisch im System gespeichert und können nach den Messungen ausgewertet werden.

- 25 mL 1 M Salzsäure;
- 25 mL 1 M Salzsäure + 149 mg KBr ;
- wie b) + weitere 149 mg KBr ;
- wie c) + weitere 149 mg KBr ;
- 25 mL 0,5 M Schwefelsäure

Messplatz-Einstellungen:

Elektroden: Platinband-Arbeits Elektrode; Platinknopf-Gegenelektrode; SCE-Bezugselektrode

Potentiostat: Potenzialbereich anodisch: 0 bis 1,3 V für die Lösungen **a bis d**

Potenzialbereich kathodisch 0 bis -0,4 V für Lösung **a**

Potenzialbereich anodisch: 0 bis 2,0 V für Lösung **e**

Potenzialbereich kathodisch 0 bis -0,4 V für Lösung **e**

Strombereich: 100 mA

Scanrate: 20 mV/s

Inbetriebnahme des HEKA-Potentiostaten PG310 und der Software POTMASTER

Zum Öffnen des **Potmaster-Programms** klicken sie auf das Potmaster-Symbol auf dem Desktop.



Das Programm öffnet sich und verlangt von Ihnen eine Eingabe (**Abb. 6**). Wählen Sie hier den Punkt

Create a new file – Anlegen eines neuen Datensatzes - und geben den Namen des neuen

Datensatzes ein - **Beispiel: PCL2_Gr_B_Datum**

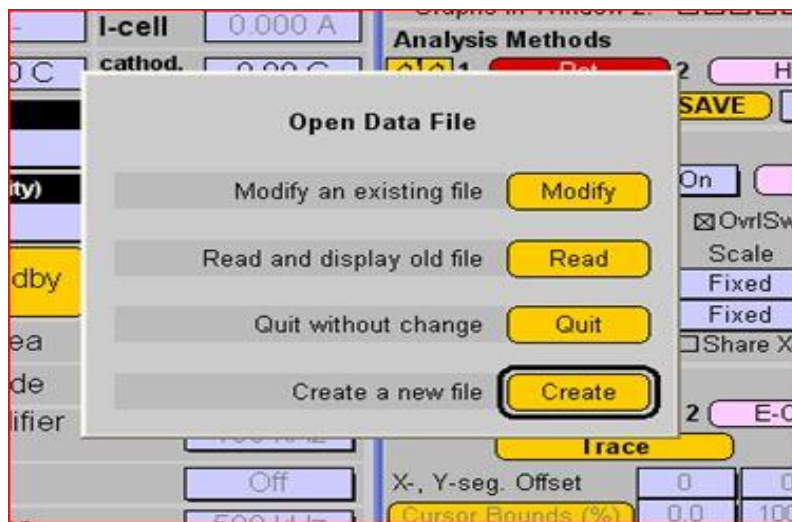


Abb. 6. Nach Öffnen des PotMaster-Programms. Datensatz anlegen oder öffnen....

Im „Online Analysis Window“ (**Abb. 7**), überprüfen, ob bei „Analysis Methods“ **Pot rot** unterlegt, d.h.

aktiviert ist. Falls nicht entsprechend wählen. Um dem späteren Diagramm einen Titel zu geben, öffnen

Sie „modify Axis“ und tragen in diesem Fenster (**Abb. 8**) unter Header ihren gewünschten

Diagrammtitel ein. **Bitte keine weiteren Veränderungen vornehmen!**

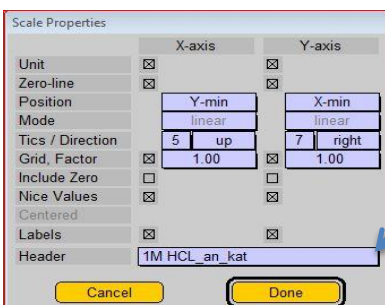


Abb. 8. OAW – modify Axis

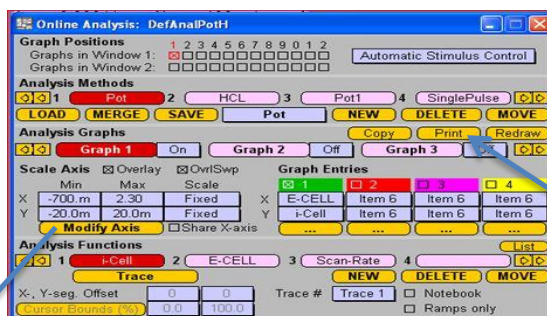


Abb. 7. Online Analysis Window (OAW)



Abb. 7a. Diagramm Drucken

In Potentiostat Window (PG310) (Abb. 9.) erfolgt noch die Eingabe „Current Range“

Vor dem Starten der Messung müssen Sie hier von „STANDBY“ zu „CELL“ wechseln

Eine laufende Messung kann jederzeit durch das Klicken auf die „Break+Standby“ Schaltfläche beendet werden

Hier müssen Sie noch die entsprechende „Current Range“ eintragen, bzw. mit dem Mauszeiger auf das Feld klicken und den

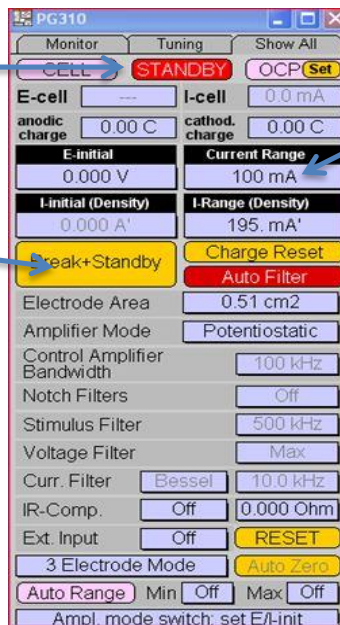


Abb. 9. Potentiostat Window

Zur Messung der anodischen und kathodischen HCL/H₂SO₄-Lösungen, müssen Sie im **Pulse Generator Window (Abb. 10)**, folgende Eingaben vornehmen:

Hier wählen Sie HCL oder H₂SO₄

Hier tragen Sie die gewünschte Spannung ein. Für HCL anodisch:

Hier tragen Sie die gewünschte „Scan Rate“ ein. z.B. 0,02 für 20

Zum Aktivieren der Eingaben **Doppelklick** in das gewünschte

Hier Starten Sie die Messung mit **EXECUTE**

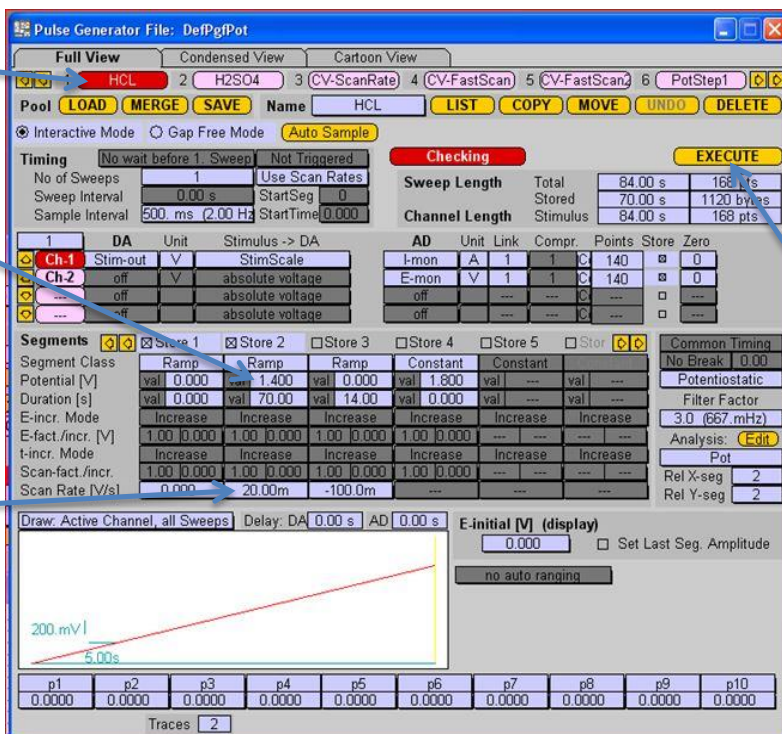


Abb. 10. Pulse Generator Window

Das Starten der Messung erfolgt durch das Anklicken der Schaltfläche „EXECUTE“ im „Pulse Generator Window“ Abb. 10. Der Verlauf einer Messung kann im „Potentiostat Window“ Abb. 9a. unter E-cell und I-cell, und im „Online Analysis Window“ Abb. 11. verfolgt werden.

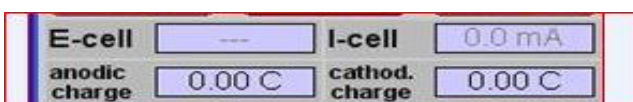


Abb. 9a. Potentiostat Window – Ausschnitt E-cell und I-cell

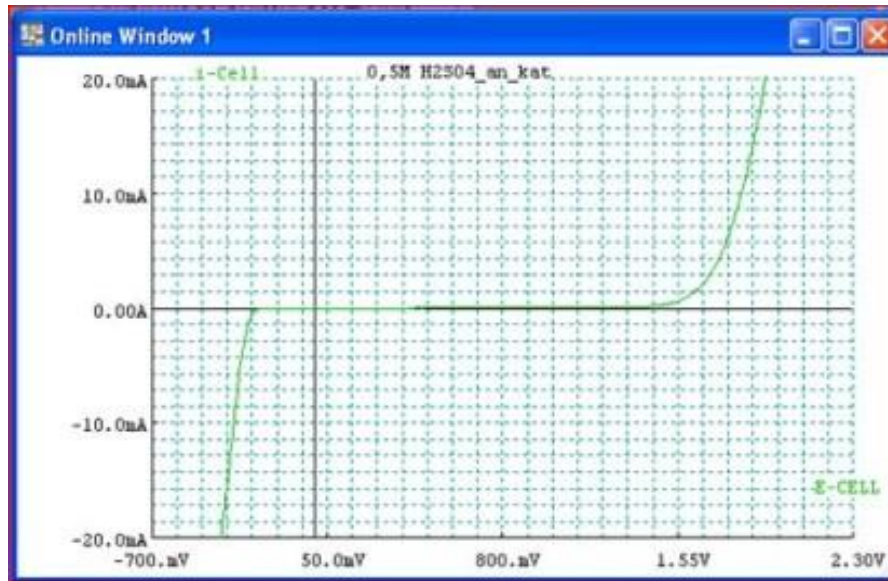


Abb. 11. Online Analysis Window

Alle Messung, eines Datensatzes werden als „**Overlay**“ gespeichert, d.h. es werden alle Graphen in einem Diagramm dargestellt, wie auch in **Abbildung 11** zu erkennen ist. Es wird dort, der kathodische, sowie der anodische Bereich einer Messung in einem Diagramm dargestellt. Über das „**Replay Window**“ **Abb.12.**, können die einzelnen, zur aktuellen Serie gehörenden Messungen Jederzeit wieder aufgerufen und dargestellt werden.

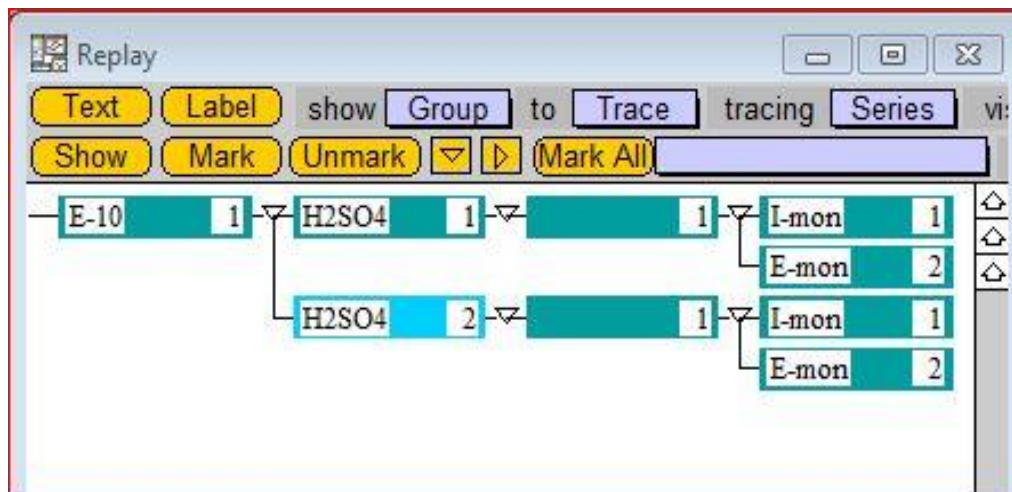


Abb. 12. Replay Window

Zum Ausdrucken der Diagramme wechseln Sie in das „**Online Analysis Window**“ **Abb. 7.** und klicken dort auf die Schaltfläche „**Print**“ **Abb. 7a.** und bestätigen Sie den Druck entsprechend. [Wählen Sie zur besseren Darstellung das Querformat im folgendem Druckmenü.](#)

4. Auswertung

4.1. Versuch 1.1.1.

Die Strom-Spannungs-Wertepaare sind mit Excel grafisch auszuwerten. Anschließend wird der OHM'sche Widerstand der Elektrolyse aus der linearen Steigung bestimmt. Es ist zu diskutieren, warum hier keine Polarisation bzw. eine geringe Zersetzungsspannung festzustellen ist.

4.2. Versuch 1.1.2.

Analog zu Aufgabe 4.1 wird der OHM'sche Widerstand der Elektrolyse aus dem linearen Anstieg der Grafik bestimmt. Dieser lineare Anstieg wird auf $I = 0$ extrapoliert (verlängert), der Schnittpunkt mit der Spannungsabszisse entspricht dem praktisch ermittelten anodischen Zersetzungspotential $e_{Z,prakt,a}$ des Elektrolyten.

Die theoretische Zersetzungsspannung ergibt sich aus der Differenz der Gleichgewichtspotenziale der Elektroden. Das anodische Zersetzungspotenzial $e_{Z,a}$ berechnet sich über die Nernstgleichung der Sauerstoffelektrode ($p(O_2) = 1 \text{ atm}$ entspricht $a(O_2) = 1$) bei pH 7 (pH der CuSO_4 -Lösung):

$$e_{Z,a} = e_{O_2} = e_{O_2}^o + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(O_2) \cdot a(H^+)^4}{a(H_2O)^2} \quad \text{mit } e^o(O_2) = 1,23 \text{ V und } a(H_2O) = 1.$$

Das kathodische Zersetzungspotenzial $e_{Z,k}$ der Kupferabscheidung lässt sich ebenfalls über die Nernstgleichung ermitteln:

$$e = e^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} \quad \text{mit } e^o(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V und } a(\text{Cu}) = 1.$$

Der mittlere Aktivitätskoeffizient f_{\pm} einer 1 M CuSO_4 Lösung ist Tabellenwerken zu entnehmen. Somit lässt sich die Aktivität $a(\text{Cu}^{2+})$ gemäß $a = f_{\pm} \cdot c/c_o$ berechnen. Mit $c_o = 1 \text{ mol/L}$ erhält man für die Aktivität einen dimensionslosen Wert. Diskutieren Sie den Unterschied zwischen dem praktischen und theoretischen Wert.

4.3. Versuche 1.2.

a und e) Die einzelnen praktischen Zersetzungsspannungen beider Teilversuche $e_{Z,a}$ und $e_{Z,k}$ sind zu bestimmen. Hierzu gehen Sie vor wie in Abb.1 dargestellt. Die Extrapolationen des linearen Stromanstiegs auf $I = 0$ sind möglichst weit oben anzusetzen. Bei beiden Lösungen ist jeweils der kathodische und anodische Stromverlauf auszuwerten und voneinander zu subtrahieren, wobei $e_{Z,k}$ negativ und $e_{Z,a}$ positiv ist. Die Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannungen erfolgt mit Hilfe der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten nach der allgemeinen Nernstgleichung (4):

$$e = e^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{ox})^{v_{ox}}}{(a_{red})^{v_{red}}} \quad (4)$$

mit e = Halbzellenpotenzial in V; e^o = Halbzellenstandardpotenzial in V; $R = 8,314 \text{ Asmol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$ (thermostatisiert); z = Anzahl ausgetauschter Elektronen; $F = 96485 \text{ Asmol}^{-1}$; $a(ox)$ und $a(red)$ = Aktivität der oxidierten und reduzierten Form des Redoxpaares, stöchiom. Koeffizienten v_{ox} und v_{red} .

Angewandt ergibt sich: $e_a = e_a^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cl}_2)}{a(\text{Cl}^-)^2}$ und $e_k = e_k^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{H}_2)}$ und somit

$$E_z = -E_G = e_a^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cl}_2)}{a(\text{Cl}^-)^2} - e_k = - \left(e_k^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{H}_2)} \right) = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cl}_2)}{a(\text{Cl}^-)^2} \frac{a(\text{H}_2)}{a(\text{H}^+)^2} \quad (5)$$

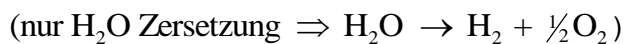
mit $e^o(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$ und $e^o(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$.

Damit ergibt sich: $E_z = 1,358\text{V} - 0,059\text{V} \cdot \lg a(\text{HCl}) = 1,363\text{V}$

$$a(\text{HCl}) = f_{\pm} (1\text{M HCl}) \cdot \frac{c}{c_0}$$

Beim Erreichen der Zersetzungsspannung betragen die Gasdrücke Cl_2 und H_2 jeweils ca. $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ (vom aktuellen Luftdruck abhängig), damit werden $a(\text{Cl}_2) = a(\text{H}_2) = 1$. Unter Standardbedingungen mit der Aktivität $a(\text{HCl}) = 1$ und $T = 298 \text{ K}$ würde sich z.B. ein entgegengesetzt galvanisches Zellpotenzial $E_G = -1,358 \text{ V}$ entsprechend einer Zersetzungsspannung von $E_z = 1,358 \text{ V}$ ergeben. Die tatsächlichen Aktivitäten sind jeweils über die mittleren Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} (aus Tabellenwerken z.B. D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, 3. Auflage (1967), S.874) gemäß $a = f_{\pm} \cdot c/c_0$ zu berechnen.

Für die 0,5 M Schwefelsäure wird formuliert, welche Reaktionen jeweils an der Anode und Kathode ablaufen. Es handelt sich hier also nur um die Zersetzung von Wasser, diese ist in der Summe unabhängig vom pH-Wert, die jeweiligen Anoden- und Kathodenreaktionen aber nicht. $E_{z,th}$ ist somit unabhängig vom pH-Wert immer 1,23 V. Die Differenz zur praktischen Zersetzungsspannung $E_{z,pr}$ wird berechnet, welche die Überspannung darstellt. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem aus Kapitel 4.2., Versuch 1.1.2.



Spannungsdifferenzen zwischen den theoretischen und praktischen Werten sind zu diskutieren. Die OHMschen Widerstände der Lösungen bei Stromfluss sind aus den linearen Anstiegen zu bestimmen. Alle Ergebnisse werden tabellarisch zusammengefasst.

b-d) Die drei Diffusionsgrenzströme I_{gr} (siehe Abb.3a) des jeweils ersten Peaks der Versuche mit KBr sind zu bestimmen und grafisch $c(\text{KBr})$ über I_{gr} in Excel aufzutragen. Diskutieren Sie die erhaltene Grafik hinsichtlich einer analytischen Anwendung.

5. Abschließende Fragen (im Bericht/Protokoll zu beantworten)

- 1.) Benennen Sie Beispiele **technischer Anwendungen** der Elektrolyse!
- 2.) Kennen sie technische Prozesse, bei denen die **Polarisierbarkeit** von Elektroden, also das Auftreten von Überspannungen und einhergehende Verzögerung eines Stromflusses, wünschenswert ist?
- 3.) An welchen Elektrodenmaterialien beobachtet man einerseits sehr kleine und andererseits sehr große **Überspannungen** bezüglich der Wasserstoffentwicklung in wässrigen Lösungen?

Allgemeiner Anhang

(I) Physikalische Konstanten:

Elementarladung e_0 :	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ A s}$
FARADAY-Konstante $F = N_A e_0$:	$96.484,6 \text{ A s mol}^{-1}$
Gaskonstante R :	$8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
AVOGADRO-Konstante N_A :	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

(II) Physikalische Größen in SI-Einheiten:

Größe	Einheit	Beziehung
Kraft	Newton N	$\text{kg m s}^{-2} = \text{J m}^{-1}$
Druck	Pascal Pa	N m^{-2}
Energie	Joule J	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{N m} = \text{V A s} = \text{kPa L}$
Leistung	Watt W	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-3} = \text{J s}^{-1} = \text{V A}$
elektrische Stromstärke	Ampere A	A
elektrische Ladung	Coulomb C	A s
elektrische Spannung	Volt V	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-1} = \text{J A}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{J C}^{-1}$
elektrische Widerstand	Ohm Ω	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-2} = \text{V A}^{-1}$
elektrische Kapazität	Farad F	$\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^4 \text{ A}^2 = \text{A s V}^{-1}$
elektrische Feldstärke	V m^{-1}	$\text{kg m s}^{-3} \text{ A}^{-1}$

(III) Linear-Regression (statistische Ausgleichsrechnung): (falls Excel nicht verfügbar)

Regressionsgerade $Y = m X + b$ mit Steigung m und Achsenabschnitt b

Mit den statistischen Daten $A = \sum_{i=1}^n x_i$ $B = \sum_{i=1}^n y_i$ $C = \sum_{i=1}^n x_i^2$ $D = \sum_{i=1}^n x_i y_i$ $E = \sum_{i=1}^n y_i^2$

und $n = \text{Anzahl Wertepaare } x_i / y_i \text{ für } i = 1, 2, 3, \dots, n$ ergibt sich Regressionsgerade rechnerisch:

$$1) \text{ Steigung } m = \frac{n \cdot D - A \cdot B}{n \cdot C - A^2}$$

$$2) \text{ Achsenabschnitt } b = \frac{B \cdot C - A \cdot D}{n \cdot C - A^2} = \frac{B - m \cdot A}{n}$$

$$3) \text{ Korrelationskoeffizient } R^2 = \frac{\left(D - \frac{1}{n} \cdot A \cdot B \right)^2}{\left(C - \frac{1}{n} \cdot A^2 \right) \left(E - \frac{1}{n} \cdot B^2 \right)}$$