

Versuch E13 - Elektrolyse und Faraday-Konstante		
Name:	Mitarbeiter:	
Gruppennummer:	lfd. Nummer:	Datum:

1. Aufgabenstellung

1.1. Versuchsziel

Bestimmung der Faradayschen Konstanten mit einem Elektrolyse-Experiment.

Verschaffen Sie sich Kenntnisse zu folgenden Schwerpunkten des Versuches:

- Dissoziation, Elektrolyse
- Faradaysche Gesetze
- Zustandsgleichung idealer Gase

1.2. Messungen

- 1.2.1. Messen Sie bei einer konstanten Stromstärke von $I = 70\text{mA}$ die im Zersetzungsapparat aufgefangenen Gasmengen des abgeschiedenen Wasserstoffs H_2 und Sauerstoffs O_2 in Abhängigkeit von der Zeit. Starten Sie die Uhr beim Einschalten des Netzgerätes. Beginnen Sie mit der Ablesung des Wasserstoffvolumens V_{H_2} und der zugehörigen Zeit jedoch erst bei einer Füllstandsanzeige von 10ml (nach ca. 20 Minuten) und registrieren Sie Volumen und Zeit weiter bei 14, 18, 22, 26 und 30ml. Parallel hierzu ist das Volumen des abgeschiedenen Sauerstoffs abzulesen.
- 1.2.2. Bestimmen Sie zu den entsprechenden Zeitpunkten die Höhe $h = h_1 + h_2$ der Flüssigkeitssäule im Steigrohr gemäß Abb. 3. Messen Sie den aktuell herrschenden Luftdruck p_L (Barometer im Praktikumsraum) und registrieren Sie den Wert für das Anfangsvolumen V_A im Wasserstoffauffangrohr (s. Beschriftung auf dem Rohr).
- 1.2.3. Da sich die vom Thermometer angezeigte Temperatur (in °C) nur wenig ändert, genügt es, mit einem Durchschnittswert zu rechnen. Notieren Sie daher den Wert, der sich zur Hälfte des Experimentes bei einem Füllstand von ca. 20ml eingestellt hat, und berechnen Sie daraus die entsprechende absolute Temperatur T_D .

1.3. Auswertungen

- 1.3.1. Tragen Sie die unter 1.2. gemessenen Volumenwerte V_{H_2} und V_{O_2} über der Zeit t grafisch auf und bestimmen Sie die Änderungen beider Volumina, die in den letzten 20 Minuten des Experimentes resultieren. Diskutieren Sie das Ergebnis.
- 1.3.2. Berechnen Sie mittels Gl. (10) und (11) die Faraday-Konstante nach der Methode der linearen Regression.
- 1.3.3. Schätzen Sie die Messunsicherheiten für die Strom- und Temperaturmessung ab und berechnen Sie nach Gl. (13) den relativen und absoluten Messfehler der Faraday-Konstanten.

1.4. Zusatzaufgabe

Welche Ladungsmenge ist nötig, um 1g NaCl zu zersetzen?

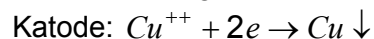
2. Grundlagen

2.1. Elektrolyse

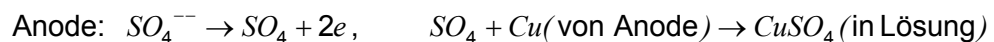
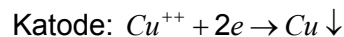
Salze, Säuren und Laugen dissoziieren in wässriger Lösung gemäß dem Dissoziationsgrad in Ionen und bewirken eine elektrische Leitfähigkeit. Derartige Lösungen heißen Elektrolyte. Ein elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden bewirkt in der Elektrolytlösung einen elektrischen Strom, der mit einem Teilchen- und Massentransport zu den Elektroden einhergeht. Die zur negativen Elektrode (Katode) wandernden Ionen nennt man Kationen, die zur positiven Elektrode (Anode) wandernden werden als Anionen bezeichnet. Dieser Prozess wird Elektrolyse genannt. An den Elektroden werden die Ionen elektrisch neutralisiert. Außerdem können vielfältige Sekundärreaktionen ablaufen, die dem Gebiet der physikalischen Chemie zuzuordnen sind. Die Ionen können als Gase entweichen, im Fall von Metallen abgeschieden werden oder chemisch mit dem Elektrodenmaterial oder dem Lösungsmittel reagieren. Außer den Elektrolytlösungen gibt es Elektrolytschmelzen und auch Festelektrolyte. Grundsätzlich laufen an den Elektroden sog. Redoxprozesse ab. An der Anode findet eine Oxidation unter Elektronenabgabe statt, an der Katode ergibt sich durch Elektronenaufnahme eine Reduktion.

Beispiele für elektrolytische Vorgänge:

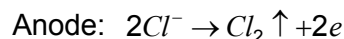
a) Kupfersulfatlösung und Platinelektroden (Galvanisieren)



b) Kupfersulfatlösung und Kupferelektroden (Gewinnung von Elektrolytkupfer)



c) Kochsalzlösung, Kohlelektroden



2.2. Faradaysche Gesetze

Die Stoffabscheidung bei Elektrolyseprozessen wird durch auf Faraday zurückgehende Untersuchungen beschrieben. Setzt man als bekannt voraus, dass jedes Ion einer bestimmten Art die gleiche Ladung trägt, d.h. entsprechend seiner chemischen Wertigkeit z die Ladung $z \cdot e$, so lässt sich aus der in der Zeit t transportierten Ladungsmenge $Q = I \cdot t$ die Zahl N der zur Elektrode bewegten Ionen berechnen:

$$N = \frac{Q}{z \cdot e} = \frac{I \cdot t}{z \cdot e} \quad . \quad (1)$$

(e – Elementarladung, I – elektrische Stromstärke). Andererseits lässt sich die abgeschiedene Stoffmenge n [mol] durch ein Massen- bzw. ein Teilchenzahlverhältnis ausdrücken:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \quad (2)$$

(m - abgeschiedene Masse, M - molare Masse, N_A - Avogadro'sche Konstante).

Aus beiden Gleichungen folgt für die abgeschiedene Stoffmenge n bzw. die abgeschiedene Masse m :

$$n = \frac{Q}{z \cdot e \cdot N_A} = \frac{1}{z \cdot F} \cdot Q \quad \text{bzw.} \quad m = M \cdot \frac{N}{N_A} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q = \ddot{A} \cdot Q \quad (3)$$

mit $Q = I \cdot t$ und $F = e \cdot N_A$.

Gl. (3) spiegelt das 1. Faraday'sche Gesetz wider:

Die abgeschiedene Masse m einer Ionenart ist proportional zur transportierten Ladung Q und unabhängig von der Elektrodengeometrie und von der Konzentration des Elektrolyten.

Der Proportionalitätsfaktor \ddot{A} wird als *elektrochemisches Äquivalent* bezeichnet und charakterisiert die Masse, die pro Ladungseinheit abgeschieden wird. Das Produkt $F = e \cdot N_A$ ist die *Faraday-Konstante*. Sie verknüpft die beiden wichtigen Naturkonstanten $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Ihr Wert beträgt $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$. Darüber hinaus bezeichnet der Chemiker das Verhältnis aus molarer Masse und Wertigkeit als äquivalente molare Masse. Demzufolge folgt aus Gl. (3) die Proportion

$$\frac{\ddot{A}_1}{\ddot{A}_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{M_1}{z_1}}{\frac{M_2}{z_2}}, \quad (4)$$

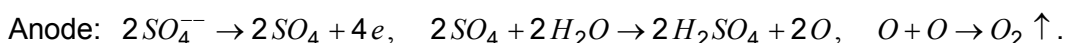
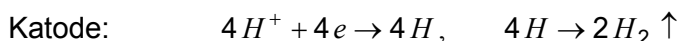
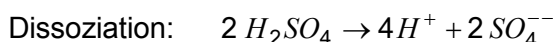
die sich als 2. Faraday'sches Gesetz formulieren lässt:

Die von gleichen Ladungsmengen Q aus verschiedenen Elektrolyten abgeschiedenen Massen m bzw. äquivalenten molaren Massen M/z verhalten sich wie die elektrochemischen Äquivalente \ddot{A} .

2.3. Reaktionen im Hoffmannschen Zersetzungsapparat

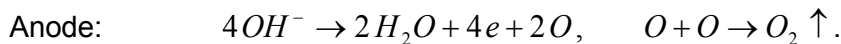
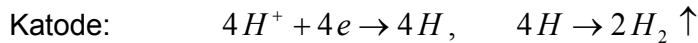
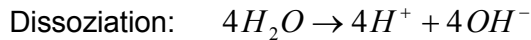
Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure im *Hoffmannschen Zersetzungsapparat* (Abb. 1) werden die durch Dissoziation entstandenen Ionen H^+ und SO_4^{--} entsprechend dem Vorzeichen ihrer Ladung zunächst zu den Elektroden geleitet. Wasserstoff wird an der Katode neutralisiert und nach einer Sekundärreaktion als molekularer Wasserstoff H_2 frei. Die Sulfat-Ionen werden an der Anode neutralisiert und ergeben, da sie das Anodenmaterial Platin nicht angreifen können, in einer Sekundärreaktion mit Wasser wieder Schwefelsäure sowie Sauerstoff, der ebenfalls in molekularer Form aufsteigt.

Somit resultieren folgende Reaktionsgleichungen:



Außerdem ist auch Wasser zu einem geringen Teil dissoziiert und bildet H^+ und Hydroxidionen OH^- , die eine wesentlich höhere Beweglichkeit als andere Ionen besitzen, so dass an der Anode überwiegend OH^- -Ionen entladen werden, die sekundär wieder Wasser und molekularen Sauerstoff ergeben.

Für diese gilt:



In beiden Fällen stehen die abgeschiedenen Gasvolumina von Wasserstoff und Sauerstoff unter gleichen Bedingungen im Verhältnis 2:1.

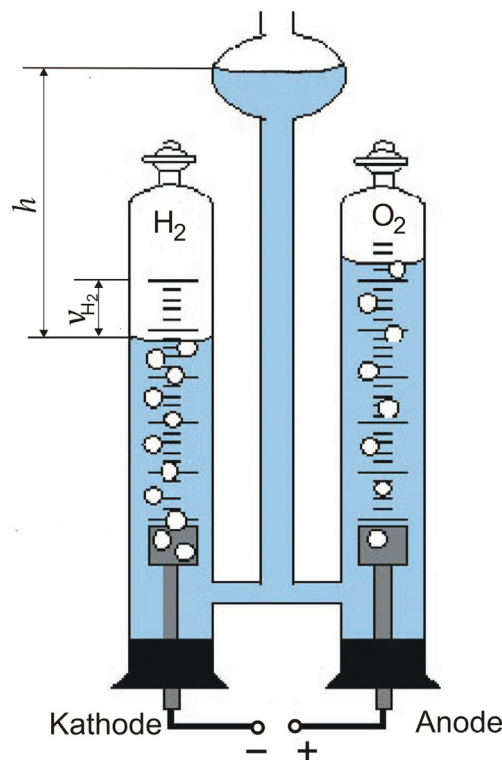


Abb. 1 Hoffmannscher Wasserzersetzungsapparat.

2.4. Ermittlung der abgeschiedenen Stoffmenge

Gemäß der Zustandsgleichung für ideale Gase gilt für die Stoffmenge n eines eingeschlossenen Gases

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (5)$$

(p - Gasdruck, V - Gasvolumen, T - Gastemperatur, R - Gaskonstante). Im vorliegenden Fall setzt sich der auf das Gas wirkende Druck aus dem Luftdruck p_L , dem Schweredruck p_w der zeitlich veränderlichen Flüssigkeitssäule $h(t)$ im Steigrohr (Abb. 1) und dem bei Raumtemperatur vernachlässigbaren Dampfdruck p_D des Wassers zusammen:

$$\begin{aligned}
 p &= p_W + p_L - p_D \\
 &\approx p_W + p_L = \rho_W \cdot g \cdot h(t) + p_L
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

(ρ_W – Dichte von Wasser, g - Schwerebeschleunigung). Dabei ist die Dichte der Elektrolytlösung praktisch gleich der von Wasser. Weiterhin liegt bereits vor Beginn des Stofftransportes eine Stoffmenge von Luftmolekülen n_L mit einem Anfangsvolumen V_A vor, zu der sich die Stoffmenge der im Laufe der Zeit abgeschiedenen Wasserstoffmoleküle $n_{H_2}(t)$ addiert, d.h. es gilt

$$n = n_{H_2}(t) + n_L \quad \text{und} \quad V = V_{H_2}(t) + V_A \tag{7}$$

(V_{H_2} – gemessene Volumenänderung). Setzt man voraus, dass sich die Temperatur des eingeschlossenen Gases während des Experimentes nur unwesentlich ändert und mit einem Durchschnittswert T_D gerechnet werden kann folgt mit Gl. (5), (6) und (7)

$$\begin{aligned}
 n = n_{H_2}(t) + n_L &= \frac{(\rho_W \cdot g \cdot h(t) + p_L) \cdot (V_{H_2}(t) + V_A)}{R \cdot T_D} \\
 \text{wobei } n_L &= \frac{p_L \cdot V_A}{R \cdot T_D} \\
 \text{und } n_{H_2}(t) &= \frac{(V_{H_2}(t) + V_A) \cdot \rho_W \cdot g \cdot h(t) + p_L \cdot V_{H_2}(t)}{R \cdot T_D}
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

2.5. Bestimmung der Faraday-Konstanten

Die durch den Strom im Elektrolyten transportierte Ladungsmenge entspricht der Anzahl der einwertigen ($z = 1$) H^+ - Ionen, die an der Katode neutralisiert werden und erst dann infolge einer Sekundärreaktion $H + H \rightarrow H_2$ als molekularer Wasserstoff aufsteigen und zum Volumen beitragen. Das bedeutet, dass in diesem Fall jeweils 2 transportierte Ladungen zur Abscheidung von 1 Teilchen führen. Nach Gl. (3) gilt demzufolge

$$n_{H_2}(t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{2 \cdot F} \quad \text{bzw.} \quad F = \frac{I \cdot t}{2 \cdot n_{H_2}(t)} \tag{9}$$

Durch Einsetzen von Gl.(9) in Gl.(8) erhält man den Ausdruck

$$\left(V_{H_2}(t) + V_A \right) \cdot h(t) + \frac{p_L}{\rho_W \cdot g} \cdot V_{H_2}(t) = \frac{I \cdot R \cdot T_D}{2 \cdot \rho_W \cdot g \cdot F} \cdot t \tag{10}$$

In Gl.(10) besteht zwischen dem linken und rechten Teil der Gleichung eine lineare Beziehung der Form $y(t) = b \cdot t$, die eine Auswertung mittels linearer Regression ermöglicht. Für die Faraday-Konstante F resultiert aus diesem Zusammenhang

$$F = \frac{I \cdot R \cdot T_D}{2 \cdot \rho_W \cdot g} \cdot \frac{1}{b} \tag{11}$$

3. Experiment

3.1. Geräte und Materialien

- Hoffmannscher Wasserzersetzungsgenerator
- zweiteiliger Maßstab (Lineal)
- elektrisches Thermometer
- Stromversorgungsgerät mit 2 Anschlusskabeln
- Stoppuhr

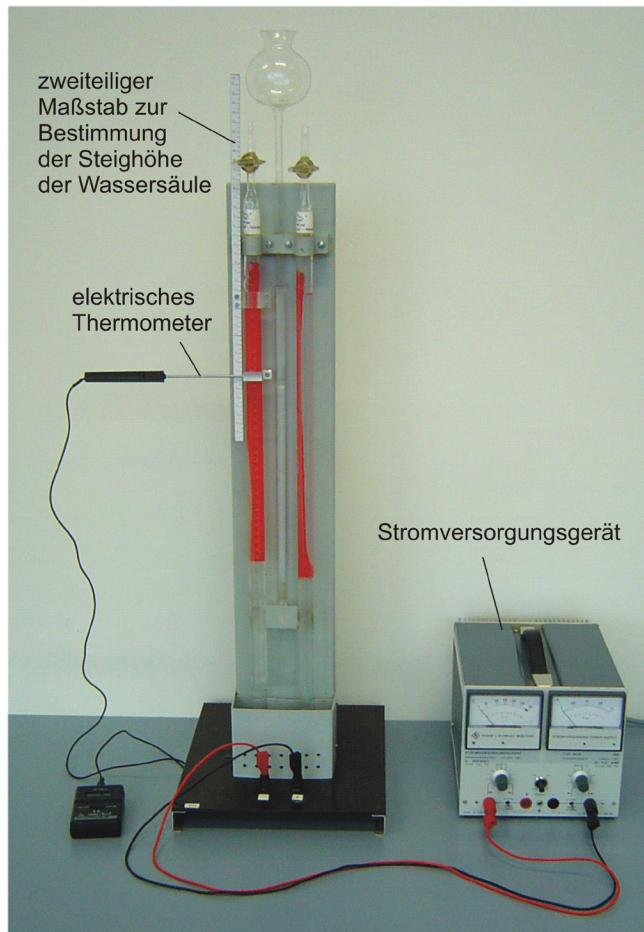


Abb. 2 Versuchsaufbau.

3.2. Versuchsanordnung

Der Hoffmannsche Wasserzersetzungsgenerator besteht aus zwei kommunizierenden Röhren zum Auffangen der Gasmengen von Wasserstoff und Sauerstoff, die an den oberen Enden mit Glashähnen luftdicht verschlossen sind. An der Einstellung dieser Hähne ist vor und während des Experimentes nicht zu ändern. Zwischen beiden Auffangröhren ist ein dünnes Steigrohr installiert, in das die verdrängte Flüssigkeit ausweichen kann.

An der Wasserstoff-Auffangröhre ist ein zweiteiliger Zentimetermaßstab befestigt, dessen Nullmarke sich bei der Füllstandsanzeige 10ml (Ausgangspunkt der Messung) befindet. Mit dem Maßstab kann einerseits die Absenkung der Wassersäule h_1 in der Auffangröhre und andererseits ihr Anstieg h_2 im Steigrohr gemessen werden (Abb. 3).

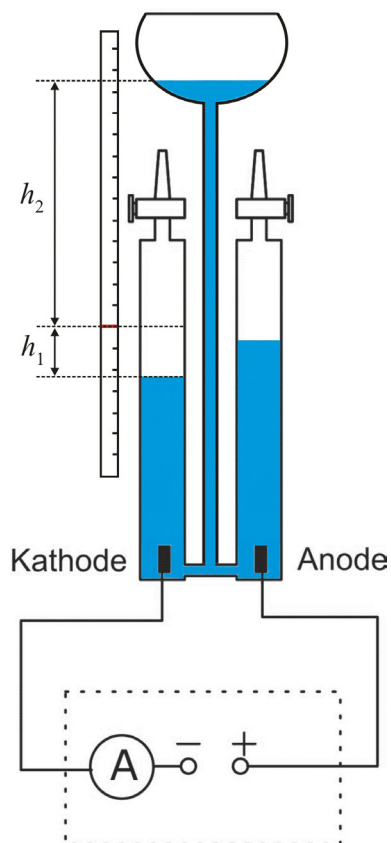


Abb. 3 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Erläuterung der Bestimmung der Steighöhe der Flüssigkeitssäule h sowie der elektrischen Beschaltung.

Die elektrische Beschaltung der Versuchsanordnung ist ebenfalls in Abb. 3 dargestellt. An die Anschlussbuchsen wird eine Gleichspannung angelegt, die dem Stromversorgungsgerät entnommen wird. Die Spannung wird so eingestellt, dass eine Stromstärke von $I = 70 \text{ mA}$ resultiert. Während des Experimentes ist auf die Konstanz der Stromstärke zu achten.

3.3. Hinweise zum Experimentieren und Auswerten

Die Faraday-Konstante ist aus der Menge des abgeschiedenen Wasserstoffes zu bestimmen. Da anodenseitig ein Teil des Sauerstoffes zur Bildung von Perschwefelsäure beitragen kann, fällt die aufgefangene Sauerstoffmenge zu gering aus und ist daher für eine Auswertung nicht geeignet.

Zu Beginn der Messung steht der (kathodenseitige) Flüssigkeitspegel bei 0 ml und die eingeschlossene Luft nimmt das Anfangsvolumen V_A ein, dessen Zahlenwert der Beschriftung auf dem Rohr entnommen werden kann. Nach dem Einschalten des Stromversorgungsgerätes bewegt sich der Flüssigkeitspegel in der Auffangröhre langsam nach unten, währenddessen die Flüssigkeitssäule im Steigrohr nach oben bewegt.

Nach Abschnitt 2.5. lässt sich die Faradaykonstante unter Verwendung von Gl. (10) und (11) mittels linearer Regression bestimmen. Dazu müssen das zeitlich veränderliche Volumen $V_{H_2}(t)$ und die Höhe der Flüssigkeitssäule $h(t)$ zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen werden. Da der elektrochemische Vorgang eine gewisse Zeit benötigt, um stabil anzulaufen, sind die Volumenwerte erst ab 10 ml und dann im Abstand von 4 ml zu registrieren. Für die Gesamthöhe der Flüssigkeitssäule, deren Schweredruck auf das eingeschlossene Gas wirkt, ergibt sich nach Abb. 3

$$h(t) = h_1(t) + h_2(t) \quad . \quad (12)$$

Zur Berechnung der y -Werte für die lineare Regression ist die Kenntnis des Anfangsvolumens V_A (siehe Rohrbeschriftung) sowie des aktuell herrschenden Luftdruckes p_L erforderlich, der an einem Barometer abzulesen ist.

Unter der Voraussetzung, dass die Dichte ρ_W , die Fallbeschleunigung g , der Luftdruck p_L und die Gaskonstante R relativ genau bekannt sind, können die Messunsicherheiten dieser Größen vernachlässigt werden. In diesem Fall reduziert sich das auf Gl. (11) angewendete Fehlerfortpflanzungsgesetz auf den Ausdruck

$$\frac{\Delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_D}{T_D}\right)^2} . \quad (13)$$

Bei der Abschätzung der Einzelmessfehler ist zu bedenken, dass der vorliegende Versuchsaufbau eine direkte Messung der durchschnittlichen Gastemperatur T_D nicht zulässt und die an der Außenwand des Glasrohres gemessene Temperatur auf Grund der schlechten Wärmeleitung des Glases mit Sicherheit deutlich kleiner ist, als die im Rohrinernen. Diese systematische Messabweichung ΔT_D sollte daher angemessen Berücksichtigung finden (ca. 2-3 K).

4. Literatur

Walcher: Praktikum der Physik. Teubner Studienbücher, Teubner Verlag, Stuttgart