

Versuch 5: „Zersetzungsspannung“

1 Darstellung der theoretischen Hintergründe

Wird an die beiden Elektroden einer galvanischen Zelle eine Gleichspannung angelegt, so läuft, sobald die sogenannte Zersetzungsspannung überschritten ist, nicht mehr die ursprüngliche Reaktion, deren EMK messbar ist, ab; vielmehr setzt die Elektrolyse des Elektrolyten ein.

Unterhalb der Zersetzungsspannung reicht die Potentialdifferenz nicht aus, um die Trennung des Elektrolyten zu erreichen; es liegt dann ein Galvanisches Element vor, das eine Gegenspannung aufbaut.

Für Elektrolysen wird eine große Menge von außen zugeführter Energie benötigt. Elektrolysen sind also erzwungene Abläufe, weshalb sich für die Freie Reaktionsenthalpie immer ein positiver Wert ergibt:

$$\Delta G > 0$$

Daher trägt die Formel, die den Zusammenhang zwischen der EMK und ΔG beschreibt, auch kein negatives Vorzeichen mehr, und es ergibt sich:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot U_z,$$

wobei F die Faraday-Konstante ist ($F = 96485,309 \text{ C/mol}$), z die Elektrodenreaktionswertigkeit und U_z die Zersetzungsspannung. Durch Verknüpfung mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta G &= z \cdot F \cdot U_z \\ \Leftrightarrow U_z &= \frac{\Delta G}{z \cdot F} \\ \Leftrightarrow U_z &= \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{z \cdot F}\end{aligned}$$

Auf diese Weise lassen sich also Zersetzungsspannungen aus tabellierten thermodynamischen Daten berechnen.

Zusätzlich zeigt sich in der Gleichung, dass die Zersetzungsspannung temperaturabhängig ist. Mit höherer Reaktionstemperatur erhalten wir eine geringere Zersetzungsspannung.

Wird der gleiche Versuch ausschließlich unter Variation der Temperatur zweimal durchgeführt, kann aus den sich ergebenden Zersetzungsspannungen die Reaktionsentropie bestimmt werden, wenn man die Freie Energie ΔH als temperaturunabhängig und damit als Konstante annimmt:

$$U_{z,1} \cdot z \cdot F = \Delta H - T_1 \cdot \Delta S$$

$$U_{z,2} \cdot z \cdot F = \Delta H - T_2 \cdot \Delta S$$

Gleichsetzen nach Umformen nach ΔH ergibt:

$$(U_{z,1} - U_{z,2}) \cdot z \cdot F = -(T_1 - T_2) \cdot \Delta S$$

und damit für ΔS :

$$\Delta S = - \frac{\Delta U_z}{\Delta T} \cdot z \cdot F$$
 Dabei wird $\frac{\Delta U_z}{\Delta T}$ über die Steigung der Geraden bestimmt, die sich ergibt, wenn man die Zersetzungsspannungen gegen die jeweiligen Temperaturen aufträgt.

Die Zersetzungsspannung ist ebenfalls abhängig von der Konzentration des Elektrolyten. Dies wird ersichtlich aus der Nernst'schen Gleichung ersichtlich:

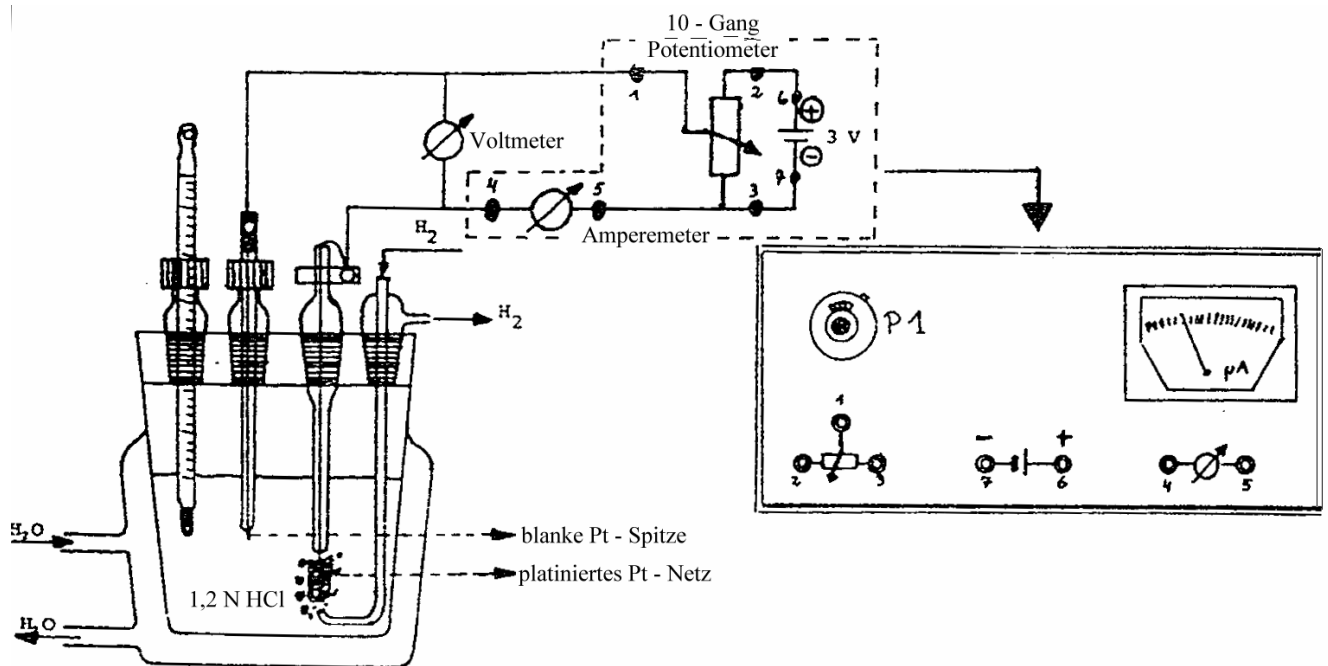
$$U = U_0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Im Praktikum wird die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Temperatur (Versuche 1+2) und von den Konzentration (Versuch 3) untersucht.

2 Praktischer Teil

Vorabbemerkung:

Der Aufbau wurde entsprechend der Skizze im Skript vorgenommen:



Es wurde bei einer Temperatur von 20°C im Labor und einem Druck von 1023 mbar gearbeitet.

2.1 Versuch 1: Zersetzungsspannung von Salzsäure

2.1.1 Geräteliste / Chemiekalien

Kryothermostat, temperierbares Messgefäß, platinierter Pt-Elektrode, Pt-Stift-Elektrode, Thermometer, regelbare Spannungsquelle, Multimeter, Kabel, 50 ml Vollpipette, 400 ml Becherglas; H₂-Gas, HCl (1,2 M)

2.1.2 Durchführung

Nach dem Aufbau der Messapparatur wird das Messgefäß mit 1,2 M HCl-Lösung befüllt und der H₂-Strom so eingestellt, dass die platiniierte Pt-Elektrode vollständig umspült wird. Nach dem Einregeln des Kryothermostaten und dem Erreichen der Temperatur von 5°C wird das Potentiometer langsam aufgedreht, bis man eine Spannung von 1200 mV erreicht hat. Man wartet, bis der Strom wieder auf annähernd 0 µA zurückgegangen ist und beginnt dann die eigentliche Messung, indem man die Spannungswerte jeweils um 10 mV erhöht und nach einer Minute die Stromstärke notiert. Bei einer Stromstärke von 50 µA ist die Messung beendet.

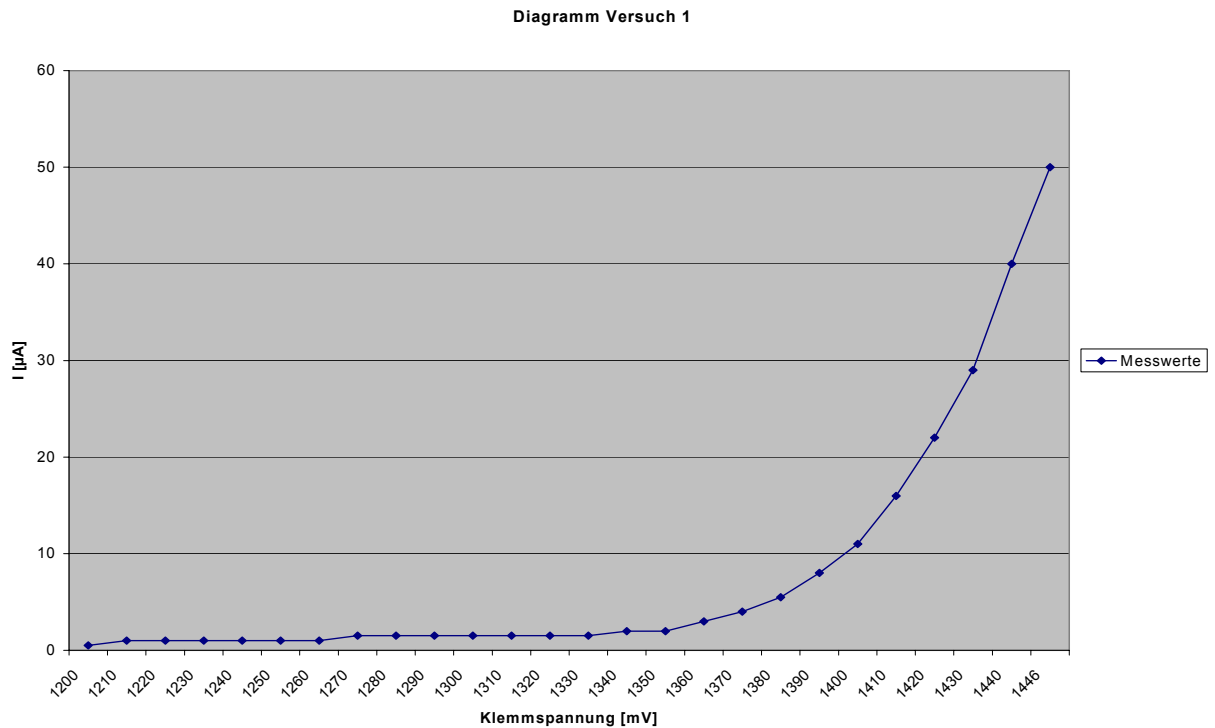
2.1.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

Die Messung liefert die folgenden Messdaten:

Klemmenspannung U_K [mV]	I [µA]
1200	0,5
1210	1,0
1220	1,0
1230	1,0
1240	1,0
1250	1,0
1260	1,0
1270	1,5
1280	1,5
1290	1,5
1300	1,5
1310	1,5
1320	1,5
1330	1,5
1340	2,0
1350	2,0
1360	3,0
1370	4,0
1380	5,5
1390	8,0
1400	11,0
1410	16,0
1420	22,0
1430	29,0
1440	40,0
1446	50,0
1450	>50,0

Die Temperatur bei der Messung betrug konstant 5°C.

Aus diesen Daten ergibt sich, wenn man I gegen die Klemmenspannung U_K aufträgt, das folgende Strom-Spannungs-Diagramm, aus dem durch Extrapolation des linearen Abschnittes des Graphen auf die X-Achse die Zersetzungsspannung U_Z ermittelt werden kann:



Nach Extrapolation des annähernd linearen Abschnittes des Strom-Spannungs-Diagramm (Ausgleichsgerade) ist eine Zersetzungsspannung von 1405 mV ablesbar. Ein Vergleich der aus den thermodynamischen Daten der Reaktion $2 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ resultierenden freien Reaktionsenthalpie ΔG_R mit der aus dem experimentellen Ergebnis errechenbaren liefert folgendes Ergebnis:

$U_{Z, \text{exp.}}$ [mV]	$\Delta G_{R, \text{exp.}}$ [kJ · mol ⁻¹]*	$\Delta G_{R, \text{theor.}}$ [kJ · mol ⁻¹]**	Abweichung
1405	271,1	267,35	1,4 %

*Berechnung der Freien Reaktionsenthalpie der Salzsäurezersetzung aus der experimentell ermittelten Zersetzungsspannung:

- Da durch die Versuchsanordnung Überspannungseffekte weitestgehend verhindert werden, kann die Freie Reaktionsenthalpie der Salzsäurezersetzung bei 5°C annähernd genau nach der grundlegenden thermodynamischen Beziehung $\Delta G_R = z \cdot F \cdot U_Z$ berechnet werden:

$$\Delta G_{R, \text{exp.}}(278,16 \text{ K}) = z \cdot F \cdot U_{Z, \text{exp.}} = 2 \cdot 96485,309 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,405 \text{ V} = 192970,618 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,405 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

$$= 271,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Anmerkung: Die Elektrodenreaktionswertigkeit beträgt $z = 2$, da bei den Elektrodenreaktionen (Bildung von Cl_2 bzw. H_2 aus Cl^- bzw. H^+) jeweils 2 Elektronen ausgetauscht werden.

**Berechnung der Freien Reaktionsenthalpie der Salzsäurezersetzung aus den thermodynamischen Daten der Reaktion $2 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$.

- Da der Versuch bei 5°C durchgeführt wurde, kann die Freie Reaktionsenthalpie nicht direkt nach $\Delta G_{298K}^R = \sum \Delta G_{298K}^B(\text{Prod.}) - \sum \Delta G_{298K}^B(\text{Ed.})$ berechnet werden [die Tabellenwerte beziehen sich auf 25 °C, nicht auf 5 °C]; vielmehr wird hier auf die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zurückgegriffen:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R = (\sum \Delta H_B(\text{Prod.}) - \Delta H_B(\text{Edukte})) - T \cdot (\sum \Delta S(\text{Produkte}) - \Delta S(\text{Edukte}))$$

Durch Einsetzen der Literaturwerte erhält man :

$$\begin{aligned} \Delta G_{R, 278,16K} &= ((2 \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (2 \cdot (-167,16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}))) - 278,16K \cdot ((223,07 + 130,684) - 113) \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot K} \\ &= 334,32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 66,968 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 267,35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

→ Die Abweichung zwischen der aus der experimentell bestimmten Zersetzungsspannung berechneten Freien Reaktionsenthalpie und dem Wert, der sich aus den thermodynamischen Tabellendaten der Reaktion ergibt, beträgt 1,4 %.

2.2 Versuch 2: Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung von Salzsäure

2.2.1 Geräteliste / Chemiekalien

Kryothermostat, temperierbares Messgefäß, platinisierte Pt-Elektrode, Pt-Stift-Elektrode, Thermometer, regelbare Spannungsquelle, Multimeter, Kabel, 50 ml Vollpipette, 400 ml Becherglas; H₂-Gas, HCl (1,2 M)

2.2.2 Durchführung

Dieser Versuch wird genauso wie der Versuch 1 durchgeführt, nur bei anderen Temperaturen: Bei 15°C, bei 25°C und bei 35°C. Genaueres zur Durchführung siehe also 2.1.2.

2.2.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

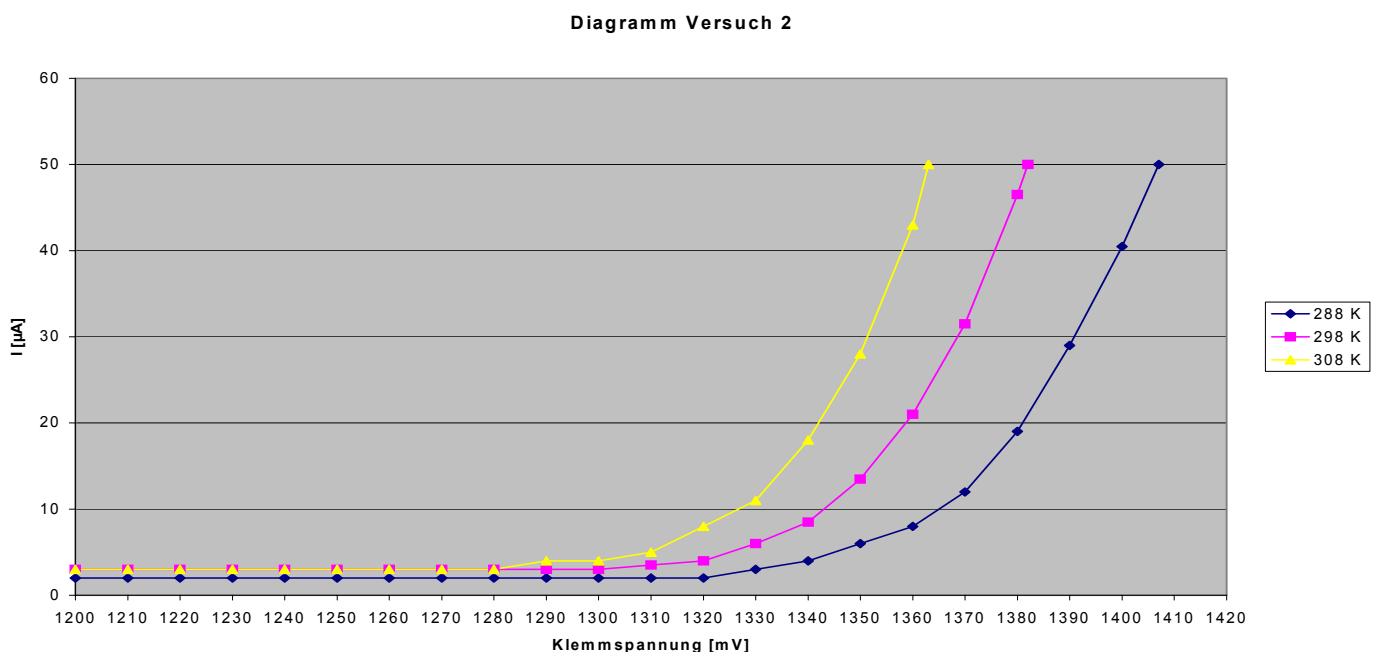
Die Messung liefert die folgenden Messdaten:

Bei 15 °C		Bei 25 °C		Bei 35 °C	
Klemmen- spannung $U_K [mV]$	$I [\mu A]$	Klemmen- spannung $U_K [mV]$	$I [\mu A]$	Klemmen- spannung $U_K [mV]$	$I [\mu A]$
1200	2,0	1200	3,0	1200	3,0
1210	2,0	1210	3,0	1210	3,0
1220	2,0	1220	3,0	1220	3,0
1230	2,0	1230	3,0	1230	3,0
1240	2,0	1240	3,0	1240	3,0
1250	2,0	1250	3,0	1250	3,0
1260	2,0	1260	3,0	1260	3,0
1270	2,0	1270	3,0	1270	3,0

1280	2,0	1280	3,0	1280	3,0
1290	2,0	1290	3,0	1290	4,0
1300	2,0	1300	3,0	1300	4,0
1310	2,0	1310	3,5	1310	5,0
1320	2,0	1320	4,0	1320	8,0
1330	3,0	1330	6,0	1330	11,0
1340	4,0	1340	8,5	1340	18,0
1350	6,0	1350	13,5	1350	28,0
1360	8,0	1360	21,0	1360	43,0
1370	12,0	1370	31,5	1363	50,0
1380	19,0	1380	46,5		
1390	29,0	1382	50,0		
1400	40,5				
1407	50,0				

Die Temperaturen wurden bei den drei Messreihen konstant bei der jeweiligen Temperatur gehalten.

Aus diesen Daten ergibt sich, wenn man I gegen die Klemmenspannung U_K aufträgt, die folgenden drei Strom-Spannungs-Diagramme, aus denen durch Extrapolation des linearen Abschnittes des Graphen auf die X-Achse die Zersetzungsspannung U_Z bei der jeweiligen Temperatur ermittelt werden kann. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die drei Diagramme in ein Koordinatensystem eingetragen:



Nach Extrapolation des annähernd linearen Abschnittes des Strom-Spannungs-Diagramm (Ausgleichsgerade) sind folgende Zersetzungsspannungen bei der jeweiligen Temperatur ablesbar:

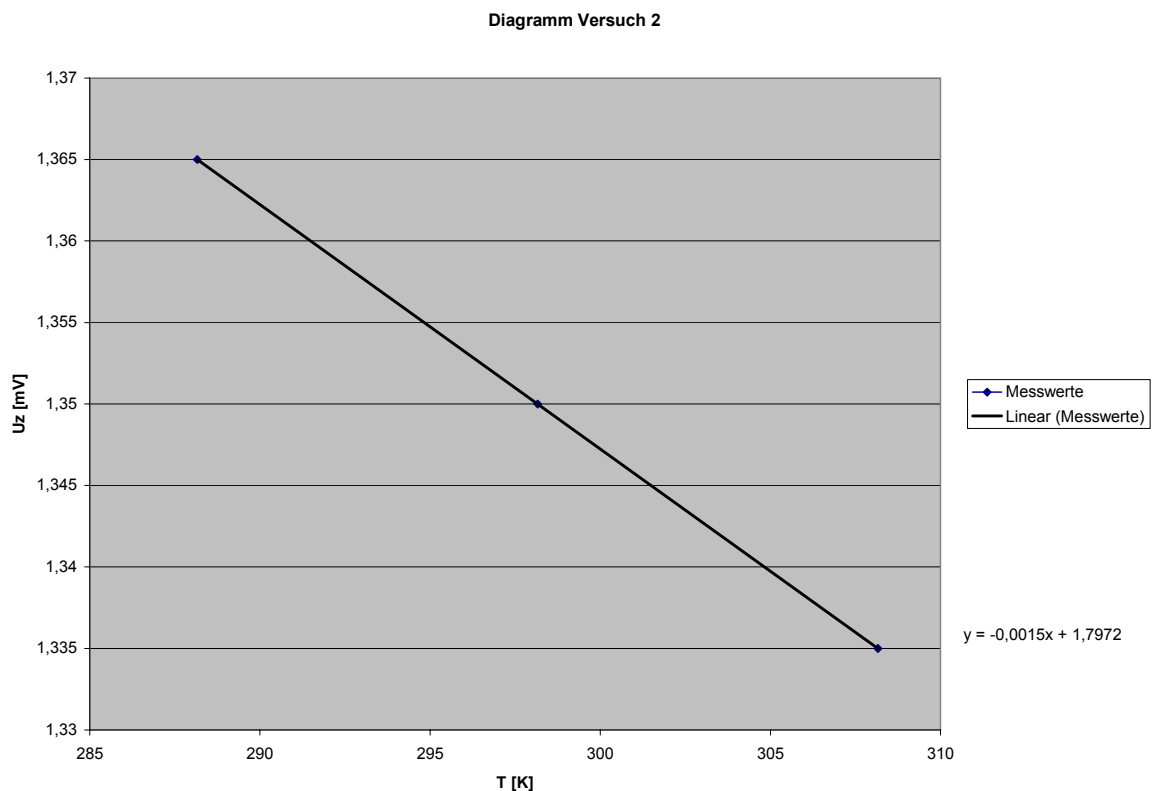
Messung	Zersetzungsspannung $U_{Z, \text{exp.}} [\text{mV}]$
bei 5 °C (Vers. 1)	1405
bei 15 °C	1365
bei 25 °C	1350
bei 35 °C	1335

Laut Skript soll die Auswertung wie folgt vorgenommen werden:

- (A) Aus den Zersetzungsspannungswerten bei verschiedenen Temperaturen wird die Reaktionsentropie über dU_Z / dT berechnet.
 (B) Berechnung der Zersetzungsspannungen aus tabellierten Werten und Vergleich mit den experimentell bestimmten Zersetzungsspannungen.

(A) Berechnung der Reaktionsentropie über dU_Z / dT

Um dU_Z / dT zu ermitteln, werden die experimentell bestimmten Zersetzungsspannungen gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung des Graphen lässt sich dann die Reaktionsentropie berechnen:



Anmerkung: Der Messwert aus Versuch 1 wurde bei der Erstellung der Regressionsgerade nicht berücksichtigt, da er offensichtlich in den geringen Dimensionen einen „Ausreißer“ darstellt und somit zu einer starken „Verfälschung“ der Ausgleichsgeraden führt.

Aus der Steigung der linearen Regressionsgrade lässt sich die Reaktionsentropie berechnen:

- $y = -0,0022 x + 1,7972 \rightarrow$ Steigung $m = -0,0015 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} = -0,0022 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- Aus der Gleichsetzung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$ und der Beziehung $\Delta G_R = z \cdot F \cdot U_Z$ und anschließender Umstellung ergibt sich, dass $\frac{\Delta U_Z}{\Delta T} = -\frac{\Delta S}{z \cdot F} = m$ (dabei wird ΔH in dem Temperaturintervall als temperaturunabhängig betrachtet).
- $\Rightarrow \Delta S$ berechnet sich also nach: $\Delta S = -m \cdot z \cdot F = 0,0015 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2.96485,309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 289,5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

Ein Vergleich mit der aus tabellierten Entropiewerten berechneten Reaktionsentropie ergibt folgendes Ergebnis:

$$\Delta S_R = \sum \Delta S(\text{Prod.}) - \sum \Delta S(\text{Ed.}) = ((223,07 + 130,684 - 113) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}) = 240,754 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

(B) Berechnung der Zersetzungsspannung aus tabellierten Entropiewerten:

Aus der Gleichsetzung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$ und der Beziehung $\Delta G_R = z \cdot F \cdot U_Z$ und anschließender Umstellung nach U_Z ergibt sich die Formel:

$$U_Z = \frac{\Delta H_R - T \cdot \Delta S_R}{z \cdot F}$$

Nach Einsetzen der entsprechenden thermodynamischen Daten für die Reaktion $2\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ergeben sich die folgenden „thermodynamischen“ Zersetzungsspannungen, die mit den experimentell bestimmten Werten verglichen werden:

Temperatur T [K]	$U_{Z, \text{exp.}}$ [mV]	$U_{Z, \text{theor.}}$ [mV] *	Abweichung
278,16	1405	1385	1,4 %
288,16	1365	1373	0,6 %
298,16	1350	1360	0,7 %
308,16	1335	1348	1,0 %

*Beispielrechnung für die „thermodynamische“ Zersetzungsspannung bei 288,16 K:

$$\begin{aligned} U_{Z, 288,16\text{K}} &= \frac{\Delta H_R - T \cdot \Delta S_R}{z \cdot F} = \frac{(\sum \Delta H_B(\text{Prod.}) - \Delta H_B(\text{Edukte})) - T \cdot (\sum \Delta S(\text{Produkte}) - \Delta S(\text{Edukte}))}{z \cdot F} \\ &= \frac{((0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (2 \cdot (-167,16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}))) - 288,16\text{K} \cdot ((223,07 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 130,684 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}) - (113 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}))}{2 \cdot 96485,309 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \\ &= 0,00137297 \frac{\text{kJ} \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{C}} \approx 1,373 \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1,373\text{V} \end{aligned}$$

Die anderen Werte für 5°C, 25°C und 25°C wurden analog berechnet.

2.3 Versuch 3: Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung von HI und HBr

2.3.1 Geräteliste / Chemiekalien

Kryothermostat, temperierbares Messgefäß, platinerte Pt-Elektrode, Pt-Stift-Elektrode, Thermometer, regelbare Spannungsquelle, Multimeter, Kabel, 50 ml Vollpipette, 400 ml Becherglas; H₂-Gas, KI und KBr, destilliertes Wasser; 1,2 M HCl

2.3.2 Durchführung

Vom Prinzip her wird die Bestimmung der Zersetzungsspannungen analog zum Versuch 1 durchgeführt; für HBr beginnt die Messung nun bei 800 mV, für HI bei 400 mV. Die jeweiligen Konzentrationen für HBr und HI werden durch Zugabe bestimmter Mengen von KBr und KI zu je 50 ml HCl (1,2 M) eingestellt.

2.3.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

a) Auswertung für 0,1 M bzw. 1 M HBr:

Die Messung liefert die folgenden Messdaten:

Messung 0,1 M HBr bei 25 °C

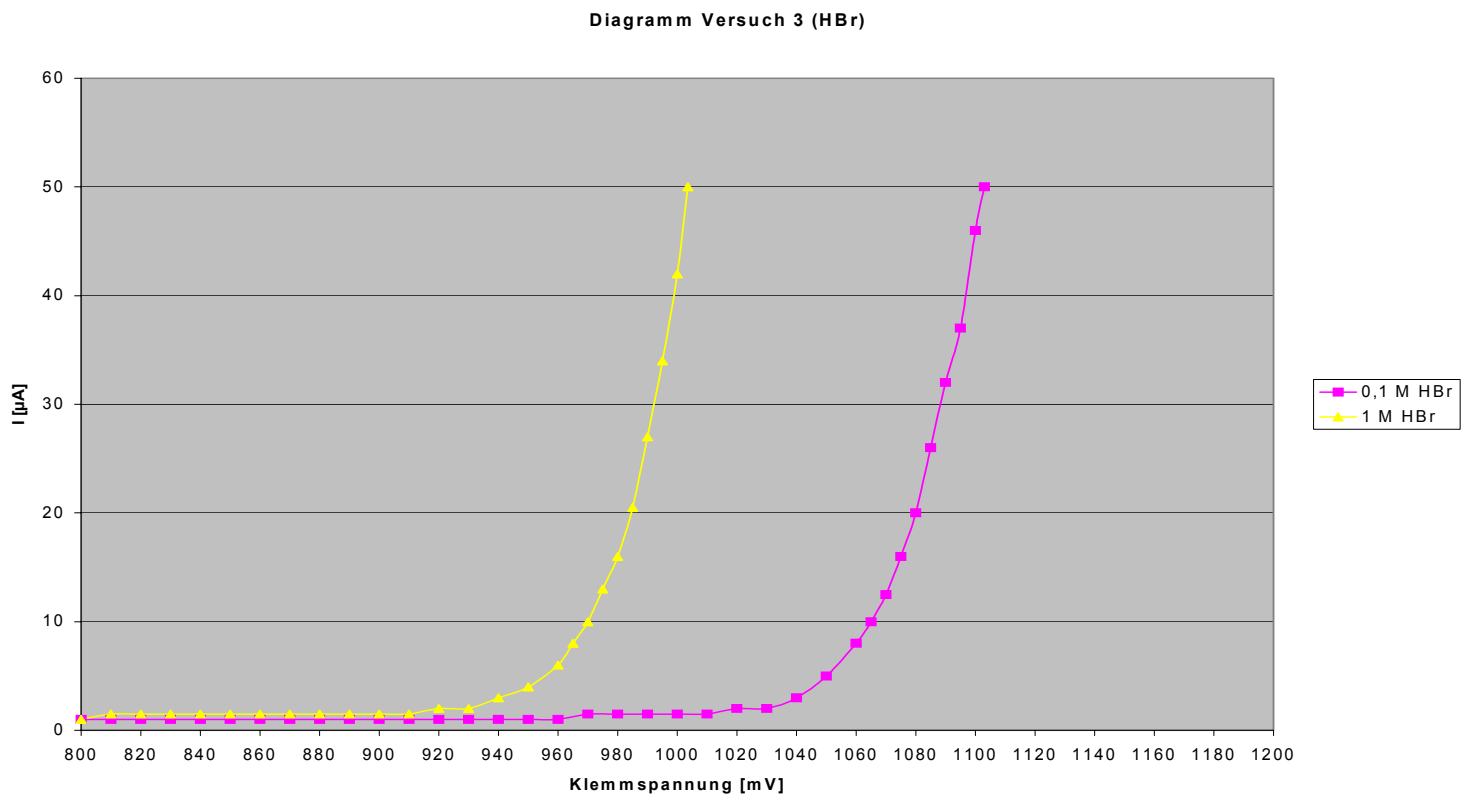
Messung 1 M HBr bei 25 °C

<i>Klemmenspannung U_K [mV]</i>	<i>I [μA]</i>	<i>Klemmenspannung U_K [mV]</i>	<i>I [μA]</i>
800	1,0	800	1,0
810	1,0	810	1,5
820	1,0	820	1,5
830	1,0	830	1,5
840	1,0	840	1,5
850	1,0	850	1,5
860	1,0	860	1,5
870	1,0	870	1,5
880	1,0	880	1,5
890	1,0	890	1,5
900	1,0	900	1,5
910	1,0	910	1,5
920	1,0	920	2,0
930	1,0	930	2,0
940	1,0	940	3,0
950	1,0	950	4,0
960	1,0	960	6,0
970	1,5	965	8,0
980	1,5	970	10,0
990	1,5	975	13,0
1000	1,5	980	16,0
1010	1,5	985	20,5
1020	2,0	990	27,0
1030	2,0	995	34,0
1040	3,0	1000	42,0
1050	5,0	1003,5	50,0
1060	8,0		

1065	10,0		
1070	12,5		
1075	16,0		
1080	20,0		
1085	26,0		
1090	32,0		
1095	37,0		
1100	46,0		
1103	50,0		

Die Temperatur wurden bei den Messreihen konstant bei 25°C gehalten.

Aus diesen Daten ergibt sich, wenn man I gegen die Klemmenspannung U_K aufträgt, die folgenden beiden Strom-Spannungs-Diagramme, aus denen durch Extrapolation des linearen Abschnittes des Graphen auf die X-Achse die Zersetzungsspannung U_Z bei der jeweiligen Konzentration ermittelt werden kann. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die beiden Diagramme in ein Koordinatensystem eingetragen:



Nach Extrapolation des annähernd linearen Abschnittes des Strom-Spannungs-Diagramm (Ausgleichsgerade) auf die x-Achse sind die folgenden Zersetzungsspannungen bei der jeweiligen Konzentration ablesbar:

Messung	Zersetzungsspannung $U_{Z, exp.} [mV]$
0,1 M HBr	1068
1 M HBr	972

Zur Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannungen wird die Nernst'sche Gleichung hinzugezogen. Da an der Kathode aus einer sauren Lösung der Aktivität 1 Wasserstoff freigesetzt wird und die Kathode mit Wasserstoff ($p = 1013 \text{ mbar}$) umspült wird, stellt diese Kathode die Normalwasserstoffelektrode dar, deren Potential per Definition $0V$ beträgt. Daher wird die Zersetzungsspannung U_Z lediglich durch das Potential der Anode (Bromentwicklung bestimmt). Daraus folgt:

$$U_Z = E_0(Br_2 / 2Br^-) + \frac{0,059}{z} \cdot \lg a$$

Dabei berechnet sich die Aktivität a nach $a = f \cdot c$; der Aktivitätskoeffizient wiederum berechnet sich nach dem Debye-Hückel-Gesetz für $I > 0,01$:

$$\lg f = -\frac{0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot 0,328 \cdot \sqrt{I}}, \text{ wobei } z \text{ die Ladung des jeweiligen Ions ist, } k \text{ ein tabellierter Pa-}$$

rameter nach Kielland, und I die Ionenstärke der Lösung, die sich nach $I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$ berechnet.

Damit ergeben sich für die theoretischen Zersetzungsspannungen:

(1) 0,1 M HBr

Berechnung der Ionenstärke:

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

Daraus Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Br^- Ionen in einer Lösung der Stärke $I=1,3$

$$\bullet \quad \lg f = -\frac{0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot 0,328 \cdot \sqrt{I}} = -\frac{0,5091 \cdot 1 \cdot \sqrt{1,3}}{1 + 3 \cdot 0,328 \cdot \sqrt{1,3}} \Leftrightarrow f = 0,533$$

Anwendung der Nernst'schen Gleichung zur Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannung:

$$\bullet \quad U_Z = E_0(Br_2 / 2Br^-) - \frac{0,059}{z} \cdot \lg a = 1,09V - 0,059V \cdot \lg(0,533 \cdot 0,1) \approx 1,16V$$

(2) 1 M HBr

Berechnung der Ionenstärke:

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

Daraus Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Br^- Ionen in einer Lösung der Stärke $I=2,2$

$$\bullet \quad \lg f = -\frac{0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot 0,328 \cdot \sqrt{I}} = -\frac{0,5091 \cdot 1 \cdot \sqrt{2,2}}{1 + 3 \cdot 0,328 \cdot \sqrt{2,2}} \Leftrightarrow f = 0,49$$

Anwendung der Nernst'schen Gleichung zur Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannung:

$$\bullet \quad U_Z = E_0(Br_2 / 2Br^-) - \frac{0,059}{z} \cdot \lg a = 1,09V - 0,059V \cdot \lg(0,49 \cdot 1) \approx 1,11V$$

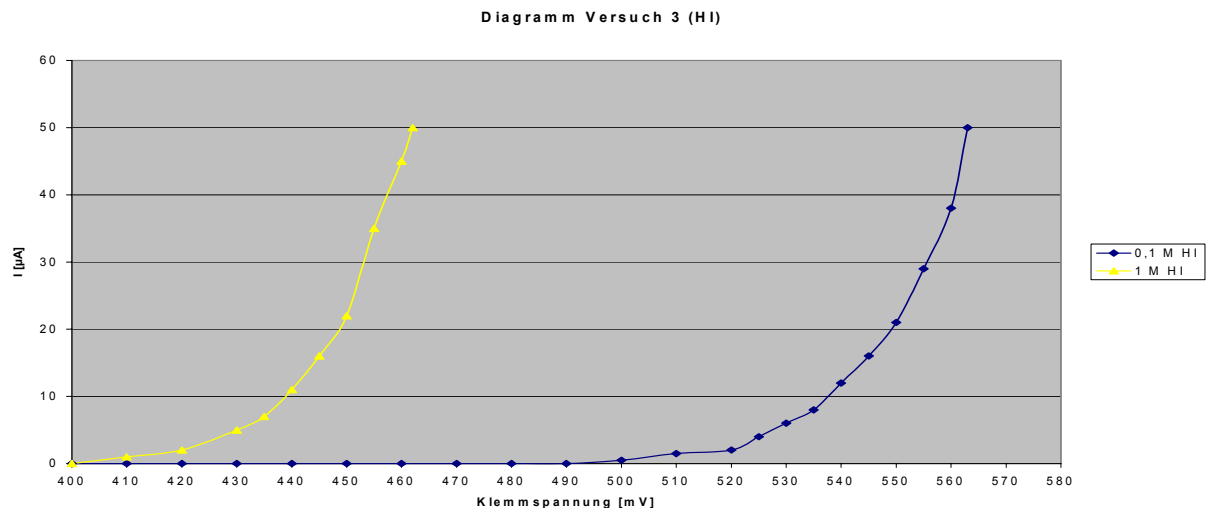
b) Auswertung für 0,1 M HI bzw. 1 M HI

Die Messung liefert folgende Messdaten:

Klemmenspannung U_K [mV]	I [μA]	Klemmenspannung U_K [mV]	I [μA]
400	0	400	0
410	0	410	1
420	0	420	2
430	0	430	5
440	0	435	7
450	0	440	11
460	0	445	16
470	0	450	22
480	0	455	35
490	0	460	45
500	0,5	462	50
510	1,5		
520	2		
525	4		
530	6		
535	8		
540	12		
545	16		
550	21		
555	29		
560	38		
563	50		

Die Temperatur wurden bei den beiden Messreihen konstant bei 25°C gehalten.

Aus diesen Daten ergibt sich, wenn man I gegen die Klemmenspannung U_K aufträgt, die folgenden beiden Strom-Spannungs-Diagramme, aus denen durch Extrapolation des linearen Abschnittes des Graphen auf die X-Achse die Zersetzungsspannung U_Z bei der jeweiligen Konzentration ermittelt werden kann. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die beiden Diagramme in ein Koordinatensystem eingetragen:



Nach Extrapolation des annähernd linearen Abschnittes des Strom-Spannungs-Diagramm (Ausgleichsgerade) auf die x-Achse sind die folgenden Zersetzungsspannungen bei der jeweiligen Konzentration ablesbar:

Messung	Zersetzungsspannung $U_{Z, exp.} [mV]$
0,1 M HI	550
1 M HI	440

Die Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannungen erfolgt auf dieselbe Weise wie für HBr. Daher ergibt sich:

(1) 0,1 M HI

Berechnung der Ionenstärke:

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

Daraus Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Iodid-Ionen in einer Lösung der Stärke $I=1,3$

- $$\log f = -\frac{0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot 0,328 \cdot \sqrt{I}} = -\frac{0,5091 \cdot 1 \cdot \sqrt{1,3}}{1 + 3 \cdot 0,328 \cdot \sqrt{1,3}} \Leftrightarrow f = 0,533$$

Anwendung der Nernst'schen Gleichung zur Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannung:

- $$U_Z = E_0(I_2 / 2I^-) - \frac{0,059}{z} \cdot \lg a = 0,54V - 0,059V \cdot \lg(0,533 \cdot 0,1) \approx 0,615V$$

(2) 1 M HI

Berechnung der Ionenstärke:

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

Daraus Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Iodid-Ionen in einer Lösung der Stärke $I=2,2$

- $$\log f = -\frac{0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot 0,328 \cdot \sqrt{I}} = -\frac{0,5091 \cdot 1 \cdot \sqrt{2,2}}{1 + 3 \cdot 0,328 \cdot \sqrt{2,2}} \Leftrightarrow f = 0,49$$

Anwendung der Nernst'schen Gleichung zur Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannung:

- $$U_Z = E_0(I_2 / 2I^-) - \frac{0,059}{z} \cdot \lg a = 0,54V - 0,059V \cdot \lg(0,49 \cdot 1) \approx 0,558V$$

Abschließende Übersicht: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Zersetzungsspannungen für Versuch 3:

Messung	Zersetzungsspannung $U_{Z, \text{exp.}} [\text{mV}]$	Zersetzungsspannung $U_{Z, \text{theor.}} [\text{mV}]$
0,1 M HI	550	615
1 M HI	440	533
0,1 M HBr	1068	1160
1 M HBr	972	1110

3. Fehlerbetrachtung

Insgesamt traten bei der Durchführung dieses Versuches keine groben Fehler auf, was man u.a. daran erkennt, dass alle experimentell bestimmte Größen in derselben Dimension liegen wie die theoretisch berechneten Werte.

Ein paar Fehlerquellen sind aber dennoch zu erwähnen:

Erstmal treten Stromschwankungen auf, wenn an einem Meßgerät die Meßbereichseinstellung geändert wird. Desweiteren wird die NHE nicht unbedingt gleichmäßig mit Wasserstoff umspült, was ebenfalls zu Stromschwankungen am Multimeter führt; auch ist nicht gewährleistet, dass der Druck des H_2 -Gases exakt dem Normdruck entspricht.

Mit Sicherheit sind die Konzentrationen der Lösungen nicht exakt eingestellt. Bei der Herstellung der 0,1N bzw. 1N Lösungen von HBr und HI treten leicht Fehler beim Abwiegen der genauen Mengen auf.

Hinzu kommt, dass die Temperatur nie vollkommen konstant zu halten ist, was die Versuchsmessungen beeinträchtigt, da die zu messenden Größen temperaturabhängig sind.

Literaturangabe

- “Handbook Of Chemistry And Physics”, CRC, 1998-1999, 79. Auflage
- Peter W. Atkins: “Physikalische Chemie”, VCH, Zweite Auflage, 1996