



Versuch PCA E 4

Polarisation und Zersetzungsspannung

Aufgabenstellung

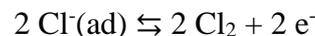
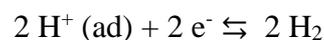
Es sind die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung einer 1,2 M HCl-Lösung sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung von HBr und HI zu bestimmen.

Grundlagen

Die aus thermodynamischen Daten berechenbare Gleichgewichtszellspannung U_0 einer Elektrolysezelle oder einer galvanischen Zelle kann experimentell in einer statischen Messung (s. Versuch PC A E 3) 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 (siehe Abbildung 1), die sofern die auftretenden Überspannungen vernachlässigbar sind der aus thermodynamischen Daten berechenbaren U_0 entspricht.

Zur Erläuterung der beobachteten Kennlinie wird eine mit HCl gefüllte Zelle, in welche zwei platiniierte Platinelektroden eintauchen, betrachtet.

Bevor eine Spannung angelegt wird, finden an beiden Elektroden folgende Gleichgewichtsreaktionen zwischen adsorbierten Ionen und adsorbierten Gas statt:



Beim Anlegen einer geringen Gleichspannung (z.B. $U = 1 \text{ V}$) wird das Gleichgewicht verschoben: An der Kathode bildet sich Wasserstoffgas, an der Anode Chlorgas. Die Gase liegen als an den Elektroden adsorbierte bzw. im Elektrolyten gelöste Gase vor. Da der Partialdruck der jeweiligen Gase kleiner als der herrschende Außendruck ist, können diese nicht entweichen. Durch die Abscheidung der Gase verändert sich die chemische Beschaffenheit der Elektrode, sodass das Elektrodenpotential geändert wird. Die Elektrode wird chemisch polarisiert.



Abbildung 1: Strom-Spannungskurve der HCl-Elektrolyse



Die Abscheidung der geringen Gasmengen hat weiterhin die Folge, dass die entstandene Chlorknallgaszelle eine elektrochemische Zelle ausbildet, die der angelegten Spannung entgegengesetzt ist. Dabei reagieren die geringen abgeschiedenen Gasmengen wiederum zu den entsprechenden Ionen. Die ausgebildete Gleichgewichtszellspannung kompensiert die angelegte äußere Spannung gerade. In der Praxis kann bei der Durchführung des Experiments ein kurzer Stromstoß beobachtet werden, welcher nach kurzer Zeit auf nahezu 0 mA zurückgeht. Der kleine Reststrom ist darauf zurückzuführen, dass beständig etwas Wasserstoff- bzw. Chlorgas in die Lösung und damit von den Elektroden weg diffundieren.

Wird die äußere Spannung erhöht, steigt der Druck der entstehenden Gase, da sich das Gleichgewicht in Richtung der gasförmigen Komponenten verschiebt. Durch den steigenden Partialdruck vergrößert sich die Gleichgewichtszellspannung, die der äußeren Spannung entgegengesetzt gerichtet ist. Wird der Außendruck erreicht, bilden sich makroskopische Gasblasen aus, welche nach oben entweichen. Damit ist das Maximum der Gleichgewichtszellspannung erreicht. Über dieses Maximum hinaus, kann die angelegte äußere Spannung nicht mehr kompensiert werden. Wird die Spannung also weiterhin erhöht, wird ein Stromfluss erhalten, welcher dem Ohm'schen Gesetz gehorcht, sodass die Kurve linear ansteigt. Die Zersetzungsspannung kann durch Extrapolation des steilen Stromanstiegs auf $I \rightarrow 0$ ermittelt werden.

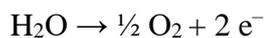
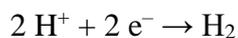
Differenzen zwischen Experiment und Rechnung gehen auf gehemmte Elektrodenreaktionen (Überspannungen) zurück. Die Wasserstoff- und Chlorgasentwicklung an platinieren Elektroden weist allerdings nahezu keine Überspannungserscheinungen auf. Im hier untersuchten Fall sind die Abweichungen also unwesentlich und die ermittelte Zersetzungsspannung stimmt gut mit der thermodynamisch aus kalorimetrischen Daten berechenbaren Zersetzungsspannung überein.

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

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

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

In vielen anderen Fällen stimmt die erhaltene Zersetzungsspannung nicht mit einer aus den kalorischen Daten der Zersetzungsreaktion berechneten "thermodynamischen" Zersetzungsspannung überein. Ein Beispiel dafür ist die Wasserzersetzung. Die ablaufenden Elektrodenreaktionen sind:



Nach thermodynamischen Daten sollte die Wasserzersetzung thermodynamisch ab 1,229 V ablaufen (vgl. unterbrochene Kurve in Abbildung 2). 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 (Abbildung 2, durchgezogene Kurve).

Diese Abweichung ist hauptsächlich auf die Durchtrittsüberspannung zurückzuführen und hängt somit mit dem Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Lösung zusammen (Elektronendurchtritt durch die Phasengrenze). Läuft der Elektronendurchtritt ungehemmt ab, so würde man einen Stromspannungsverlauf nach Abbildung 2 erhalten (gestrichelte Linie). Ist der Durchtritt an einer oder an beiden Elektroden der Elektrolysezelle gehemmt, so erhält

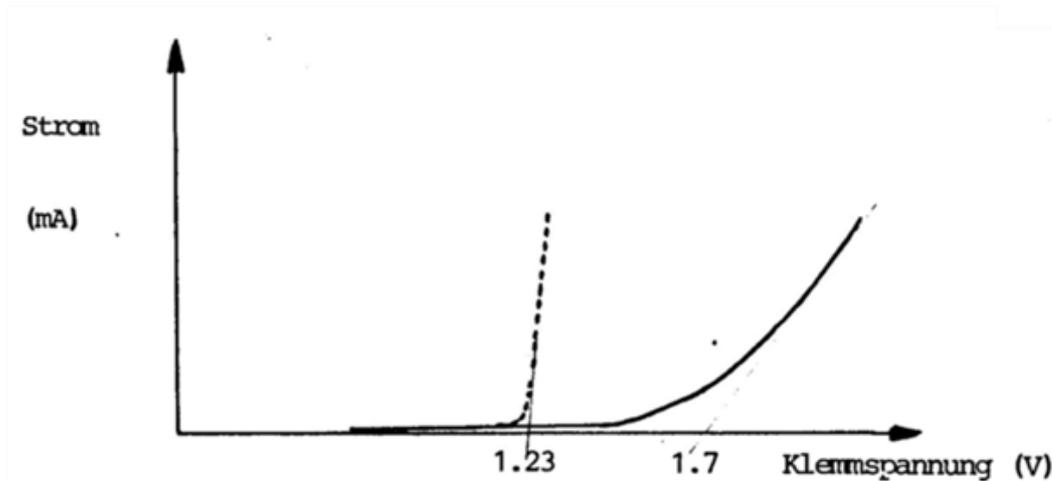


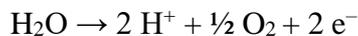
Abbildung 2: Strom-Spannungskurve der Wasser-Elektrolyse

man die durchgezogene Linie in Abbildung 2. Zum Ablauf der Elektrodenreaktion wird dann eine Überspannung $\eta = U - U_z$ benötigt. In einem solchen Falle ist die Messung 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 Chlorgasentwicklung einsetzen würde (vgl. Bild 1 und 2).

Ob eine Elektrodenreaktion gehemmt oder nicht gehemmt ist, hängt stark von der Art des verwendeten Elektrodenmaterials ab. Elektrolysiert man beispielsweise Salzsäure zwischen einer Quecksilberelektrode als H_2 -entwickelnder und einem Pt-Blech als Cl_2 -entwickelnder Elektrode, so erhält man eine experimentelle Zersetzungsspannung von 2 V. Die Ursache ist, dass die Wasserstoffentwicklung an Quecksilber stark gehemmt ist.

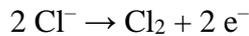
Um eine Verfälschung unserer Messung durch die (an sich geringe) Hemmung der H_2 -Entwicklung zu vermeiden, wird im Experiment nicht zwischen zwei blanken, unbespülten Pt-Elektroden elektrolysiert, sondern zwischen einer H_2 -umspülten platinieren Pt-Netz-Elektrode und einer blanken, unbespülten Pt-Spitze von wenigen mm^2 als Cl_2 -entwickelnder Elektrode (Abbildung 3).

Dies hat zur Folge, dass bei Durchführung der Messung wegen der geringen Oberfläche der Cl_2 -entwickelnden Elektrode insgesamt nur geringe Ströme (max. ca. $50 \mu\text{A}$) fließen werden. Die Ströme reichen nicht aus, um 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-

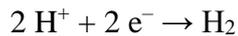


stärke/Elektrodenfläche berechnet), da mit wachsender Stromdichte die Überspannung der Elektrode zunimmt. Die in unserer Messanordnung gemessene Stromspannungskurve ist damit allein durch die an der Chlorelektrode ablaufende Reaktion bestimmt.

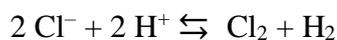
Eine Chlorelektrode besteht aus einem Platinblech, welches in Salzsäure eintaucht und von Chlorgas umspült wird:



Liegen Standardbedingungen vor ($a = 1$ entsprechend 1,2 M 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. Die Gesamtreaktion ist:



Kontrollfragen

- 1) Was versteht man unter einer Überspannung und einer Zersetzungsspannung?
- 2) Wie kann man aus Zellspannungsmessungen die freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie ermitteln? Wie ändern sich Entropie und Enthalpie mit steigender Temperatur? Warum?
- 3) Wie unterscheiden sich die statische und die dynamische Messung der Gleichgewichtszellspannung U_0 ?
- 4) Berechnen Sie die theoretische Zersetzungsspannung für 0,01 M HCl unter Verwendung des entsprechenden Aktivitätskoeffizienten nach der angepassten Hückel-Gleichung (s. Anhang).
- 5) Abbildungen 4-6 zeigen die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration für HCl, HBr und HI. Wie kann diese Abhängigkeit begründet werden?

Durchführung

Chemikalien und Geräte

Thermostat
temperierbares Messgefäß
platinierter Pt-Netz- oder -Blechelektrode
Pt-Stift-Elektrode
Thermometer
regelbare Spannungsquelle
 μA -Meter
Kabel
1,2 M HCl-Lösung
Kaliumbromid, Kaliumiodid
 H_2 -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.

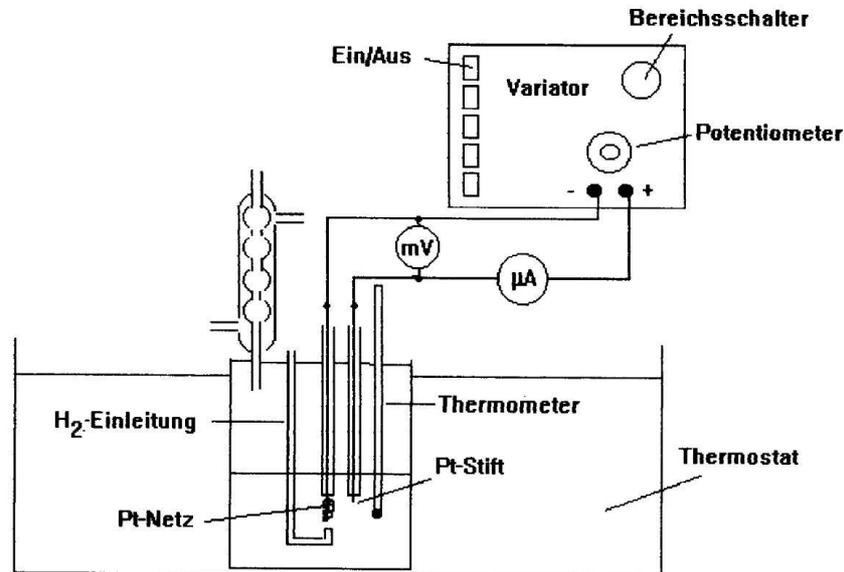


Abbildung 3: Messzelle und Schaltung

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.

2) Die Elektrolyse wird mit $U = 0 \text{ V}$ 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 µA nähert.

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

4) Bestimmen Sie die Zersetzungsspannung bei 25 °C von 0,5 M und 1 M HBr und HI. Zu 80 mL 1,2 M HCl wird 4,756 g KBr (0,5 M HBr), dann nochmals 4,756 g KBr (1 M HBr) gegeben.

Für die Messung der Zersetzungsspannung von HI wird zu frischer HCl zuerst 6,636 g KI (0,5 M HI) und dann 6,636 g KI (1 M HI) gegeben. Für HI 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.



Auswertung

zu 2:

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 Salzsäurezerersetzung berechnet und mit Literaturwerten verglichen.

zu 3:

Tragen Sie die ermittelten Zersetzungsspannungen als Funktion der Temperatur auf. Ermitteln Sie aus dem Anstieg dU_Z/dT die Reaktionsentropie $\Delta_R S$.

Berechnen Sie umgekehrt die Zersetzungsspannungen aus tabellierten thermodynamischen Daten und vergleichen die Ergebnisse miteinander. Für die Berechnung dU_Z/dT wird $\Delta_R H$ im betrachteten Intervall als temperaturunabhängig angenommen. Stellen Sie die berechneten Werte sowie Ihre experimentell ermittelten Werte in einem Diagramm als Funktion der Temperatur dar. Diskutieren Sie die Unterschiede.

zu 4:

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 (siehe Anhang) der Säure zu rechnen (wieso?). Zum Schluss diskutieren Sie den Einfluss der Ionenstärke.

**Anhang**

Auf der Basis der Debye-Hückel-Theorie und experimentell ermittelten Daten wurden für HCl [1] bzw. für HBr- und HI-Lösungen [2] Gleichungen entwickelt, durch die die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung ermöglicht wird.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in den Abbildungen 4 - 6 für unterschiedliche Molalitäten m dargestellt. Die Molalität m ist definiert als der Quotient aus der Stoffmenge des gelösten Stoffs n_i und der Masse des Lösungsmittels m_{H_2O} .

Table IV. The Activity Coefficients of Hydrochloric Acid at 25°C at Rounded Molalities

$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\gamma(\text{R\&S})^a$	$\gamma(\text{Ha\&W})^b$	$\gamma(\text{P\&M})^c$	$\gamma(\text{H})^d$	$\gamma(\text{P})^e$
0.001		0.96537	0.96530	0.96533	0.96531
0.005		0.92880	0.92842	0.92852	0.92847
0.01		0.90517	0.90451	0.90465	0.90459
0.05		0.83193	0.83031	0.83031	0.83059
0.1	0.796	0.7972	0.7954	0.7951	0.7958
0.2	0.767	0.7681	0.7665	0.7658	0.7672
0.3	0.756	0.7579	0.7567	0.7559	0.7575
0.4	0.755	0.7560	0.7553	0.7546	0.7561
0.5	0.757	0.7590	0.7586	0.7582	0.7595
0.6	0.763	0.765	0.7652	0.765	0.7661
0.7	0.772	0.774	0.774	0.774	0.775
0.8	0.783	0.785	0.785	0.785	0.786
0.9	0.795	0.797	0.798	0.798	0.798
1.0	0.809	0.811	0.811	0.812	0.812
1.2	0.840	0.842	0.843	0.843	0.843
1.4	0.876	0.877	0.879	0.878	0.878
1.6	0.916	0.917	0.919	0.917	0.917
1.8	0.960	0.961	0.963	0.959	0.960
2.0	1.009	1.009	1.011	1.005	1.007

^aSuggested by Robinson and Stokes (Ref. 8).

^bCalculated by Eq. (5), see Hamer and Wu (Ref. 1).

^cCalculated by Eq. (1) with the parameter values suggested by Pitzer and Mayorga (Ref. 9).

^dCalculated by the Hückel equation Eq. (4) with the parameter values suggested in this study.

^eCalculated by the Pitzer equation (Eq. 1) with the parameter values suggested in this study.

Abbildung 4: Berechnete Aktivitätskoeffizienten für HCl-Lösungen unterschiedlicher Molalität. Die Abbildung wurde von der Referenz [1] übernommen.



Table 3 Recommended activity coefficient (γ_{\pm}), osmotic coefficient (ϕ), and vapor pressure of water (p) in aqueous HBr solutions at 25 °C as a function of the molality (m)

m (mol·kg ⁻¹)	γ_{\pm}	ϕ	p (kPa)
0.1	0.804 (0.805)	0.948 (0.949)	3.1578
0.2	0.780 (0.783)	0.954 (0.955)	3.1469
0.3	0.776 (0.780)	0.965 (0.967)	3.1357 (3.1356)
0.4	0.781 (0.785)	0.979 (0.982)	3.1242 (3.1241)
0.5	0.790 (0.795)	0.994 (0.997)	3.1124 (3.1122)
0.6	0.803 (0.809)	1.010 (1.013)	3.1002 (3.1000)
0.7	0.818 (0.825)	1.026 (1.030)	3.0876 (3.0874)
0.8	0.836 (0.843)	1.043 (1.047)	3.0748 (3.0744)
0.9	0.856 (0.864)	1.060 (1.064)	3.0615 (3.0612)
1.0	0.877 (0.885)	1.077 (1.081)	3.0480 (3.0476)
1.2	0.924	1.113	3.0198
1.4	0.977	1.147	2.9902
1.6	1.037	1.185	2.9593
1.8	1.102	1.222	2.9271
2.0	1.173	1.260	2.8937
2.5	1.382	1.355	2.8045
3.0	1.640	1.453	2.7080
3.5	1.960	1.554	2.6048
4.0	2.355	1.657	2.4956
4.5	2.844	1.762	2.3811

The activity values in parentheses have been calculated with the Hückel equation with $B = 1.5$ (mol·kg⁻¹)^{-1/2} and $b_1 = 0.348$, and the other activity values with the extended Hückel equation with $B = 1.5$ (mol·kg⁻¹)^{-1/2}, $b_1 = 0.3309$, and $b_2 = 0.0075$

Abbildung 5: Berechnete Aktivitätskoeffizienten für HBr-Lösungen unterschiedlicher Molalität. Die Abbildung wurde von der Referenz [2] übernommen.

Table 4 Recommended activity coefficient (γ_{\pm}), osmotic coefficient (ϕ), and vapor pressure of water (p) in aqueous HI solutions at 25 °C as a function of the molality (m)

m (mol·kg ⁻¹)	γ_{\pm}	ϕ	p (kPa)
0.1	0.814 (0.813)	0.954 (0.953)	3.1577
0.2	0.799 (0.796)	0.965 (0.963)	3.1466 (3.1467)
0.3	0.803 (0.798)	0.980 (0.978)	3.1352 (3.1353)
0.4	0.814 (0.808)	0.998 (0.994)	3.1233 (3.1235)
0.5	0.831 (0.823)	1.017 (1.012)	3.1111 (3.1113)
0.6	0.852 (0.842)	1.037 (1.031)	3.0984 (3.0988)
0.7	0.875	1.056	3.0853
0.8	0.901	1.076	3.0718
0.9	0.928	1.097	3.0579
1.0	0.958	1.117	3.0436
1.2	1.023	1.158	3.0139
1.4	1.096	1.199	2.9826
1.6	1.176	1.240	2.9500
1.8	1.264	1.281	2.9159
2.0	1.359	1.323	2.8806
2.5	1.637	1.425	2.7868
3.0	1.977	1.528	2.6863

The activity values in parentheses have been calculated with the Hückel equation with $B = 1.6$ (mol·kg⁻¹)^{-1/2} and $b_1 = 0.39$, and the other activity values with the extended Hückel equation with $B = 1.6$ (mol·kg⁻¹)^{-1/2}, $b_1 = 0.410$, and $b_2 = -0.0010$

Abbildung 6: Berechnete Aktivitätskoeffizienten für HI-Lösungen unterschiedlicher Molalität. Die Abbildung wurde von der Referenz [2] übernommen.



Referenzen

Der Versuch ist adaptiert von: R. Holze: *Experimental Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2009.

[1] Partanen, J.I., Covington, A.K. Re-Evaluation of the Activity Coefficients of Aqueous Hydrochloric Acid Solutions up to a Molality of 2.0 Using Two-Parameter Hückel and Pitzer Equations. Part I. Results at 25°C. *Journal of Solution Chemistry* **31**, 187–196 (2002), <https://doi.org/10.1023/A:1015864724616>.

[2] Partanen, J.I., Makkonen, E.K. & Vahteristo, K.P. Re-evaluation of Activity Coefficients in Dilute Aqueous Hydrobromic and Hydriodic Acid Solutions at Temperatures from 0 to 60 °C. *J Solution Chem* **42**, 190–210 (2013), <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9941-1>.

Literatur zur Vorbereitung

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

C.H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

G. Milazzo: *Elektrochemie*, Birkhaeuser Verlag, Basel 1980.