

Zersetzungsspannung des Wassers

Theoretische Grundlagen.– Unter der Zersetzungsspannung des Wassers verstehen wir anschaulich diejenige Spannung, die an zwei in das Wasser eintauchende Elektroden mindestens angelegt werden muss, so dass an den Elektroden eine Gasentwicklung stattfindet.

Damit sich Gasblasen bilden können, muss der Partialdruck des sich bildenden Gases (Wasserstoff oder Sauerstoff) mindestens gleich dem Umgebungsdruck (1 Atmosphäre) sein.

Merkliche Zersetzung wird nur in durch Elektrolytbeigabe leitfähig gemachtem Wasser beobachtet. Als Elektrolyten kommen u.a. Schwefelsäure (H_2SO_4) und Natriumhydroxid (NaOH) in Frage.

In einer wässrigen Lösung von H_2SO_4 liegen die Ionen H^+ und SO_4^{2-} vor (wir verzichten hier auf die Schreibweise H_3O^+). Legt man an zwei Elektroden, die in die Lösung eintauchen, eine genügend hohe Spannung an, so beobachtet man eine Gasentwicklung, die dem folgenden Redoxprozess zugeordnet wird:

Elektrodenprozesse bei der Wasserelektrolyse	
Elektrode	Prozess
Kathode (-)	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2.$
Anode (+)	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2.$

Die thermodynamischen Einzelpotentiale betragen:

$$\text{Wasserstoff-Elektrode: } \epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}^+)^2}{p(\text{H}_2)}.$$

$$\text{Sauerstoff-Elektrode: } \epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\sqrt{p(\text{O}_2)} \cdot a(\text{H}^+)^2 \right)$$

Legt man an die Elektroden eine kleine Spannung U an, dann bildet sich an der Kathode eine kleine Menge Wasserstoff und an der Anode eine kleine Menge Sauerstoff. Dadurch entsteht eine EMK, die der äußeren (Zwangs-)Spannung U entgegengesetzt ist, so dass *kein* Strom fließt, weil stets $\text{EMK} + U = 0$ und damit $I = 0$ ist. Die EMK kann aber nur so lange anwachsen, bis die Gasdrücke atmosphärischen Druck erreicht haben. Bei weiterer Vergrößerung von U muss die EMK konstant bleiben, weil sich das Gas nunmehr abscheidet.

Um Wasser elektrolytisch zu zersetzen, muss mindestens die Differenz der Einzelpotentiale aufgewendet werden. Dies entspricht dem thermodynamischen Grenzwert bei verschwindender Stromstärke.

Aufgabe zur Vorbereitung: Bestimmen Sie den thermodynamischen Wert der Zerset-

zungsspannung VOR dem Praktikumstermin und erklären Sie, ob dieser Wert vom pH abhängt!

Die tatsächlich aufzubringende Spannung ist höher, u.a. aus folgenden Gründen:

1. Bei Stromfluss macht sich der Ohmsche Widerstand der Lösung bemerkbar. Der Spannungsabfall an diesem Widerstand muss zusätzlich aufgewendet werden. Er ist vom Stromfluss abhängig (Ohmsches Gesetz).
2. Durch die elektrolytische Reaktion werden die Elektrodenoberflächen verändert (polarisiert). Es baut sich eine Gegenspannung auf, die kompensiert werden muss.
3. Bei hohen Spannungen nähert sich der Stromfluss einer Asymptoten, da der Stofftransport an die Elektroden den Stromfluss begrenzt.

Eine typische Stromspannungskurve weist im Bereich einsetzender Stromstärke einen *gekrümmten* Verlauf auf, der bald in eine *Gerade* übergeht. Die *Extrapolation dieser Geraden* auf *verschwindende Stromstärke* liefert die Zersetzungsspannung.

Versuchsaufbau.– Der Versuchsaufbau ist in der Abb. 1 dargestellt. In einem temperierbaren Gefäß mit Rührer befindet sich die Elektrolytlösung, in welche die Elektroden eintauchen. Eine variable Spannungsquelle wird an die Elektroden angelegt. Zwei Multimeter werden zur gleichzeitigen Messung von Strom und Spannung verwendet.

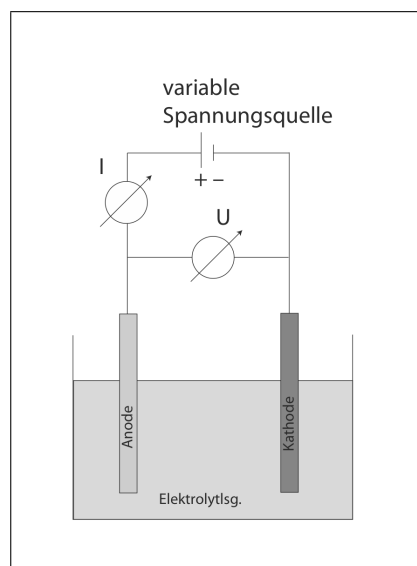


Abbildung 1: Messaufbau zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von Wasser.

Aufgaben im Praktikum.–

1. Messen Sie die Stromspannungskurve einer 0,1-molaren Schwefelsäurelösung mit Hilfe der folgenden Elektroden:
 - a) Platin-Elektroden (PtE) als Anode und als Kathode;
 - b) PtE als Anode, Kohleelektrode (KE) als Kathode;
 - c) KE als Anode, PtE als Kathode;
 - d) KE als Anode und als Kathode.

Beginnen Sie jede Messung jeweils im Bereich hoher Spannungen (mindestens 15 V, besser noch mehr) und warten Sie zunächst einige Minuten, bis sich ein annähernd konstanter Stromfluss eingestellt hat.

Das Multimeter hat *mehrere Strommessbereiche*. Einer dieser Bereiche ist ein Hochstrombereich bis 10 A. Messen Sie den Stromfluss zunächst im 10-A-Bereich des Multimeters; achten Sie darauf, dass Sie die Kabel entsprechend stecken. Grund: wenn der Strom deutlich höher als der gewählte Messbereich ist, brennt die Sicherung des Multimeters durch. Messen Sie erst in einem empfindlicheren Bereich, wenn Sie seine Obergrenze sicher unterschritten haben.

Wegen der stets wechselnden Blasenzahl an den Elektroden wird die Stromstärke nie ganz konstant sein. Aus der Schwankung der Stromstärke ergibt sich der experimentelle Messfehler dieser Größe (nicht aus der Genauigkeit des Amperemeters!). Nutzen Sie nach Möglichkeit zur Messung des Stroms ein analoges Amperemeter mit einer Zeigernadel.

Erniedrigen Sie die Spannung in etwa 1-V-Schritten. Erhöhen Sie die Zahl der Messpunkte im Bereich unterhalb 5 V auf ca. 500 mV. Unterhalb 3 V sollten Sie möglichst alle ca. 200 mV messen, um die Krümmung der Kurve in diesem Bereich zu erfassen. Notieren Sie jeweils die Stromstärke zusammen mit der Spannung.

Versuchen Sie, die entsprechenden Kurven *in situ* am Rechner oder auf Papier darzustellen.

2. Verbinden Sie einen Hoffmannschen Wasserzersetzungsgenerator, der mit 0,1-M Schwefelsäure gefüllt ist, mit einer Gleichspannungsquelle und stellen Sie eine Spannung ein, so dass eine deutliche Gasentwicklung eintritt. Elektrolysieren Sie das schwefelsaure Wasser solange, bis sich 20 ml Wasserstoff gebildet haben. Notieren Sie die hierzu notwendige Zeit, die angelegte Spannung sowie den Stromfluss während der Elektrolyse.

Aufgaben zur Auswertung.–

1. Bestimmen Sie durch Extrapolation die Zersetzungsspannung von Wasser unter den oben genannten Bedingungen.
2. Berechnen Sie für alle Elektrodenkombinationen jeweils die Überspannung. Nutzen Sie hierzu die thermodynamische Zersetzungsspannung des Wassers.
3. Bestimmen Sie den Ohmschen Widerstand des Elektrolyten aus der Stromspannungskurve.
4. Bestimmen Sie die elektrische Energie, die Sie bei der Bildung von 20 ml H₂ verbraucht haben.
5. Berechnen Sie die Enthalpie ΔH und die Freie Enthalpie ΔG , die zur Bildung von 20 ml Wasserstoff aus flüssigem Wasser bei 293 K und Standarddruck notwendig sind.
6. Berechnen Sie den Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse (a) unter Nutzung von ΔH , (b) unter Verwendung von ΔG .
7. Kann man auch wässrige NaCl- und HCl-Lösungen zur Elektrolyse von Wasser verwenden?

Literatur.– Brdička, R. „Grundlagen der Physikalischen Chemie“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969. – Kapitel 8.7 gibt einen gut verständlichen Überblick über Fragen der Elektrolyse und der damit verbundenen Überspannung.