Lückentext Editor

neu | öffnen | speichern | import | export | C | >>

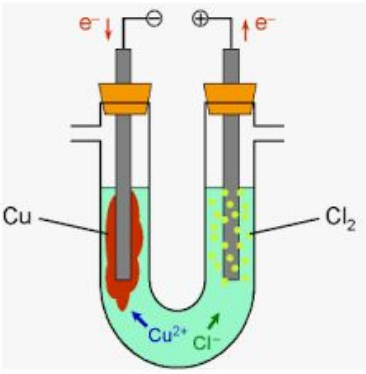
Lückentext: [44 Elektrolysen]

Styles | Format | Font | Size

Elektrolysen

Legt man an zwei Elektroden, die in eine Elektrolytlösung tauchen, eine Gleichspannung an, so zersetzt sich die Lösung. Diesen Vorgang bezeichnet man als Elektrolyse.

Beispiel: **Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung.**
In die Kupfer(II)-chloridlösung tauchen zwei Graphitelektroden. Legt man an diese eine elektrische Gleichspannung an, so entsteht am negativen Pol, der Kathode, Kupfer. Am positiven Pol, der Anode, bildet sich Chlorgas.
Es laufen die folgenden Reaktionen ab:
Reduktion an der Kathode: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$
Oxidation an der Anode: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
Redoxvorgang: $\mathbf{Cu^{2+} + 2\,Cl^- \rightarrow Cu + Cl_2}$



Die theoretische Zersetzungsspannung

Die Elektrolyse ist somit die erzwungene Umkehrung der Redoxvorgänge, die in einer galvanischen Zelle freiwillig ablaufen.

Bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chloridlösung benutzt man die folgenden Standardpotenziale:

$E^0(Cu/Cu^{2+}) = 0{,}35$ V $\qquad$ $E^0(2\,Cl^-/Cl_2) = +1{,}36$ V

Die Differenz der beiden Potenziale ist die theoretische Zersetzungsspannung $\mathbf{U_{th}}$.
Definitionsgemäß subtrahiert man das für den Minuspol der Elektrolysezelle erhaltene Elektrodenpotenzial von dem für den Pluspol erhaltenen Elektrodenpotenzial. Dadurch erhält man als Ergebnis immer einen positiven Wert.
Hier für Lösungen mit den Konzentrationen c = 1 mol/L:

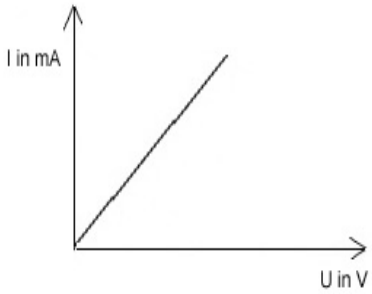
$U_{th} = 1{,}36$ V − 0,35 V = 1,01 V

Begriffe

- zersetzt sich
- Elektrolyse
- Kathode
- Chlorgas
- $Cu + Cl_2$
- galvanischen Zelle
- Standardpotenziale
- $E^0(2\,Cl^-/Cl_2)$
- theoretische
- subtrahiert
- einen positiven Wert
- 1,01 V
- Ursprungsgerade
- Kupferionen
- Oxoniumionen
- Anode
- kein Stoff abgeschieden
- Wasserstoff
- 1,23 V
- Geruch nach Chlor
- Überspannung $E_Ü$
- Hindernis
- Stromdichte
- 2,18 V

U_{th} = 1,36 V – 0,35 V = 1,01 V.

Elektrolyse einer sauren (pH = 0) Kupfersulfatlösung an zwei Kupferelektrode
Folgendes Schaubild erhält man für eine Strom-Spannungs-Kurve:

Oxidation an der Anode: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ Reduktion an der Kathode: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$ Die Grafik zeigt eine Ursprungsgerade. Es tritt keine Überspannung auf.	

Folgende Redoxsysteme sind hierbei zu betrachten:

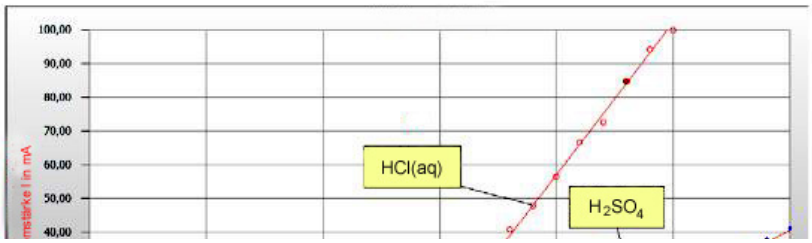
-Pol	+-Pol
$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,H_2O$ E° = 0V (bei pH=0) $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$ E° =+0,34V	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ E° = 0,34V $4\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + O_2 + 4\,e^-$ E°= 1,23 V (bei pH=0) $2\,SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$ E°= 2,05 V

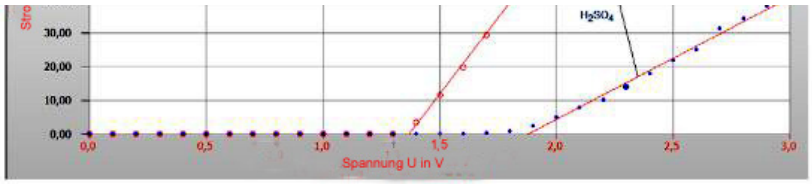
Die Auflistung der Redoxsysteme zeigt, dass an der Kathode wegen des positiveren Potentials Kupferionen leichter reduziert werden als Oxoniumionen bei pH = 0. Andererseits werden an der Anode Kupferatome wegen des am wenigsten positiven Potentials leichter oxidiert als Hydroxidionen oder Sulfationen. Bei dieser Elektrolyse wird an der Anode kein Stoff abgeschieden, sondern die Anode wird selbst oxidiert.

2.2 Die Überspannung

Wenn bei einer Elektrolyse ein oder mehrere Gase auftreten, dann stellt man fest, dass bei der theoretischen Spannung noch keine Elektrolyse abläuft. Die folgende Versuchsgrafik zeigt Elektrolysebeispiele von Salzsäure und Schwefelsäure mit Platinelektroden.

Elektrolyse eine Salzsäurelösung (c= 1mol/L / pH=0)





Eigentlich müsste das vorhandene Wasser elektrolysiert werden und dabei Wasserstoff und Sauerstoff entstehen.
Bei pH = 0 betragen die hier zu betrachtenden Halbzellenpotenziale
$E(H_2O/O_2)$ = 1,23 V und $E(H_2O/H_3O^+)$ = 0 V.
Es müsste also bei U_{th} = 1,23 V die Elektrolyse starten.
Die Grafik zeigt aber, dass die Elektrolyse von verdünnter Salzsäure erst bei U = 1,36 V einsetzt. Es tritt ein Geruch nach Chlor auf.

Für **Salzsäure** der Konzentration c = 1 mol/L, ist U_{th}:
$E°(H_2/H_3O^+)$ = 0 V (definitionsgemäß) und $E°(2\ Cl^-/Cl_2)$ = +1,36 V

Dann ist $U_{th} = E°(2\ Cl^-/Cl_2) – E°(H_2/H3O^+)$ = 1,36 V – 0 V = 1,36 V.

Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure

Bei der zeigt die Grafik, dass die Elektrolyse (hier: Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff) erst bei U ≈ 1,9 V einsetzt.

Die Differenz aus der experimentell ermittelten und der theoretischen Zersetzungs-spannung ist die **Überspannung $E_Ü$**.
Sie rührt daher, dass die an den Elektroden entstehenden Gase ein Hindernis für die zu den Elektroden wandernden Ionen darstellen. Dieses Hindernis muss mit höherer Spannung überwunden werden. $E_Ü$ ist abhängig vom Material und Oberfläche der Elektroden, von der Art und der Konzentration des Elektrolyten, von der Temperatur und der Stromdichte (Stromstärke pro Elektrodenfläche).

Typische Überspannungen an blankem Platin
(ohne Berücksichtigung der Stromdichte):

$E_Ü(H_2)$ = - 0,16 V, $E_Ü(O_2)$ = 0,95 V und $E_Ü(Cl_2)$ = 0,1 V.

Zersetzungsspannung für Wasser:
$E_Z(O_2/H_2)$ = (1,23 V + 0,95 V) – (0,0 V+ -0,16 V) = 2,18 V

Zersetzungsspannung für HCl(aq) wäre:
$E_Z(Cl2/H2)$ = (1,36 V + 0,10 V) – (0,0 V + (-0,16 V)) = 1,62 V.

Autor: Ka Anmerkung: Berücksichtigung der Überspannung