

Praktikum – Physikalische Chemie I

26. November 2015

Zersetzungsspannung

Guido Petri
Anastasiya Knoch
PC111/112, Gruppe 11

Aufgabenstellung

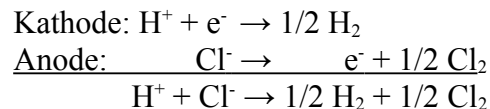
Die Zersetzungsspannung von HCl und HI wird mit Hilfe einer Strom-Spannungskurve für eine HCl Zelle gemessen.

1. Theoretische Grundlagen

Taucht man in eine Elektrolytlösung zwei Metallelektroden ein und legt man eine Gleichspannung an, ergibt sich eine Stromstärke in Abhängigkeit der äußeren angelegten Spannung. Durch einzeichnen der Wertepaare in einem Graphen erhält man die sogenannte Strom-Spannungskurve dieser elektrochemischen Zelle. Wenn diese Zelle unpolarisierbar ist, wie zum Beispiel $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu}$, findet man das ohmsche Verhalten wieder, das heißt, die Stromstärke steigt linear mit der Spannung, wie in der folgenden Formel beschrieben:

$$(1) \quad R = \frac{U}{I}$$

Bei polarisierbaren Elektroden andererseits bleibt die Stromstärke sehr nah an Null bis zu einem Schwellenwert, wo es dann anfängt, linear zu steigen. Ein Beispiel dafür ist die Zelle $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{HCl}(\text{aq})|\text{Pt}$. In dieser mit verdünnter Salzsäure gefüllter Zelle werden zwei Platinelektroden eingetaucht. Die Kathode wird außerdem ständig mit Wasserstoff umspült. Unter Zugabe von Energie in Form von Strom, laufen folgende Reaktionen an den Elektroden ab:



An den beiden Elektroden wird elementares Chlor bzw. Wasserstoff abgeschieden. Der Partialdruck an der Kathode wird durch das Umspülen mit Wasserstoff konstant gehalten. Die Anode wird durch die Chlorabscheidung mit Chlor umgeben und wird dadurch zu einer Chlorelektrode. Dieses Ereignis nennt man Abscheidungspolarisation. Durch die Elektrolyse entsteht in der Lösung eine Art galvanische Zelle aufgebaut. Die elektromotorische Kraft dieser galvanischen Zelle ist genau gleich die entgegengerichtete äußere Spannung, und kann mit der Nernst'schen Gleichung berechnet werden:

$$(2) \quad E = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{RT}{F} \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{\sqrt{(p(\text{H}_2) \cdot p(\text{Cl}_2))}}$$

Dabei soll beachtet werden, dass die Aktivitäten und Partialdrücke als Vielfache der Standardwerte eingesetzt werden sollen ($c_0 = 1 \text{ mol/l}$, $p_0 = 1 \text{ bar}$). Da die Spannung und die EMK der galvanischen Zelle sich genau ausgleichen, fließt kein Strom mehr durch die Lösung. Der geringe Stromfluss, auch Reststrom genannt, kann dadurch erklärt werden, dass einige H_2 - und Cl_2 -Moleküle von den Elektroden wegdiffundieren und dann ersetzt werden. Der Cl_2 -Gasdruck steigt aber nur solange an, bis der Atmosphärendruck erreicht ist. Dann bilden sich Gasblasen aus und das Chlorgas entweicht von der Lösung. Die Polarisationsspannung hat an dem Zeitpunkt ihren Maximalwert. Die Spannung, wobei eine sichtbare Zersetzung des Elektrolyten anfängt, heißt Zersetzungsspannung. Mit noch erhöhter Spannung erhält man dann einen einfachen Stromfluss, der den Ohm'schen Gesetz folgt:

$$(3) \quad I = \frac{U - E_z}{R_i}$$

Mit noch höheren Spannungen läuft die Stromstärke gegen einen Grenzwert und bleibt bei dem konstant. Die Erklärung dafür ist, dass die Ionen nicht schnell genug an die Elektroden ankommen. Der maximale Grenzstrom wird Diffusionsstrom genannt, weil es durch die Diffusion der Ionen in Lösung entsteht. Durch Vergleichen der aus den gemessenen Werten extrapolierten Wert der Zersetzungsspannung mit dem aus der Nernst-Gleichung berechneten Wert weist man auf, dass die gemessene Spannung viel höher als die berechnete beträgt. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist die Überspannung η , die aus kinetischen Hemmungen in der Lösung entsteht. Beispielsweise für mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gibt es eine Überspannung von 0,5 V, wenn blanke Platinelektroden für das Experiment verwendet werden. Falls platinieren Platinelektroden benutzt werden, die eine größere, rauhere Oberfläche haben, sollte die gemessene Zersetzungsspannung mit dem berechneten Wert übereinstimmen. Beim hier untersuchten Fall von einem Halogen, nämlich Chlorid, sind Überspannungen vernachlässigbar. Falls man zu der HCl-Lösung eine geringe Menge eines anderen Halogenelektrolyten, zum Beispiel KI, gibt, ergibt sich einen anderen Verlauf der Strom-Spannungskurve. Mit Spannungen unter der Zersetzungsspannung von HI fließt nur der Reststrom. Über dieser Spannung wird I_2 abgeschieden ($p(I_2) = p_0$), aber die Elektrode bleibt weiter durch der Bildung von elementarem Chlor polarisiert. Es gibt an dem Moment kein elektrisches Feld in der Lösung, was bedeutet, der Transport von Iodidionen zur Anode passiert nur durch Diffusion. Der Strom in diesem Bereich wird also Diffusionsgrenzstrom genannt und ist unabhängig von der angelegten Spannung. Mit Spannungen über die Zersetzungsspannung von HCl ergibt sich wie in reiner HCl einen linearen Anstieg für die Stromstärke. Die Höhe dieses Diffusionsgrenzstroms ist genau proportional zur Konzentration der Iodidionen, da der Strom nur durch Diffusion existiert. Mit einer höheren Anzahl an Iodidionen gibt es eine Erhöhung der Stromstärke. In der Polarographie wird dieses Ereignis benutzt, um Stoffe zu analysieren. Durch Untersuchung der Zersetzungsspannung und der Höhe des Diffusionsgrenzstroms kann man die Art und Konzentration von verschiedenen Ionen bestimmen.

2. Versuchsaufbau und -durchführung, Beobachtung

Der Versuch wurde in einem Gefäß durchgeführt, welches einen Wasserfluss um den Mantel hat. Dieses wurde benutzt, um die Temperatur in dem Gefäß zu regulieren. In dem Versuchgefäß wurden 150 ml 1 molare Salzsäure gegeben, wozu ein Thermometer, zwei Platinelektroden und ein Gasleiter eingeführt wurden. Es wurde beachtet, dass die Platinelektroden zueinander parallel standen, und das der Gasleiter, welches die Kathode mit H_2 umgespült hat, genau unter der Kathode stand. Es wurde auch einen Magnetrührfisch eingegeben und ein Magnetrührer benutzt, sodass die Lösung sich langsam gerührt hat. Die H_2 -Umspülung wurde eingeschaltet und ein Spannungs- bzw. Stromstärkemessgerät wurden an den Elektroden verbunden. Das Versuch fing mit der Temperatur $T = 15,5 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Die Spannung wurde in 0,1 V -Schritte erhöht und zu jedem Wert wurde eine zugehörige Stromstärke gelesen, bis zur Spannung $U = 1,7 \text{ V}$. Das selbe Verfahren wurde mit den Temperaturen $T = 24,75 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 34,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 44,5 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperaturen wurden mit dem Wasserfluss eingestellt. Es wurden dann 1,003 g Kaliumiodid in der Lösung gegeben und die Lösung wurde ungefähr fünf Minuten lang gerührt, bis sich das Kaliumiodid vollständig gelöst hatte. Die Temperatur wurde dann wieder auf $T = 25,5 \text{ }^\circ\text{C}$ erniedrigt und es wurde nochmal die Stromstärke in Abhängigkeit der eingestellten Spannung gemessen. Folgende Diagramme wurden dann erstellt:

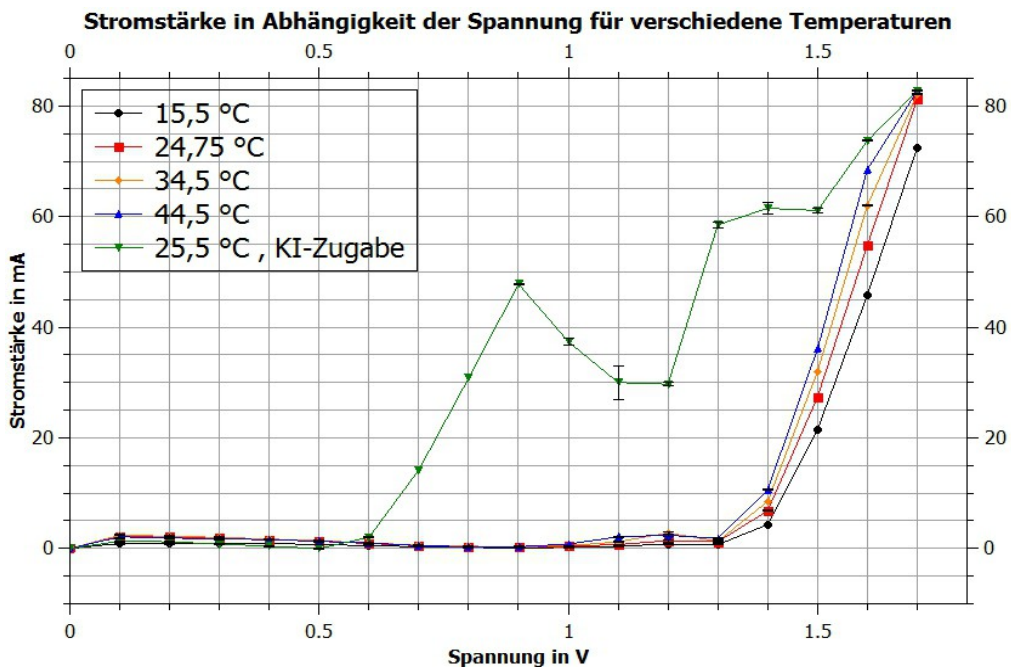


Diagramm 1: Stromstärke in Abhängigkeit der Spannung für vier verschiedene Temperaturen und eine Messreihe mit der Zugabe von Kaliumiodid.

Die Kurven wurden in verschiedenen Farben eingezeichnet, um sie besser unterscheiden zu können.

3. Auswertung

In dem Graphen wurde jede Kurve zurück extrapoliert, um die Zersetzungsspannung zu bestimmen. Es wurden die Punkte ab $U = 1,4 \text{ V}$ benutzt, um eine Gerade zu zeichnen:

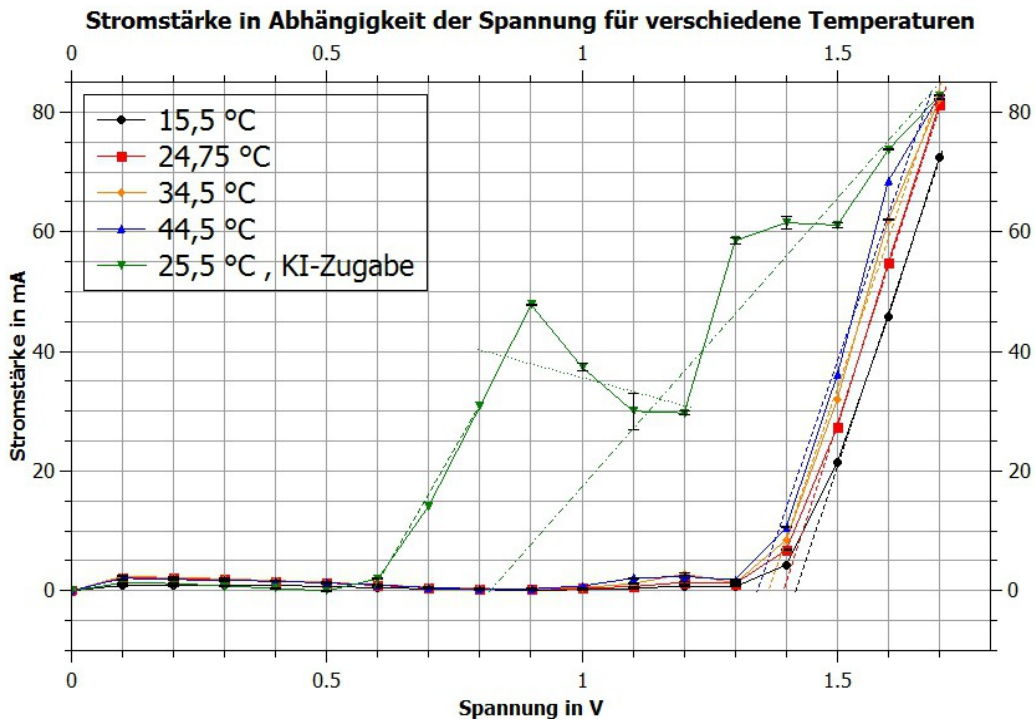


Diagramm 2: Stromstärke in Abhängigkeit der Spannung mit extrapolierten Geraden und Ausgleichsgeraden eingezeichnet.

Für die letzte Kurve, die Iodid enthalten hat, wurde zuerst eine Ausgleichsgerade zwischen den Spannungen $U = 0,8 \text{ V}$ und $U = 1,2 \text{ V}$ eingezeichnet und dann eine Extrapolation mit den Werten von $U = 0,6 \text{ V}$ und $U = 0,8 \text{ V}$ und eine mit den Werten von $U = 1,2 \text{ V}$ und $U = 1,7 \text{ V}$. Folgende Werte wurden dann aus dem Graphen gelesen:

Kurve	Zersetzungsspannung aus der Extrapolation in V
$T = 15,5 \text{ °C}$	1,41759
$T = 24,75 \text{ °C}$	1,39567
$T = 34,5 \text{ °C}$	1,36644
$T = 44,5 \text{ °C}$	1,34208

Tabelle 1: Extrapolierten Zersetzungsspannungen von HCl für die verschiedenen Temperaturen.

KI - Messung bei $T = 25,5 \text{ °C}$	Abgelesener Wert
Extrapolation (0,6 - 0,8 V)	$U = 0,589445 \text{ V}$
Ausgleichsgerade (0,8 - 1,2 V)	$I = 35,40285 \text{ mA}$
Extrapolation (1,2 - 1,7 V)	$U = 0,815968 \text{ V}$

Tabelle 2: Extrapolierten Zersetzungsspannungen und durchschnittliche Stromstärke für Versuch mit Kaliumiodid.

Von den HCl-Kurven wurde die Zersetzungsspannung abgelesen, das heißt, die Geraden wurden zurück bis $I = 0 \text{ mA}$ extrapoliert und die Spannung wurde notiert. Für die Messung mit Kaliumiodidzugabe wurden die Geraden von $U = 0,6$ bis $0,8 \text{ V}$ und $U = 1,2$ bis $1,7 \text{ V}$ zurück auf $I = 0 \text{ mA}$ extrapoliert und die Zersetzungsspannung abgelesen und für die Ausgleichsgerade von $U = 0,8$ bis $1,2 \text{ V}$ wurde die durchschnittliche Stromstärke berechnet mit dem Anfangs- und Endpunkt. Es wurde ein Diagramm erstellt, der die Zersetzungsspannung in Abhängigkeit der Temperatur darstellt:

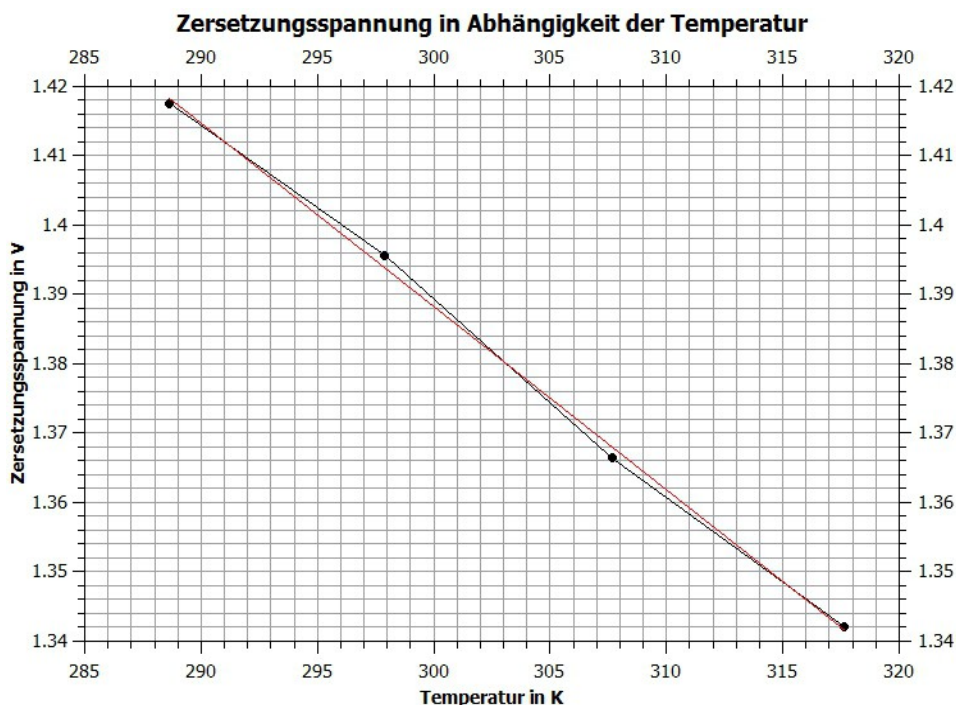


Diagramm 3: Zersetzungsspannung von HCl in Abhängigkeit der Temperatur mit eine eingezeichnete Ausgleichsgerade.

In den Diagramm wurde eine Ausgleichsgerade in rot eingezeichnet. Die Zersetzungsspannungen bei den verschiedenen Temperaturen wurden dann auch mit der Nernst-Gleichung berechnet:

$$(2) \quad E = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{RT}{F} \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{\sqrt{(p(\text{H}_2) \cdot p(\text{Cl}_2))}}$$

$$E = 1,358 \text{ V} - 0 \text{ V} - \frac{8,3144598 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot T}{96485,33289 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \frac{0,81^2 \text{ bar}}{\sqrt{(1,01325^2 \text{ bar}^2)}}$$

$$(4) \quad E = 1,358 \text{ V} - 5,579897 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{1}{\text{K}}\right) \cdot T$$

Temperatur in K	Zersetzungsspannung aus der Nernst-Gleichung in V
288,65	1,34189
297,9	1,34174
307,65	1,34083
317,65	1,34028

Tabelle 3: Berechnete Zersetzungsspannung von HCl in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Zersetzungsspannung von Iod bei T = 298,15 K wurde auch berechnet:

$$(5) \quad E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{RT}{F} \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{I}^-)}{\sqrt{(p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2))}}$$

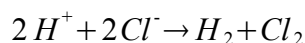
$$E = 0,54 \text{ V} - 0 \text{ V} - \frac{8,3144598 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot T}{96485,33289 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \frac{1^2 \text{ bar}}{\sqrt{(1,01325^2 \text{ bar}^2)}}$$

$$(6) \quad E = 0,54 \text{ V} - 8,504644 \cdot 10^{-5} \cdot 298,15 \text{ V}$$

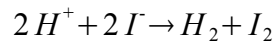
$$E_{z, \text{Iodid}} = 0,51464 \text{ V}$$

Dabei wurde angenommen, dass das Aktivitätskoeffizient für Wasserstoffiodid genau eins beträgt. Mit der Zersetzungsspannung bei 25 °C für HCl und HI wurden die freien Reaktionsenthalpien der Reaktionen berechnet:

$$(7) \quad \Delta G = z \cdot F \cdot E_z$$



$$\Delta G_{\text{Chlor}} = 2 \cdot 96485,33289 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,39567 \text{ V} = 269,32337 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta G_{\text{Iod}} = 2 \cdot 96485,33289 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0,589445 \text{ V} = 113,74559 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Aus der Steigung vom Graphen (3) wurde ΔS berechnet:

$$(8) \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$(9) \quad z \cdot F \cdot E_z = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Unter Annahme, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig sind und abgeleitet nach der Temperatur:

$$(10) \quad \Delta S = -z \cdot F \cdot \left(\frac{dE_z}{dT} \right)$$

$$\Delta S = -1 \cdot 96485,33289 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot (-2,644005) \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{K}} = 255,1077 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Zusammenfassend sind unsere Werte:

$$E_{z, \text{Chlorid}, 25^\circ\text{C}} = 1,39567 \text{ V}$$

$$E_{z, \text{Iodid}} = 0,589445 \text{ V}$$

$$\Delta G_{\text{Chlor}} = 269,32337 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{\text{Iod}} = 113,74559 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S_{\text{Chlor}} = 255,1077 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Die Literaturwerte bzw. berechnete Werte betragen:

$$E_{z, \text{Chlorid}, 25^\circ\text{C}} = 1,34174 \text{ V} \quad (\text{berechnet})$$

$$E_{z, \text{Iodid}} = 0,51464 \text{ V} \quad (\text{berechnet})$$

$$\Delta G_{\text{Chlor}} = 262,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad 1,2$$

$$\Delta G_{\text{Iod}} = 103,18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad 1,2$$

$$\Delta S_{Chlor} = 240,6 \frac{J}{mol \cdot K} \quad 1,2$$

Die Abweichungen unserer Werte zu den Literaturwerte bzw. berechneten Werte wurden wie folgend berechnet:

$$(11) \text{ Abweichung} = \frac{Wert_{exp} - Wert_{Lit}}{Wert_{Lit}}$$

und betragen:

$$\Delta E_{z, \text{Chlorid}, 25 \text{ °C}} = 4,02 \%$$

$$\Delta E_{z, \text{Iodid}} = 14,54 \%$$

$$\Delta(\Delta G_{Chlor}) = 2,60 \%$$

$$\Delta(\Delta G_{Iod}) = 10,24 \%$$

$$\Delta(\Delta S_{Chlor}) = 6,03 \%$$

4. Fehlerbetrachtung

Mögliche Fehlerquellen sind hauptsächlich die Stromstärke und Spannungsmessungen. Das Gerät, was benutzt wurde, die verschiedenen Spannungen einzustellen, hat eigentlich die Stromstärke eingestellt; das heißt, die Spannung konnte nicht genau eingestellt werden. Es gab also Schwankungen in sowohl der Spannung als auch die Stromstärke. Die Stromstärkeschwankungen wurden im Diagramm eingezeichnet und mit einberechnet. Die größeren Abweichungen bei den Iodwerten entstehen, weil wir nur eine Messwertreihe gemacht haben. Diese hatte sehr große Schwankungen, besonders im Bereich $U = 0,8 \text{ V}$ bis $1,2 \text{ V}$. Eine Wiederholung dieses Versuches hätte wahrscheinlich besseren Werten gegeben. Insgesamt sind unsere Werte befriedigend, da sie zum größten Teil nur ungefähr 10% vom Literaturwert abweichen.

5. Verwendete Literatur

1. Dean, John A. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill. 11. Auflage von 1979.
2. Lide, David R. *CRC Handbook*. CRC Press. 84. Auflage von 2003.