

# Versuch 8: Zersetzungsspannung

Gruppe A10 Martin Podszus und Sven Siebler

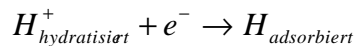
## 1) Theoretische Grundlagen

Legt man an ein galvanisches Element eine äußere Spannung an, so kann man aus dem galvanischen Element eine Elektrolysezelle machen. Das heißt, dass die Halbzellenreaktion in entgegengesetzter Richtung verläuft. Hierfür muss die angelegte Spannung nur genauso groß, bzw. geringfügig größer sein, als das Potential des galvanischen Elementes.

Das zwischen der errechenbaren, aufzuwendenden Spannung und denen die man aus einem Experiment erhält, eine Differenz besteht, liegt an gehemmten Elektrodenreaktionen.

So sind bestimmte Stoffe bei der Elektrolyse an manchen Elektrodenmaterialien stark gehemmt. Dieses Phänomen wird als Überspannung bezeichnet.

Hierfür gibt es mehrere Gründe: zum einen wäre dort die Tatsache, dass sich auch schon bei geringen Spannungen Ionen entladen. Die entladenen Ionen, hier z.B. Wasserstoffmoleküle, belegen die Elektrodenoberfläche und bilden zusammen mit den Ionen, z.B. Chlor auf der anderen Elektrode ein elektrochemisches Element. Es baut sich also die Gegenspannung auf, die erst überwunden werden muss bevor merkliche Entladungsreaktionen einsetzen. Den sehr geringen Strom, der schon unterhalb der Zersetzungsspannung vorhanden ist, nennt man Diffusionsstrom. Durch Diffusion in den Elektrolyten geht an den Elektroden ein Teil der Gasbelegung verloren, die aber durch Entladungsreaktionen wieder ergänzt wird. Auch die Übertragung des Elektrons bei der Reaktion



von der Elektrodenoberfläche durch die Schicht adsorbierten Wasserstoffs, erfordert zusätzliche Arbeit, die ebenfalls von der Art des Elektrodenmaterials abhängt. So ist z.B. die Abscheidung von Wasserstoff an Quecksilber stark gehemmt. Diese Spannung wird als Durchtrittsspannung bezeichnet. Es ist dabei zu vermuten, dass die Art der Adsorption von der chemischen Eigenart des Elektrodenmaterials abhängt.

Als Modell kann man hierbei annehmen, dass für den Durchtritt der Elektronen durch die Schicht der bereits entladenen Gasmoleküle ein ziemlich hoher Ohm'scher Widerstand besteht, der ebenfalls überwunden werden muss. Auch hier hängt die Höhe des Widerstandes von der Art des entladenen Stoffes und der Art der Bindung der entladenen Ionen mit den Atomen der Elektrodenoberfläche ab.

Hiermit lässt sich auch erklären, warum es bei der Elektrolyse von Metallionen kaum Überspannungen gibt. Denn hierbei entsteht keine Sperrschicht aus schlecht leitenden Molekülen.

Für die Abscheidung von Wasserstoff an Platin gibt es nur geringe Überspannungen, da der Wasserstoff in diesem Fall atomar, also metallähnlich, an die Metalloberfläche gebunden wird.

Dass bei einer Erhöhung der Stromdichte auch eine Erhöhung der Überspannung zu verzeichnen ist, lässt sich auf eine Verbreiterung der Sperrschicht zurückführen.

Da eine Elektrolyse eine erzwungene Reaktion ist, gilt

$$\Delta G \geq 0$$

Es lässt sich also ein Zusammenhang zwischen  $\Delta G$  und  $U_0$  herstellen. Man kann mittels der Formel

$$\Delta G = n \cdot F \cdot U_0$$

die Zersetzungsspannung berechnen. Hierfür liefert uns der Satz von Gibbs – Helmholtz die die nötigen Daten für die freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Die benötigten Daten für  $\Delta H$  und  $\Delta S$  erhält man aus Tabellendaten nach folgender Gleichung:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{Produkte}}^B - \sum \Delta H_{\text{Edukte}}^B$$

bzw.

$$\Delta S = \sum \Delta S_{\text{Produkte}}^B - \sum \Delta S_{\text{Edukte}}^B$$

## 2) Aufgabenstellung

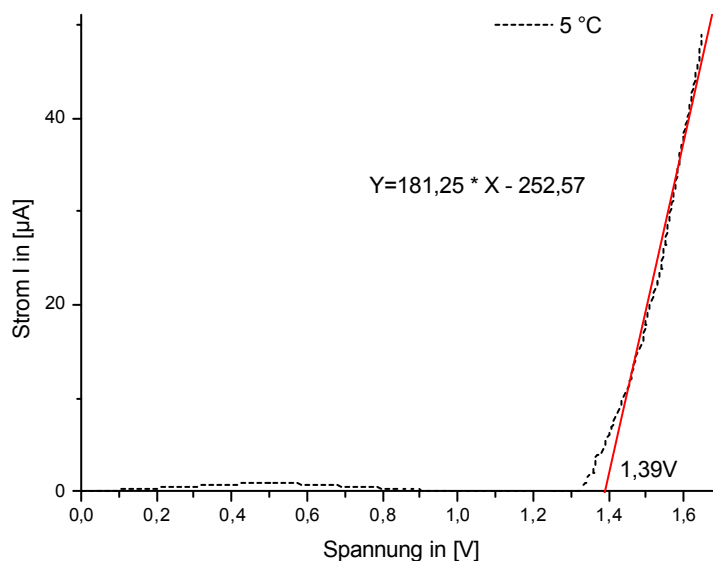
### 2.1) Messung der Zersetzungsspannung von 1,2M HCl

#### a) Durchführung

Es wird in ein Thermostatisiergefäß 1,2N HCl vorgelegt. Dieses ist auf 5°C temperiert. In die HCl tauchen ein mit Wasserstoff umspültes Platinnetz und eine Elektrode mit einer kleinen, blanken Platinspitze ein. Es wird eine Schaltung bestehend aus einem Potentiometer, einer Sicherung und zwei Batterien gemäß dem Skript aufgebaut und mit den Elektroden verbunden. Mit Hilfe dieses Potentiometers wird der Spannungswert kontrolliert. Die Messung beginnt bei einer Spannung von 0V und wird dann gesteigert.

#### b) Messergebnisse und Auswertung

Die erhaltenen Strom – Spannungswerte sollen in einem Diagramm dargestellt werden:



Durch Regression des nahezu linearen Teils der Kurve und Extrapolation auf die X-Achse erhält man den Wert für die Zersetzungsspannung. Sie beträgt in diesem Experiment:

$$U_z = 1,39V$$

Die freie Reaktionsenthalpie erhalten wir nun nach der Gleichung:

$$\Delta G = n \cdot F \cdot U_z$$

$$\Delta G = 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} \cdot 1,39V = 268228,3 \frac{J}{mol} = 268,23 \frac{kJ}{mol}$$

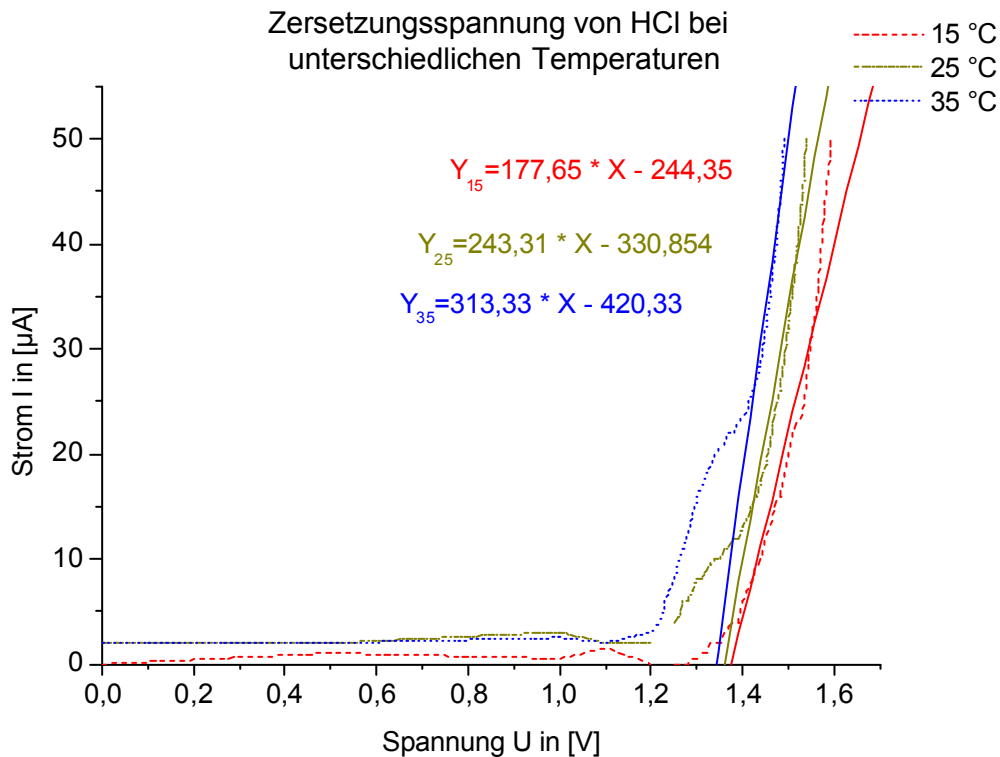
Eine Berechnung der freien Reaktionsenthalpie aus Literaturangaben<sup>1</sup> nach dem Satz von Gibbs-Helmholtz liefert:  $267,39 \frac{kJ}{mol}$ .

## 2.2) Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung von 1,2M HCl

### a) Durchführung

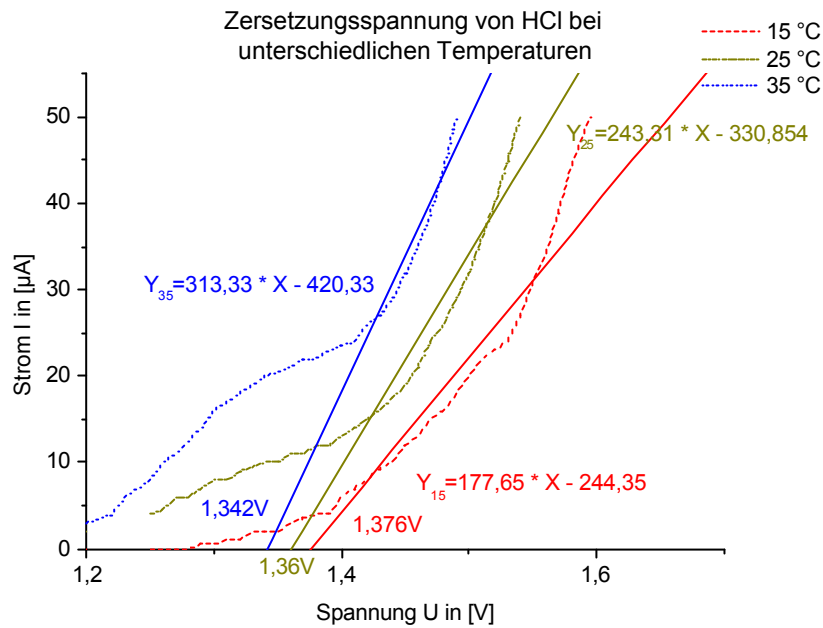
Die Durchführung ist analog zur Versuchsteil 1. Es wird nur die Temperatur des Thermostatisiergefäßes zwischen 15°C, 25°C und 35°C variiert.

### b) Messergebnisse und Auswertung



<sup>1</sup> Daten: Peter W. Atkins Physikalische Chemie, S1036ff Tab 2.12; Vorgehen: siehe Theorie Teil

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Bereich von 1,2V bis 1,7V noch mal vergrößert:



Wir erhalten also folgende Zersetzungsspannungen:

$$\text{für } 15^\circ\text{C: } U_z = 1,376\text{V}$$

$$\text{für } 25^\circ\text{C: } U_z = 1,36\text{V}$$

$$\text{für } 35^\circ\text{C: } U_z = 1,342\text{V}$$

Aus diesen Werten soll nun die Reaktionsentropie berechnet werden. Hierzu verwenden wir wieder die Gleichung

$$\Delta G = n \cdot F \cdot U_z$$

und den Satz von Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Wir erhalten durch einsetzen also:

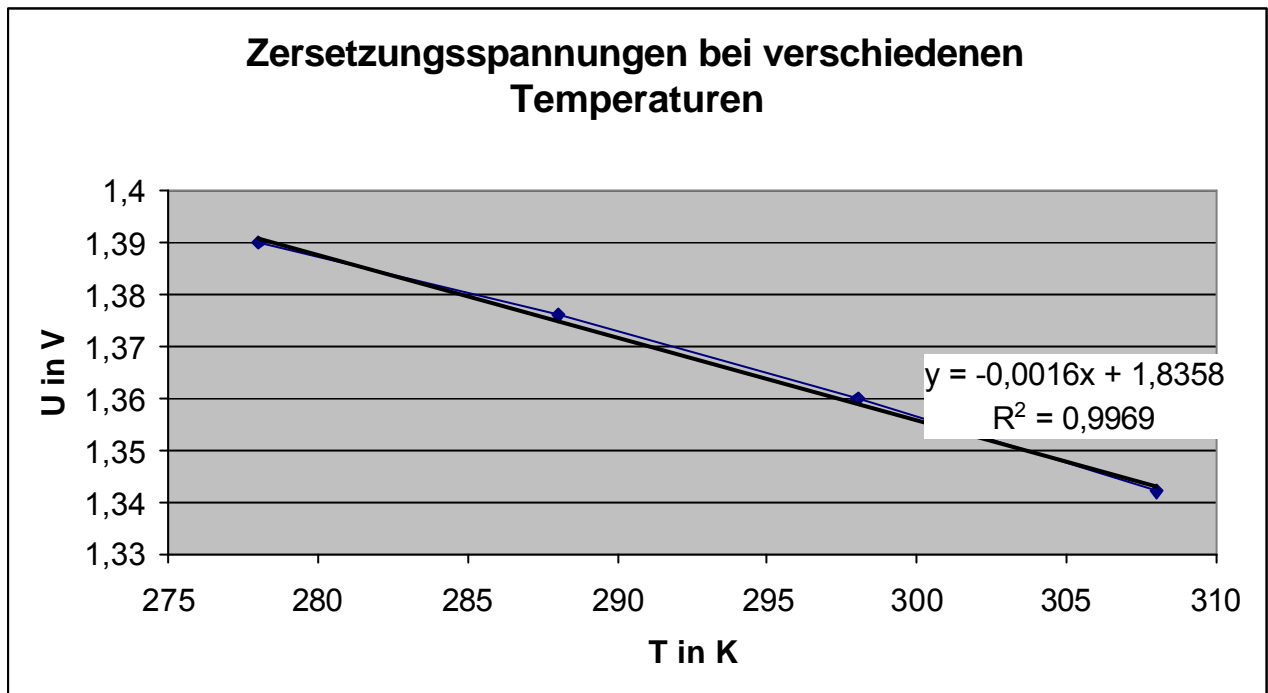
$$\Delta H - T \cdot \Delta S = n \cdot F \cdot U_z$$

Wenn man nun  $\Delta H$  als temperaturunabhängig annimmt, die Gleichung nach  $\Delta H$  umformt und gleichsetzt, erhält man:

$$\Delta U_z \cdot n \cdot F = -\Delta T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = -\frac{\Delta U_z}{\Delta T} \cdot n \cdot F$$

Den Wert des Quotienten  $\frac{\Delta U_z}{\Delta T}$  erhalten wir als Steigung durch Auftragung der jeweiligen Zersetzungsspannung gegen die Temperatur in Kelvin:



Es gilt also:

$$\frac{\Delta U_z}{\Delta T} = -0,0016 \frac{\text{V}}{\text{K}} = -0,0016 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{C}} .$$

Einsetzen in die obere Gleichung liefert:

$$\Delta S = -(-0,0016) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{C}} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 308,752 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Ein Vergleich mit dem Literaturwert liefert

$$\Delta S = 240,754 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Umgekehrt sollen nun die Zersetzungsspannungen mit Hilfe der tabellierten Entropiewerte berechnet werden.

Hierzu verwenden wir wieder den Satz von Gibbs-Helmholtz und setzen dann anschließend das berechnete  $\Delta G$  in die Gleichung

$$U_z = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad \text{ein.}$$

<sup>2</sup> Peter W. Atkins Physikalische Chemie, S1036ff Tab 2.12

Beispielrechnung für 298K:

$$U_z = \frac{\Delta G}{n \cdot F} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{n \cdot F} = \frac{334,32 \frac{kJ}{mol} - 298K \cdot 240,754 \frac{J}{K \cdot mol}}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} = 1,361V$$

Temperatur in K	$U_{z,exp}$	$U_{z,lit}$	Abweichung
278	1,39V	1,386V	0,29%
288	1,376V	1,373V	0,22%
298	1,36V	1,361V	0,07%
308	1,342V	1,348V	0,45%

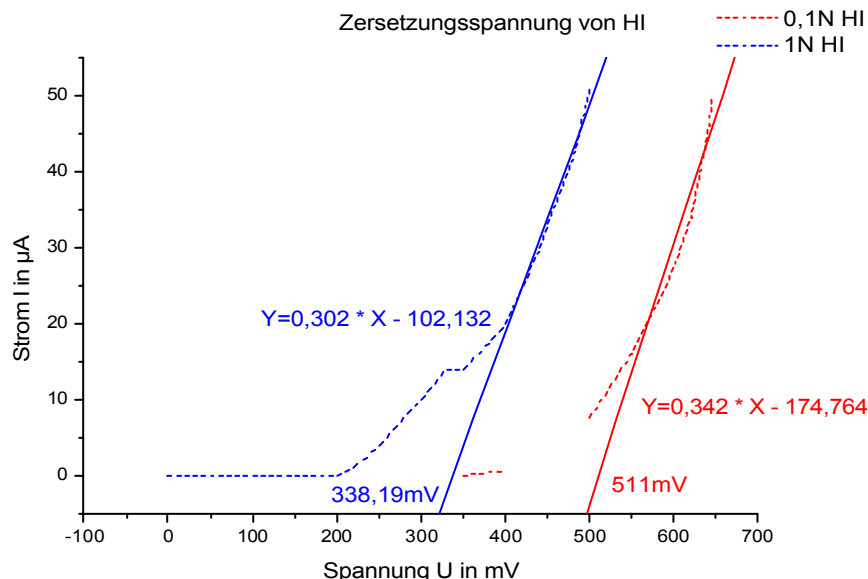
### 2.3) Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung von HI und HBr

#### a) Durchführung

In diesem Versuch wird die Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung von HI und HBr gemessen. Hierzu werden jeweils eine 0,1N und eine 1N Lösung untersucht. Die verschiedenen Konzentrationen werden durch Zugabe von festem KBr bzw. KI zu 1,2N HCl erreicht. Die Messungen beginnen für HI bei 400mV und für HBr bei ca. 800mV.

#### b) Messergebnisse und Auswertung

Die gemessenen Strom-Spannungsdaten werden nun wieder graphisch dargestellt und es wird durch Extrapolation die jeweilige Zersetzungsspannung ermittelt.



Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten:

Hierzu verwenden wir die Nernst'sche Gleichung. Die Kathode in unserem Experiment setzt bei der Reaktion Wasserstoff frei, zusätzlich wird sie ständig von Wasserstoff umspült.

Sie fungiert daher als Normalwasserstoffelektrode mit der Aktivität  $a_{H^+} = 1$ , deren Potential per Definition 0V beträgt. Die Zersetzungsspannung ist also nur von der Anodenreaktion abhängig.

Die Nernst'sche Gleichung lautet demnach:

$$U_z = E_{I_2/2I^-} = E_{I_2/2I^-}^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{H_2/H^+}}{a_{I_2/2I^-}}$$

$$U_z = E_{I_2/2I^-} = E_{I_2/2I^-}^0 - \frac{0,059}{z} \cdot \log a_{I_2/2I^-}$$

Die Aktivität a erhalten wir über die Beziehung  $a = f^\pm \cdot c$ , wobei der Aktivitätskoeffizient mit Hilfe des Debye Hückel Grenzgesetzes für  $I > 0,01$  bestimmt wird:

$$\log f^\pm = -\frac{0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \text{ wobei } z \text{ die Ladung des Ions entspricht.}$$

Die Ionenstärke I erhalten wir durch:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

Für 0,1N HI gilt somit:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2) = 1,3$$

$$\log f^\pm = -\frac{0,5091 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,3}}{1 + \sqrt{1,3}} = -0,271$$

$$f^\pm = 0,536$$

$$U_z = 0,54V - \frac{0,059}{1} \cdot \log(0,536 \cdot 0,1) = \underline{\underline{614,98mV}}$$

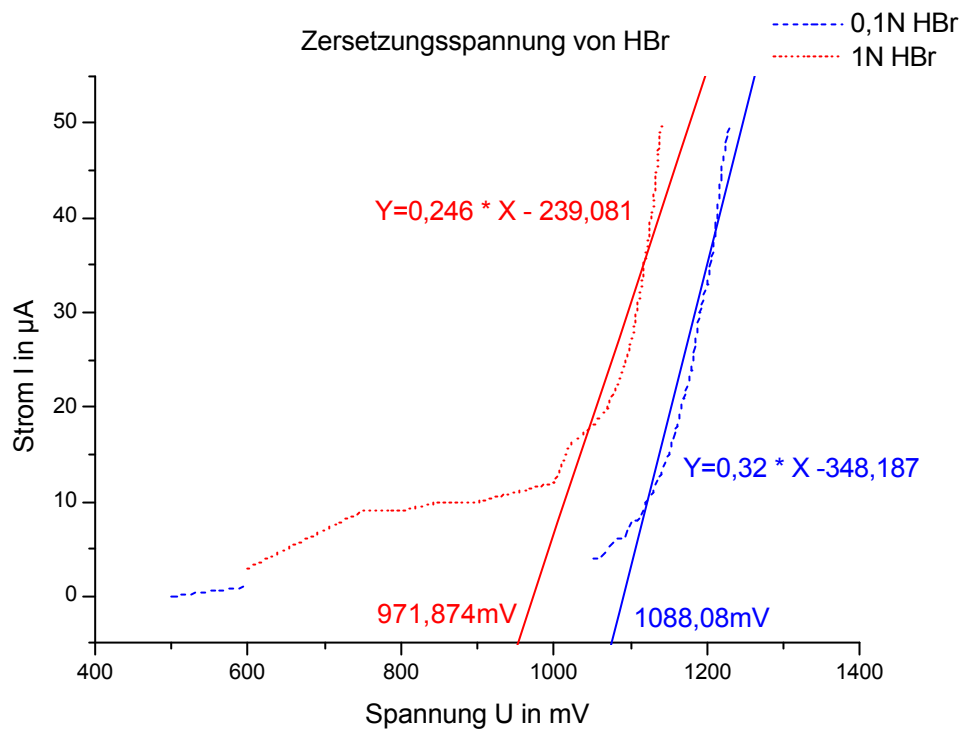
Für 1N HI gilt:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2) = 2,2$$

$$\log f^\pm = -\frac{0,5091 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{2,2}}{1 + \sqrt{2,2}} = -0,304$$

$$f^\pm = 0,497$$

$$U_z = 0,54V - \frac{0,059}{1} \cdot \log(0,497 \cdot 1) = \underline{\underline{557,92mV}}$$



Der Vergleich mit den theoretischen Werten erfolgt analog zu HI:

Für 0,1N HBr gilt somit:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2) = 1,3$$

$$\log f^\pm = -\frac{0,5091 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,3}}{1 + \sqrt{1,3}} = -0,271$$

$$f^\pm = 0,536$$

$$U_z = 1,09V - \frac{0,059}{1} \cdot \log(0,536 \cdot 0,1) = \underline{\underline{1164,98mV}}$$

Für 1N HBr gilt:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2 + 1,2 \cdot 1^2) = 2,2$$

$$\log f^\pm = -\frac{0,5091 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{2,2}}{1 + \sqrt{2,2}} = -0,304$$

$$f^\pm = 0,497$$

$$U_z = 1,09V - \frac{0,059}{1} \cdot \log(0,497 \cdot 1) = \underline{\underline{1107,92mV}}$$

### Zusammenfassung:

Konzentration	$U_z^{\text{exp}}$	$U_z^{\text{berechnet}}$	Abweichung
0,1N HBr	1088,08mV	1164,98mV	6,6%
1N HBr	971,874mV	1107,92mV	12,28%
0,1N HI	511mV	614,98mV	16,91%
1N HI	338,19mV	557,92mV	39,38%

### Einfluss der Ionenstärke I:

Die Ionenstärke ergibt sich durch Aufsummieren über alle in der Lösung vorhanden Ionen, dabei werden die jeweiligen Konzentrationen ebenso berücksichtigt wie die einzelnen Ionenladungen. Letztere werden sogar quadriert und fallen somit besonders stark ins Gewicht.

Wie aus den oben aufgeführten Gleichungen ersichtlich wird, nimmt die Ionenstärke einen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten und somit auf die Aktivität der Lösung. Je größer der Betrag der Ionenstärke wird, desto kleiner fällt der Aktivitätskoeffizient aus. Dies hat natürlich auch direkten Einfluss auf die Zersetzungsspannung, da die Aktivität eine der variablen Größen in der Nernst'schen Gleichung ist.

### **3) Fehlerbetrachtung**

Die in diesem Versuch gemachten Ergebnisse weichen in der Regel nur um ein paar Prozente von den jeweiligen Literaturwerten ab. Jedoch muss gesagt werden, dass gerade dieser Versuch sehr Fehler behaftet ist, da die Temperatur eine sehr große Rolle gespielt hat. Es war leider nicht möglich diese immer auf den gewünschten Werten konstant zu halten. Da unsere gemessenen Größen allerdings sehr Temperatur empfindlich sind, wurde hier durch eine recht große Ungenauigkeit der Messung verursacht. Dies erklärt die Kurvenverläufe, die deswegen zum Teil recht grob extrapoliert werden mussten um vernünftige Ergebnisse zu erhalten.

Desweiteren ist genau diese Extrapolation der Graphen eine weitere große Fehlerquelle, da schon geringe Abweichungen der Regressionsgraden enorme Unterschiede in den erhaltenen Zersetzungsspannungen liefern.

Bei den Messungen selbst ist natürlich ein Fehler durch die verwendeten Messgeräte bzw. Elektroden vorhanden. So kann z.B. nicht gewährleistet werden, dass die Kathode ganz regelmäßig mit Wasserstoff umspült wird. Hierdurch würden zusätzlich Schwankungen in den Messwerten auftreten.

### **4) Zusatzversuch: Zersetzungsspannung von 1,2M HCl in einer potentiostatischen Schaltung**

#### a) Durchführung

Die Zersetzungsspannung einer 1,2M HCl wird in diesem Versuch nicht mit einem zwei Elektroden System gemessen, sondern mit einer laborüblichen potentiostatischen Schaltung. Hierbei wird gegen eine Vogel-Elektrode als Bezugssystem gemessen. Die erhaltene Messkurve befindet sich im Anhang.

#### b) Messergebnisse und Auswertung

Als Ergebnis erhalten wir vom Computer eine ermittelte Zersetzungsspannung von

$$U_z = 1,367V$$

Der Kurvenverlauf lässt sich wie folgt erklären:

Es baut sich an der Elektrode während der Messung eine Elektrolytschicht auf, diese muss zuerst abgebaut (entladen) werden bevor der Strom wieder fließen kann.

Dieser Ladevorgang ist vergleichbar mit einem Kondensator. Das kurzzeitige Abfallen der Kurve beschreibt also den Entladevorgang dieses „Kondensators“.