



Versuch PCA E 2

Polarisation und Zersetzungsspannung

Aufgabenstellung

Es sind die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung einer 1,2 M HCl-Lösung sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung von HBr und HJ zu bestimmen.

Grundlagen

Die aus thermodynamischen Daten berechenbare U_0 einer Elektrolysezelle oder einer galvanischen Zelle kann experimentell in einer statischen Messung (s. Versuch PCA E 1) oder einer dynamischen Messung überprüft werden. Bei der zweiten Methode wird eine äußere Spannung an die Zelle angelegt und langsam erhöht; eine Auftragung des gemessenen Stromes über der angelegten Spannung liefert aus der Extrapolation $I \rightarrow 0$ die Zersetzungsspannung U_z , die U_0 entspricht. Differenzen zwischen Experiment und Rechnung gehen auf gehemmte Elektrodenreaktionen (siehe Anhang zu dieser Versuchsbeschreibung) zurück; im hier untersuchten Fall der Halogenentwicklung sind die Abweichungen unwesentlich.

Da eine Elektrolyse unter Anlegen einer äußeren Spannung erzwungen, d.h. mit $\Delta G > 0$, abläuft, ist der Zusammenhang zwischen ΔG und U_0 nach

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

zu berechnen. Über die Gibbs-Gleichung ist der Bezug zur Reaktionsenthalpie und nach Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von U_0 zur -entropie gegeben.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Thermostat
temperierbares Meßgefäß
platinierter Pt-Netz- oder -Blechelektrode
Pt-Stift-Elektrode
Thermometer
regelbare Spannungsquelle
mA-Meter
Kabel
1,2 M HCl-Lösung
KBr
KJ
H₂-Gas

Versuchsablauf

1) Nach dem Aufbau der Meßapparatur (siehe Bild 1) wird die Zersetzungsspannung von Salzsäure unter Standardbedingungen ($a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{H}^+} = 1$, $p = 1 \text{ atm} (= 101325 \text{ Pa})$) bestimmt.

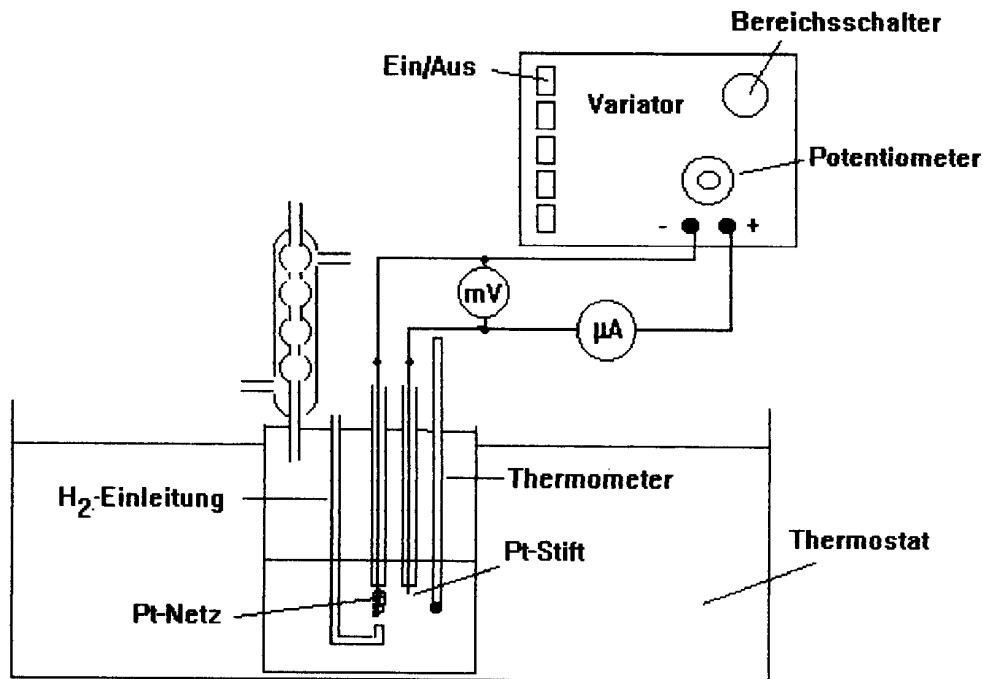


Bild 1: Meßzelle und Schaltung

Hierzu legt man im Zellgefäß 1,2 M HCl-Lösung vor, stellt den Wasserstoffstrom so ein, daß die plattinierte Pt-Elektrode umspült wird und regelt die Meßtemperatur mit dem Thermostaten auf 20 °C ein. (Falls Ihnen der Umgang mit Gas-Druckminderern nicht geläufig ist, fragen Sie bitte einen Betreuer.)

2) Die Elektrolyse wird mit $U = 0$ Volt begonnen, dann dreht man das Potentiometer langsam zu höheren Werten. (Bitte erklären Sie die rapiden Stromschwankungen im Protokoll.) Hat man den Wert 1200 mV erreicht, so wartet man ab, bis der Strom auf Null zurückgegangen ist und beginnt die eigentliche Messung. Hierzu wird das Potential stufenweise zunächst um 50 mV, dann um jeweils 20 mV erhöht, und der sich einstellende Strom nach ca. einer Minute abgelesen. Der Versuch ist beendet, wenn sich der fließende Strom dem Wert 100 mA nähert.

3) Die Messung wird bei 30 °C, 40 °C und 50 °C wiederholt.

4) Bestimmen Sie die Zersetzungsspannung bei 25 °C von 0,1 M und 1 M HBr und HJ. Zu 50 ml 1,2 M HCl wird 0,6 g KBr (0,1 M HBr), dann nochmals 5,4 g KBr (1 M HBr) gegeben. Für die Messung der Zersetzungsspannung von HJ wird zu frischer HCl zuerst 0,83 g KJ (0,1 M HJ) und dann 7,5 g KJ (1 M HJ) gegeben. Für HJ beginnt die Messung bei 400 mV und für HBr bei 800 mV oder, falls bei diesen Startspannungen bereits zu große Ströme fließen, bei entsprechend kleineren Werten. Im entscheidenden Meßbereich sollen enge Spannungsschritte gewählt werden. Je nach Zellgefäß und verwendeten Elektroden reichen 50 mL Elektrolytlösung nicht aus. Falls größere Volumina, z.B. 70 mL, verwendet werden sollen müssen die Mengen der zugegebenen Halogenide mit einem entsprechenden Faktor (hier 70/50) multipliziert werden.

Auswertung

zu 1:

Es wird ein Strom-Spannungs-Diagramm erstellt (analog zu Bild 2). Es ist nicht erforderlich, auf Stromdichten umzurechnen. Aus der erhaltenen Zersetzungsspannung wird die freie Reaktionsenthalpie der Salzsäurezersetzung berechnet und mit Literaturwerten verglichen.

zu 2:

Aus den Zersetzungsspannungswerten bei verschiedenen Temperaturen wird die Reaktions-

entropie über dU_z/dT berechnet. Berechnen Sie umgekehrt die Zersetzungsspannungen aus tabellierten Entropiewerten und vergleichen die Ergebnisse miteinander. Für die Berechnung dU_z/dT wird im betrachteten Intervall als temperaturunabhängig angenommen.

zu 3:

Die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Zersetzungsspannung ist mit den theoretisch berechneten Werten zu vergleichen. Dazu werden wie oben je 2 Diagramme erstellt. Weiterhin ist mit den Aktivitätskoeffizienten (Literatur oder Abschätzung) der Säure zu rechnen (wieso?). Zum Schluß diskutieren Sie den Einfluß der Ionenstärke.

Anhang

Die erhaltene Zersetzungsspannung stimmt in vielen Fällen nicht mit einer aus den kalorischen Daten der Zersetzungsreaktion berechneten "thermodynamischen" Zersetzungsspannung überein. So sollte etwa die Wasserzerersetzung thermodynamisch ab 1,229 V ablaufen (vgl. unterbrochene Kurve in Bild 2).

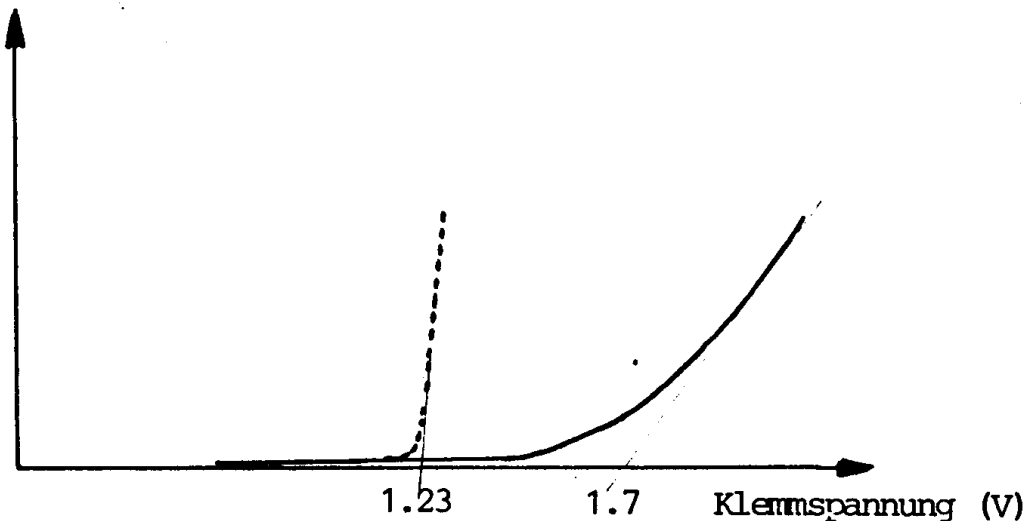


Bild 2: Strom-Spannungskurve der Wasserelektrolyse

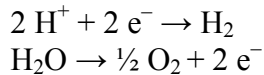


Bild 3: Strom-Spannungskurve der HCl-Elektrolyse

In der Praxis benötigt man demgegenüber bei Verwendung von blanken Platinelektroden und mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zur Erzielung eines Elektrolysestroms ca. 1,6 - 1,8 V



(Bild 2, durchgezogene Kurve).
Elektrodenreaktionen sind

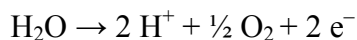


Die Abweichung hängt u.a. mit dem Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Lösung zusammen (sog. Elektronendurchtritt durch die Phasengrenze). Läuft der Elektronendurchtritt ungehemmt ab, so erhält man einen Stromspannungsverlauf nach Bild 2 (gestrichelte Linie). Ist der Durchtritt an einer oder an beiden Elektroden der Elektrolysezelle gehemmt, so erhält man die durchgezogene Linie in Bild 2. Für die Durchtrittsreaktion (gemeint ist die Elektrodenreaktionen) wird dann eine relativ große "Überspannung" $\eta = U - U_z$ benötigt. Die Messung ist in einem solchen Falle nicht mehr in bezug auf die thermodynamische Zersetzungsspannung auswertbar.

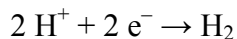
Die Untersuchung des Verhaltens stromdurchflossener Elektroden und damit der Ursachen dieser Abweichungen ist Aufgabe der elektrochemischen Kinetik. Man stellt dabei fest, daß an blankem Platin die Reaktion



praktisch ungehemmt abläuft, dagegen die Reaktion



stark gehemmt ist und die Wasserstoffentwicklung



praktisch keiner Hemmung unterliegt.

Diese Hemmung der anodischen Sauerstoffentwicklung macht den hier beschriebenen Versuch erst möglich, da ohne diese Hemmung natürlich die Sauerstoffentwicklung vor der Chlorentwicklung einsetzen würde (Vergleiche Bild 3 und 2).

Ob eine Elektrodenreaktion (Durchtrittsreaktion) gehemmt oder nicht gehemmt ist, hängt stark von der Art des verwendeten Elektrodenmaterials ab. Elektrolysiert man beispielsweise Salzsäure zwischen einer Quecksilberelektrode als H-entwickelnder und einem Pt-Blech als Cl-entwickelnder Elektrode, so erhält man eine experimentelle Zersetzungsspannung von 2 V. Die Wasserstoffentwicklung ist an Quecksilber stark gehemmt.

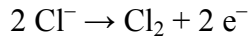
Um eine Verfälschung unserer Messung durch die (an sich geringe) Hemmung der H-Bildung zu vermeiden, wird im Experiment nicht zwischen zwei blanken, unbespülten Pt-Elektroden elektrolysiert, sondern zwischen einer H-umspülten platinieren Pt-Netz-Elektrode und einer blanken, unbespülten Pt-Spitze von wenigen mm² als Cl₂-entwickelnder Elektrode (Bild 1).

Dies hat zur Folge, daß bei Durchführung der Messung wegen der geringen Oberfläche der Cl₂-entwickelnden Elektrode insgesamt nur geringe Ströme (max. ca. 50 µA) fließen werden. Die Ströme reichen vor allem nicht aus, das Potential der großflächigen Wasserstoffelektrode (bei relativ sehr kleiner Stromdichte) merkbar zu verändern (das eingestellte Gleichgewicht zu stören). Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Stromdichte j (als Strom-

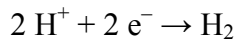


stärke/Elektrodenfläche berechnet), mit wachsender Stromdichte nimmt die Überspannung der Elektrode zu. Die in unserer Meßanordnung gemessene Stromspannungskurve ist damit allein durch die an der Chlorelektrode ablaufende Reaktion bestimmt.

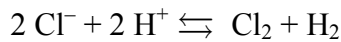
Eine Chlorelektrode besteht aus einem Platinblech, welches in Salzsäure eintaucht und von Chlorgas umspült wird:



Liegen Standardbedingungen vor ($a = 1$ entsprechend 1,2 N HCl, Gasdruck $p = 1$ atm, im folgenden stets vorausgesetzt) so berechnet sich die Potentialdifferenz zur Wasserstoffnormal-elektrode entsprechend



aus den thermodynamischen Daten der Reaktion



zu 1,37 V.

Kontrollfragen

Was versteht man unter einer Überspannung?

Erläutern Sie, wie man aus Zellspannungsmessungen die freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie von Reaktionen ermitteln kann.

Wie unterscheiden sich die statische und die dynamische Messung der Gleichgewichtszellspannung U_0 ?

Erläutern Sie die I - U -Kurven der Wasser- und der HCl-Elektrolyse.

Literatur

R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998

R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2000

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie I und II, VCH, Weinheim 1974 und 1981; Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005

G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim ⁵1972

G. Milazzo: Elektrochemie, Birkhaeuser Verlag, Basel ²1980