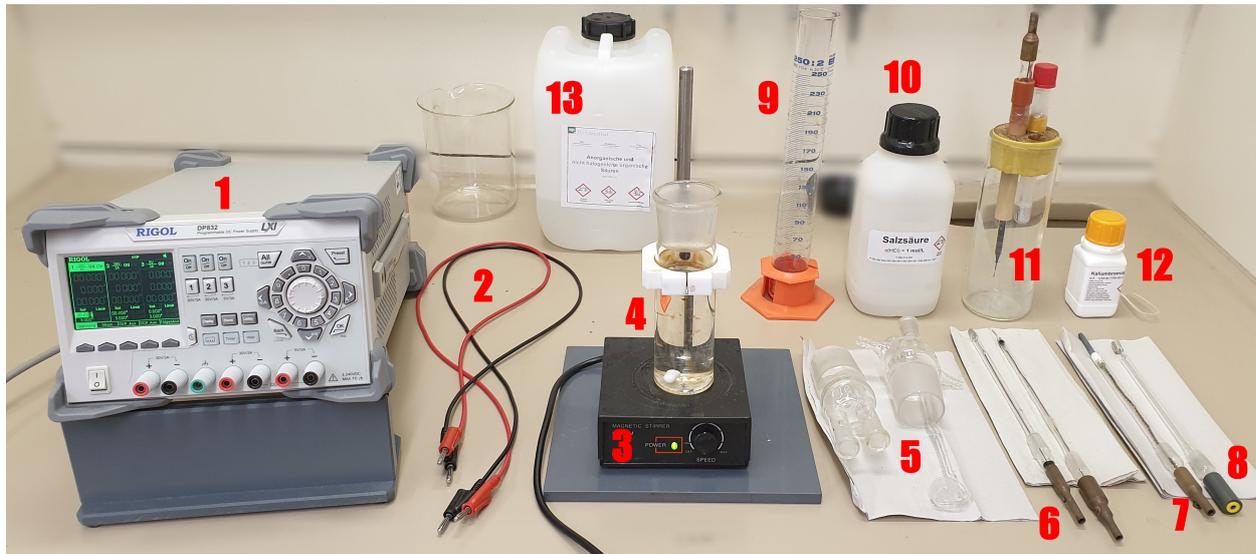


# ZERSETZUNGSSPANNUNG UND ÜBERSPANNUNG



## 1. Versuchsplatz

- 1 – Labornetzgerät
- 2 – Kabel
- 3 – Magnetrührer
- 4 – Glasgefäß
- 5 – Glasaufsätze
- 6 – Platinelektroden
- 7 – Bleielektrode
- 8 – Wasserstoffnormalelektrode (runde Platinblechelektrode)
- 9 – Messzylinder
- 10 – Salzsäure
- 11 – Quecksilberelektrode
- 12 – Kaliumbromid
- 13 – Sammelkanister für Abfälle

## 2. Allgemeines zum Versuch

Bei der Leitung des elektrischen Stromes durch einen Elektrolyten spielen im Allgemeinen zwei Vorgänge eine Rolle:

- a) Die Überführung der Ladungsträger durch den Raum der Elektrolytzelle zu den Elektroden (Ionenwanderung)
- b) Reaktionen an den Elektroden selbst

Die physikalisch relevante Größe für den Vorgang a) ist die **elektrische Leitfähigkeit**. Bei den Reaktionen an den Elektroden spielt die „**Elektrische Polarisation**“ eine wichtige Rolle: Befindet sich eine einfache Elektrode im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer

Elektrolytlösung, so kann für die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ein aus der Gleichgewichts-Thermodynamik berechenbarer Potentialsprung  $(\varphi' - \varphi'')_{rev}$  (Elektrodenpotential) angegeben werden (siehe auch Versuch „**Gleichgewichtszellspannung**“). Es findet im dynamischen Gleichgewicht ein ständiger Ladungsaustausch zwischen den beiden Phasen statt; der Bruttostrom ist jedoch gleich Null. Schickt man durch eine solche Elektrode mit Hilfe einer geeigneten Gegenelektrode einen elektrischen Strom, so nimmt das Elektrodenpotential infolge der Störung des Gleichgewichts durch zusätzliche Reaktionen einen anderen, von der Stromdichte abhängigen Wert  $(\varphi' - \varphi'')^*$  an.

Die Abweichung

$$\Delta\varphi = (\varphi' - \varphi'')^* - (\varphi' - \varphi'')_{rev} \quad (1)$$

vom Gleichgewichtswert nennt man „**Elektrische Polarisation**“; die Elektrode wird „**polarisiert**“.

Die auftretenden Störungen des Gleichgewichts können verschiedene Ursachen haben:

- Es scheiden sich bei Stromfluss durch den Elektrolyten an der Oberfläche der Elektroden Stoffe ab, die die chemische Beschaffenheit der Elektroden nach außen verändern. Hierdurch wird das thermodynamisch bestimmte **Elektrodenpotential** geändert; die Elektrode ist „**chemisch polarisiert**“.
- Bei Stromfluss ändert sich an den Elektrodenoberflächen die Konzentration der Potentialbestimmenden Ionen und damit auch der Potentialsprung. Dieser Vorgang wird „**Konzentrationspolarisation**“ genannt.
- Es wird eine zusätzliche Potentialdifferenz benötigt, damit der Übergang der Potentialbestimmenden Ladungsträger über die Phasengrenze, die so genannte „**Durchtrittsreaktion**“ überhaupt stattfinden kann. Hierdurch wird die „**Durchtrittspolarisation**“ verursacht.
- Abgelagerte Deckschichten oder andere Hemmungen verursachen an der Elektrode einen **Ohmschen Spannungsabfall**, der als „**Widerstandspolarisation**“ bezeichnet wird.

Neben diesen Grundpolarisationsarten lassen sich noch eine Reihe weiterer Hemmungen angeben, die den Ladungsaustausch an den Elektroden beeinflussen und hierdurch eine elektrische Polarisation verursachen.

Die „**Chemische Polarisation**“ steht in direktem Zusammenhang mit dem Begriff der „**Zersetzungsspannung**“. Alle anderen Polarisationsarten verursachen insgesamt die so genannte „**Überspannung**“. Ein Beispiel soll diese Ausführungen erläutern:

Wir betrachten eine mit HCl gefüllte Zelle, in die zwei platinerte, d.h. mit großer, rauer Oberfläche versehene Platinbleche als Elektroden eintauchen. Direkt nach dem Eintauchen, liegt eine symmetrische Situation vor. Es adsorbieren sowohl  $H^+$  als auch  $Cl^-$  Ionen an beide Oberflächen. Durch Elektronen-Transfer stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $H^+(ad)$  und  $H_2(ad)$  sowie zwischen  $Cl^-(ad)$  und  $Cl_2(ad)$  ein. Die adsorbierten Moleküle wiederum desorbieren teilweise.

Beim Anlegen einer kleinen Gleichspannung beobachtet man zunächst einen kleinen Stromstoß. An der Kathode bildet sich Wasserstoffgas, an der Anode Chlorgas. Beide liegen als an den Elektroden adsorbierte oder im Elektrolyten gelöste Gase vor. Entweichen können die Gase nicht, da ihr Partialdruck  $p_i$  kleiner als der Außendruck ist. Im letzteren Falle müssten sich zunächst Gasblasen bilden.<sup>1</sup> Das Gleichgewicht besteht zwischen  $\text{H}_2(aq)$  und  $\text{H}^+(aq)$  bzw. zwischen  $\text{Cl}_2(aq)$  und  $\text{Cl}^-(aq)$ .

Die so entstandene Chlor/Wasserstoff-Kette bildet eine Gleichgewichtszellspannung aus, die gegen die außen angelegte Spannung gerichtet ist und deren Größe sich nach der **Nernst-Gleichung** berechnen lässt

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{f_{\text{H}_2} / p^0} \sqrt{f_{\text{Cl}_2} / p^0}} \quad (3)$$

mit

- $E_{\text{Cl}^-}^0$  = Normalpotential der Pt/ $\text{Cl}_2(g)$ / $\text{Cl}^-(aq)$ -Elektrode
- $E_{\text{H}^+}^0$  = Normalpotential der Pt/ $\text{H}_2(g)$ / $\text{H}^+(aq)$ -Elektrode
- $a_i$  = Aktivität der Spezies  $i$
- $f_i$  = Fugazität des Gases  $i$
- $p^0$  = Bezugsdruck  $p^0 = \text{bar}$
- $z$  = Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Ladungsäquivalente

Im Weiteren wird angenommen, dass sich sowohl Gas als auch Lösung näherungsweise ideal verhalten und somit die Fugazität  $f_i$  durch den Partialdruck des Gases  $p_i$  ersetzt werden kann und die Aktivität  $a_i$  durch die Volumenkonzentration  $[\text{H}^+]$  bzw.  $[\text{Cl}^-]$ , jeweils normiert auf die Einheitskonzentration  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ . Dann gilt:

$$E \approx E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 - \frac{RT}{F} \left( \ln \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{(c^0)^2} - \ln \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}}{p^0} \right) \quad (4)$$

Der Gasdruck auf den Elektroden wird sich so einstellen, dass die entstandene Gegen-Gleichgewichtszellspannung gemäß (4) die außen angelegte Spannung gerade kompensiert. Der trotzdem auftretende kleine „Reststrom“ ist eine Folge davon, dass beständig etwas  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  von den Elektroden in die Lösung abdiffundieren. Man erhält deshalb auch unterhalb der Zersetzungsspannung einen kleinen Strom (linker Ausläufer der Strom-Spannungskurven in Abb. 2).

<sup>1</sup> Nanoskopische Gasblasen mit negativen Krümmungsradien bilden sich bisweilen auf rauen, hydrophoben Elektroden. In diesem Fall ist der Gasdruck aufgrund der Tatsache, dass die Gas/Wasser Grenzfläche zum Wasser hin gekrümmt ist, in der Gasblase kleiner als im Außenraum. Für das chemische Gleichgewicht ist irrelevant ob  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  als Gase oder als gelöste Stoffe vorliegen. Gaselektroden spielen im Bereich der Brennstoffzellen eine große Rolle.

Wenn wir nun die Spannung erhöhen, verschiebt sich das elektrochemische Gleichgewicht in Richtung der gasförmigen Komponenten. Nun kann der Gasdruck (und damit die Gegen-Gleichgewichtszellspannung) an den Elektroden mit wachsender äußerer Spannung nur solange ansteigen, bis der Außendruck erreicht ist. Dann nämlich können sich makroskopische Gasblasen ausbilden, die nach oben entweichen. Die chemische Polarisationsspannung hat nun ihren Maximalwert erreicht. Diese Spannung, bei der eine sichtbare Zersetzung des Elektrolyten stattfindet, wird **Zersetzungsspannung**  $E_z$  genannt.

Wächst die äußere Spannung  $U$  weiter an, so erhalten wir den Stromfluss  $I$ , der dem **Ohmschen Gesetz** gehorcht:

$$I = \frac{U - E_z}{R_i} \quad R_i: \text{ innerer Widerstand der Zelle} \quad (5)$$

Da  $H_2$  und  $Cl_2$  gegenüber platinieren Platin-elektroden bei geringen Stromdichten so gut wie keine Überspannungs-Erscheinungen haben, stimmt die durch Extrapolation auf die Stromdichte „Null“ ermittelte wahre Zersetzungsspannung  $E_z$  mit dem theoretisch berechenbaren Wert (4) gut überein.

Eine identische Situation kann man auch erzeugen, indem die eine Elektrode mit gasförmigen  $H_2$  umspült und die andere mit  $Cl_2$ . Diese Zelle entwickelt eine Gleichgewichtszellspannung von Größe der Zersetzungsspannung.

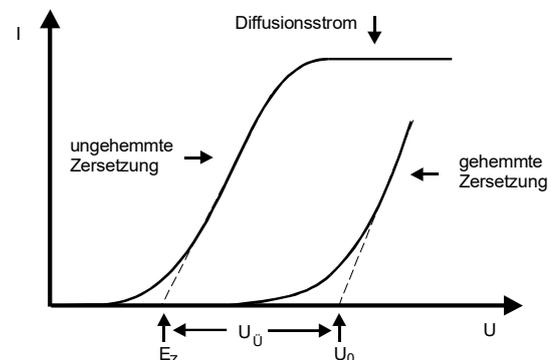


Abb. 2: Strom-Spannungskurve (schematisch)

Wird nun die Pt-Kathode durch eine Elektrode aus einem anderen Metall ersetzt, so erhält man eine Strom-Spannungskurve, deren Zersetzungsspannung  $E_z$  sich von der ursprünglich mit Platinelektroden gemessenen Zersetzungsspannung unterscheidet. Dieser Differenzbetrag ist der Überspannung des Kations (Wasserstoff) gegenüber dem betreffenden Metall zuzuschreiben und es gilt:

$$U_0 - E_z = U_{\overset{\cdot}{U}} : \text{Überspannung} \quad (6)$$

Diese Überspannung lässt sich auch direkt messen, indem man die entsprechende Metallkathode mit einer nicht polarisierbaren Anode zusammenschaltet. Ein Beispiel ist in diesem Fall die mit  $H_2$ -Gas umspülte Pt-Elektrode („Normalwasserstoffelektrode“ NWE). Die Strom-Spannungskurve einer solchen Anordnung zeigt eine Zersetzungsspannung, die gleich der Überspannung des Wasserstoffs am betreffenden Metall ist.

Bei größeren Stromdichten beobachtet man ein Abweichen vom Ohmschen Verhalten. Der Strom steigt nicht mehr linear mit der äußeren Spannung an, sondern er bleibt oberhalb einer maximalen Stromdichte konstant. Dieser Sättigungsstrom wird auch **Diffusionsstrom** genannt. Der Vorgang beruht auf einer Diffusionspolarisation: bei hohen Stromdichten bildet sich an den

Elektroden ein Konzentrationsgradient der potentialbestimmenden Ionen aus. Der Ionen-Transport durch diese einige  $\mu\text{m}$  dicke „Diffusionsschicht“ geschieht im Wesentlichen auf Grund von Diffusion. Dieser Diffusionstransport hat seine Grenzkapazität erreicht, wenn die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen auf der Elektrodenoberfläche auf Null abgesunken ist, d. h. wenn alle die Oberfläche erreichenden Ionen sofort entladen werden. Wenn dieser Zustand erreicht ist, so lässt sich der Konzentrationsgradient nicht weiter vergrößern und ein konstanter Sättigungsstrom bildet sich aus. Die Größe des erreichten Grenzstromes ist der Konzentration der sich abscheidenden Ionen in der Lösung proportional. Ein weiteres Anwachsen des Stromes kann jetzt nur eintreten, wenn die angelegte Spannung die Zersetzungsspannung eines anderen womöglich in der Lösung vorhandenen Elektrolyten oder gar die des Lösungsmittels überschritten wird.

Die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Art und die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Konzentration der Ionen werden in der „**Polarographie**“ zur qualitativen und quantitativen Analyse von gelösten Substanzen ausgenutzt.

### **3. Orientieren Sie sich über**

- Elektrolyte
- Gleichgewichtszellspannung
- Galvanische Elemente
- Elektrodenreaktionen
- Elektrodenpolarisation
- Polarographie
- Spannungsreihe der Elemente

### **4. Literatur**

- |             |  |
|-------------|--|
| Atkins P.W. | „Physikalischen Chemie“, 4. Aufl.<br>Kap. 7.3 Elektrochemie im Gleichgewicht             |
| Wedler G.   | Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Aufl.<br>Kap. 2.8 Elektrochemische Thermodynamik |

## 5. Aufgabe

Bestimmen Sie die Zersetzungsspannung von Salzsäure (**HCl**) und Bromwasserstoffsäure (**HBr**) an Platinelektroden und wiederholen Sie die Messungen mit Salzsäure, nachdem anstelle der Pt-Kathode eine Pb- bzw. Hg-Elektrode als Kathode eingeführt worden ist.

Bestimmen Sie außerdem die Wasserstoff-**Überspannung** der **Blei-** bzw. der **Quecksilber-**elektrode in Salzsäure gegen die **Normalwasserstoffelektrode** als Anode.

## 6. Versuchsdurchführung

Zunächst ist das Elektrolysegefäß mit 140 ml 1 n Salzsäure zu füllen und mit den Elektroden (Platin-Spitze als Anode und „blankes“ Platinblech als Kathode) zu versehen. Dann ist die in Abb. 3 dargestellte Schaltung aufzubauen. Der Rührer ist auf konstante Geschwindigkeit einzustellen.

Zum Aufnehmen der Messwerte erhöht man die Spannungswerte anfangs in 0.2 V Schritten und wartet nach jeder Einstellung, bis sich der Stromstärkewert stabilisiert hat (ca. 5–10 Sekunden). Wenn die Stromstärke deutlich ansteigt, steigert man dann die Spannung jeweils nur noch um 0.05 V (zur genaueren Aufnahme der Kurve). Ebenso verfährt man, nachdem man 1.2 g KBr hinzugefügt hat.

Nach diesen Messreihen ist die Anode durch die platinierete Platinelektrode und die Kathode durch die Blei- bzw. Quecksilberelektrode zu ersetzen. Zuerst ist die Zersetzungsspannung zu ermitteln. Es wird wie oben angegeben verfahren (allerdings ohne Zugabe von KBr). Bei der Überspannungsmessung ist die Anode mit Wasserstoff zu umspülen. Die Spannung wird von Beginn an in 0.05 V Schritten erhöht. Insgesamt sind also **sechs** Messungen durchzuführen.

## 7. Auswertung

Die Messwerte werden in einem Strom/Spannungs-Diagramm dargestellt, die jeweiligen Zersetzungs- bzw. Überspannungen werden durch Extrapolation auf die  $x$ -Achse ermittelt.

Vergleichen Sie die experimentell bestimmten Werte mit den nach Gl. 4 berechneten Erwartungswerten. Gehen Sie bei dieser Berechnung stets von vollständiger Dissoziation der eingesetzten Salze und Säuren aus.

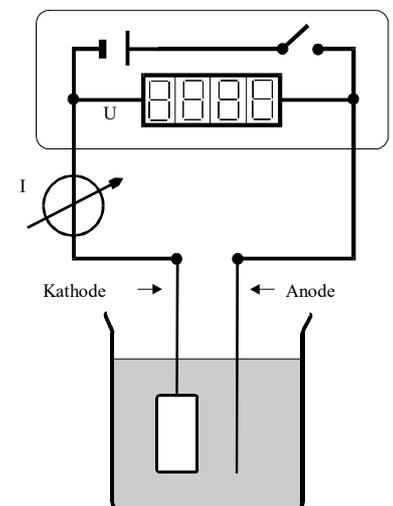


Abb. 3: Schaltung zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven

## 8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

### Salzsäure 1 mol/L:



H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
P234	Nur in Originalverpackung aufbewahren.
P390	Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.

### Kaliumbromid:



H319	Verursacht schwere Augenreizung
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

### Quecksilber:



H330	Lebensgefahr bei Einatmen
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung
P260	Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P304+P340	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen
P405	Unter Verschluss aufbewahren.