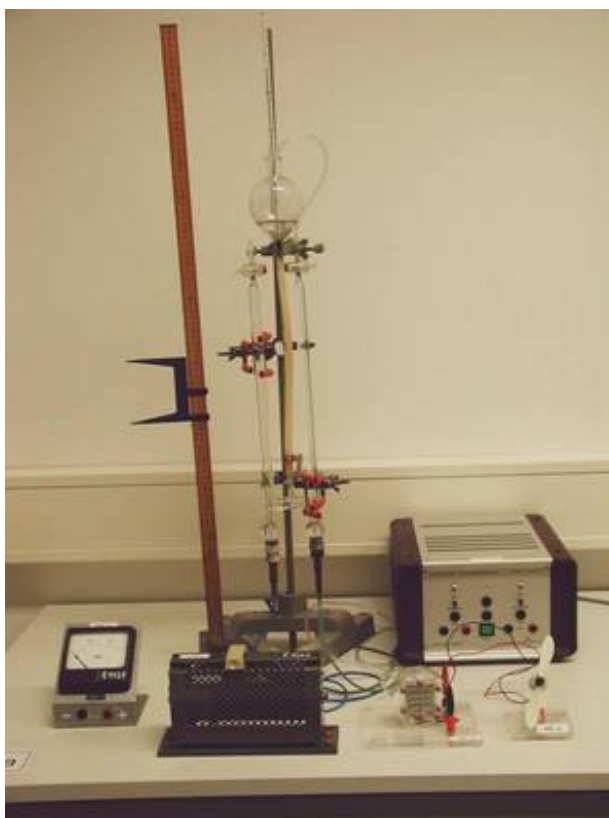


E-02: Elektrolyse von Wasser – Bestimmung der Faraday-Konstanten

Versuchsanleitung für Nebenfachstudenten

(Version 6 – 31. Mai 2022)

Wasserstoff gilt als ein bedeutender Energieträger der Zukunft. Er kann umweltfreundlich gewonnen werden und besitzt, bezogen auf die Masse, die höchste Energiedichte aller Brennstoffe.



Während sich elektrische Energie nur schwierig speichern lässt, was besonders für Elektrizität aus erneuerbaren Energiequellen mit typischerweise stark schwankender Produktion eine große Herausforderung darstellt, lässt sich Wasserstoff als Energieträger leicht in großen Mengen speichern. In sogenannten *Power-to-Gas*-Anlagen wird im industriellen Maßstab Wasserstoff durch Elektrolyse aus Wasser gewonnen. Neben Nutzfahrzeugen bieten mittlerweile auch verschiedene Hersteller PKWs mit Brennstoffzellenantrieb an, die Wasserstoff als Energieträger nutzen.

In diesem Praktikumsversuch wird anhand der Elektrolyse von Wasser die Faraday-Konstante bestimmt, welche die abgeschiedene Stoffmenge mit der elektrischen Ladung in Beziehung setzt und als Produkt aus Elementarladung und Avogadrozahl eine fundamentale Bedeutung besitzt. Als beispielhafte Anwendung soll mithilfe des in diesem Versuch gewonnenen Wasserstoffs über eine Brennstoffzelle ein Elektromotor angetrieben werden.

Die Elektrolyse von Wasser

In Flüssigkeiten wird der Leitungsmechanismus nicht durch Elektronen getragen, wie es z. B. in Metallen der Fall ist, sondern durch Ionen. Eine elektrisch leitfähige Flüssigkeit bezeichnet man als *Elektrolyt*. Legen wir an den Elektrolyten eine Spannung an, so werden die negativ geladenen *Anionen* zur positiven Elektrode, der *Anode* gezogen, und die positiv geladenen *Kationen* zur negativ geladenen *Kathode*.

In Wasser liegt stets ein Teil der Moleküle in ionisierter Form als H_3O^+ - und OH^- -Ionen vor. Diesen Prozess bezeichnet man als *Autoprotolyse*. Bei der Elektrolyse von Wasser werden die Ionen an der Anode oxidiert bzw. an der Kathode reduziert und es entstehen Sauerstoff und Wasserstoff. In diesem Versuch verwenden wir mit H_2SO_4 *angesäuertes* Wasser. Die Schwefelsäure liegt im Wasser ebenso in dissoziierter Form vor, d. h. sie ist in Ionen aufgespalten. Dadurch erhöht man die Konzentration an Ladungsträgern im Elektrolyten und damit dessen Leitfähigkeit mit dem Ziel, die Erwärmung bei der Elektrolyse möglichst gering zu halten.

Berechnung der Faraday-Konstanten

Faraday beobachtete die folgenden der Elektrolyse zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten:

1. Die bei der Elektrolyse abgeschiedene Stoffmenge n ist proportional zur durch den Elektrolyten fließenden Ladung Q .
2. Die abgeschiedene Masse m eines bestimmten Stoffes ist proportional zur seiner molaren Masse M_r und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit z .

Mit dem Zusammenhang $m = n \cdot M_r$ lassen sich die beiden Beobachtungen zu einem Ausdruck für die Ladungsmenge Q zusammenfassen, welche zum Abscheiden der Masse m eines Stoffes mit der molaren Masse M_r und der Wertigkeit z benötigt wird:

$$Q = z \cdot F \cdot n \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante F ist die sog. *Faraday-Konstante*. Um sie zu aus dem Experiment zu bestimmen, wird demnach die abgeschiedene Stoffmenge n benötigt, die sich aus dem idealen Gasgesetz $p_G \cdot V_G = n \cdot R \cdot T$ (dessen Gültigkeit in unserem Experiment angenommen werden darf) bestimmen lässt. Neben der universellen Gaskonstante R benötigen wir folglich die Temperatur T , das Volumen V_G und den *Partialdruck* p_G des abgeschiedenen Gases. Den Druck ermitteln wir aus dem Gesamtdruck im Gasvolumen, zu dem neben dem Gas selbst auch der Dampfdruck p_v des Elektrolyten (s. u.) beiträgt, und welcher im Gleichgewicht steht mit dem Außendruck, der sich seinerseits zusammensetzt aus dem Luftdruck p_0 und dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule $p_h = \rho \cdot g \cdot h$ mit der Dichte ρ (s. u.), der Erdbeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ und der Höhe der Säule h :

$$p_G + p_v = p_0 + p_h \quad (2)$$

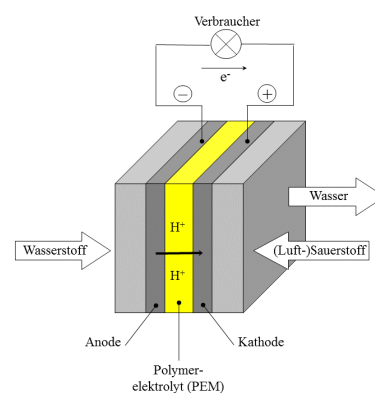
Den Dampfdruck und die Dichte des Elektrolyten errechnen wir mit Korrekturfaktoren aus den Werten für Wasser, die im Anhang zu finden sind.

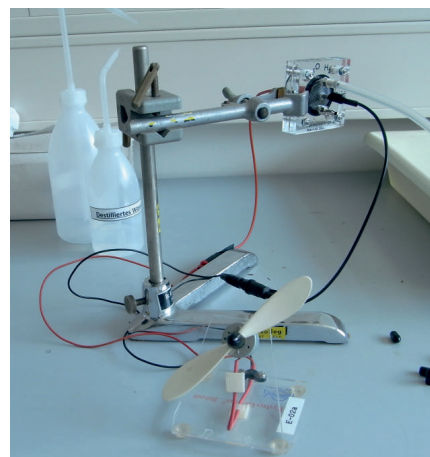
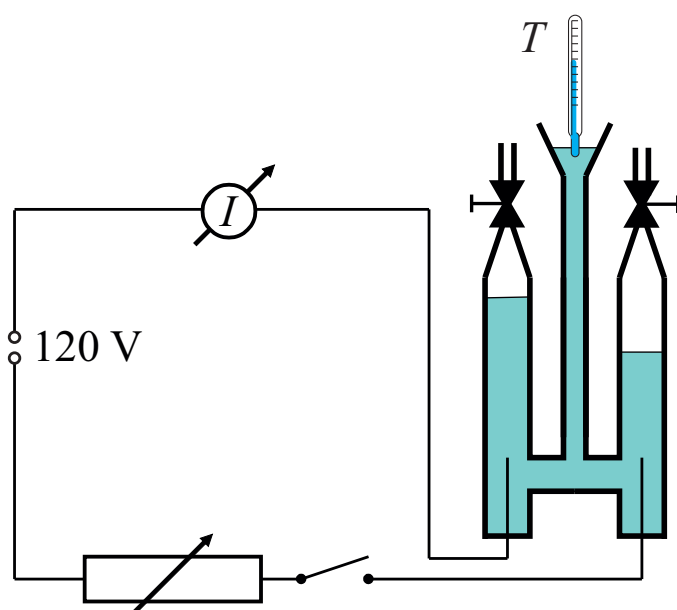
Selbststudium: Leiten Sie aus den Formeln (1) und (2) sowie der Gasgleichung einen Ausdruck für die Faraday-Konstante her, der nur noch von messbaren Größen und Naturkonstanten abhängt. Beachten Sie, dass die abgeschiedenen Gase H_2 und O_2 *zweiatomige* Moleküle bilden! Welchen Literaturwert findet man für die Faraday-Konstante?

Funktionsweise einer Brennstoffzelle

In Brennstoffzellen läuft der umgekehrte Prozess zur Elektrolyse ab, wobei elektrische Energie frei wird. An der Anode werden H_2 -Moleküle unter Abgabe von Elektronen zu positiv geladenen Wasserstoffionen H^+ oxidiert (s. Abbildung). Die Wasserstoffionen diffundieren durch eine ionenleitende Kunststoffolie (PEM = **P**roton **E**xchange **M**embran) zur Kathode. Dort wird Sauerstoff aus der Umgebungsluft unter Aufnahme von Elektronen reduziert und reagiert mit den Wasserstoffionen zu Wasser. Werden Anode und Kathode durch einen elektrischen Leiter verbunden, so fließt ein Strom. Die Protonen (Wasserstoffionen) nehmen die Abkürzung durch die PEM, die Elektronen müssen außen herum laufen und verrichten dabei Arbeit.

Für den Betrieb muss die Membran der Brennstoffzelle mit reinem Wasser benetzt sein (s. u.).





Versuchsaufbau

Der Versuch ist nach dem Vorbild des Hofmannschen Wasserzersetzungsapparates aufgebaut, s. schematische Abbildung (links). Der Elektrolyt befindet sich in einem gläsernen Gefäß, das an der Unterseite die Anschlüsse für Anode und Kathode besitzt. Über den Elektroden führt das Gefäß jeweils röhrenförmig nach oben, damit Sauerstoff und Wasserstoff getrennt gesammelt werden können. Die beiden Röhren sind mit einer Skala zur Messung des abgeschiedenen Gasvolumens in Einheiten von cm^3 versehen und nach oben hin mit Hähnen verschlossen, mit deren Hilfe das Gas abgelassen werden kann. **Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in die Hähne gelangt.** In der Mitte befindet sich als Reservoir und Druckausgleichsgefäß eine dritte Röhre, die oben offen ist. Ein Thermometer im Reservoir misst die Temperatur des Elektrolyten. An der Wand des Labors befindet sich ein Barometer zur Messung des Luftdrucks.

Als Stromquelle dient ein Gleichspannungsnetzgerät mit einer Spannung von 120 V. Die Stromstärke kann über einen regelbaren Schiebewiderstand eingestellt werden und wird mit einem Amperemeter gemessen. Zum Starten und Stoppen der Messung kann der Stromkreis durch einen Schalter geschlossen und unterbrochen werden.

Vorsicht – Das Netzgerät erst einschalten, wenn der Aufbau abgeschlossen ist – Keine offenen Kabelenden berühren!

Die Brennstoffzelle ist auf dem Foto (rechts) gezeigt. Vor der Benutzung wird durch die Gaseinlässe auf beiden Seiten ein wenig destilliertes Wasser aus einer Spritzflasche eingefüllt, um die Membran zu benetzen. Überschüssiges Wasser wird mit einer leeren Flasche wieder herausgeblasen. Der Gaseinlass an der mit "H₂" beschrifteten Seite wird über einen Kunststoffschlauch mit dem Hahn verbunden, an welchem der Wasserstoff abgelassen wird. Zur Demonstration der Funktionsweise wird die Zelle an einen Verbraucher angeschlossen, hier ein Elektromotor.

Achtung – die Brennstoffzelle darf nicht angeschlossen werden, wenn am Hahn Flüssigkeit zu sehen ist! Bereits kleine Mengen der Elektrolytlösung können als Dampf in die Zelle eindringen und greifen die Membran an.

Messung

- Mittels des Schiebewiderstands wird eine mittlere Stromstärke (≤ 300 mA) eingestellt, mit der die Elektrolyse genügend schnell abläuft, ohne dabei den Elektrolyten zu stark zu erwärmen. Die Stromstärke kann mit der Zeit driften, daher sollte sie regelmäßig kontrolliert und ggf. nachgeregelt werden.
- Zunächst wird die Lösung mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff gesättigt, indem einige cm^3 Gas erzeugt werden. Dieses wird wieder bis knapp unter den Hahn abgelassen und anschließend ein geeignetes *Restvolumen* erzeugt, das als Ausgangspunkt zum Beginn der Messung dient. Dieses Vorgehen muss nach jedem Umpolen wiederholt werden.

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in die Hähne gelangt.

- Notieren Sie die Restvolumina V_0 in der linken und der rechten Röhre jeweils mit Unsicherheit im Messprotokoll. *Gleichzeitig* mit dem Schließen des Schalters wird die Zeitmessung gestartet, und die Stromstärke I mit Unsicherheit protokolliert. Man lässt die Elektrolyse für einige Minuten laufen, bis mindestens einige cm^3 O_2 entstanden sind, und notiert die Zeit t , wenn der Schalter wieder geschlossen wird. Während der Messung muss die Stromstärke konstant gehalten und dazu ständig kontrolliert und ggf. nachgeregelt werden. Insbesondere muss die Temperatur T des Elektrolyten unmittelbar beim Stoppen der Messung protokolliert werden, da sie schnell wieder sinken könnte, falls sich der Elektrolyt während der Messung stark erwärmt haben sollte.
- Man wartet nach Stoppen der Reaktion, bis keine Gasbläschen mehr aufsteigen, und protokolliert dann die beiden Gasvolumina V_i , sowie die Höhe h_i der Wassersäule in allen drei (!) Röhren, jeweils mit Unsicherheit. Anschließend wird die Temperatur T des Elektrolyten erneut geprüft und ggf. notiert. Für die Auswertung muss man evtl. eine geeignete *mittlere* Temperatur während des Messvorgangs benutzen. Notieren Sie auch den Luftdruck p_0 mit Unsicherheit.
- Man kann nun eine weitere Messung mit derselben Polarität starten, und somit die abgechiedene Gasmenge entsprechend vergrößern. Dies verringert die relative Messunsicherheit der Volumina und der Füllhöhen, dafür erhöht sich die Unsicherheit der Zeit um einen Faktor $\sqrt{2}$, da die Gesamtdauer die Summe aus zwei Einzelmessungen ist. Alternativ kann man die abgechiedenen Gase entweichen lassen und eine weitere Messung mit *umgekehrter Polarität* beginnen.

Insgesamt sollen vier verschiedene Messungen gemacht werden, wobei man die Stromstärke und die Dauer der Elektrolyse variieren kann. Sollte die Temperatur des Elektrolyten während der vorherigen Messung stark angestiegen sein, empfiehlt es sich, die Stromstärke etwas zu reduzieren.

Bevor umgepolt wird, sollte das restliche Gasvolumen so gering wie möglich sein. Dabei darf keine Flüssigkeit in die Hähne gelangen!

- Nach der letzten Messung, bzw. sobald sich ca. 50 cm^3 H_2 gesammelt haben, wird dieser in die Brennstoffzelle geleitet. Mit dem so erzeugten Strom wird ein Elektromotor betrieben. **Achten Sie hier besonders gut darauf, dass beim Öffnen der Hähne keine Elektrolytlösung in die Hahnfettung oder gar die Brennstoffzelle gelangt!**

Selbststudium: An welcher der beiden Elektroden scheidet sich der Wasserstoff ab? Woran kann man *sehen*, in welcher Röhre sich der Wasserstoff befindet?

Auswertung

Die Faraday-Konstante F wird mittels des in der Vorbereitung hergeleiteten Ausdrucks bestimmt.

1. Bestimmen Sie zunächst den Druck p_G und dessen Unsicherheit gemäß Fehlerfortpflanzungsgesetz für die vier Einzelmessungen der Wasserstoffvolumina. Benutzen Sie für den Dampfdruck p_v und die Dichte ρ des Elektrolyten bei der Temperatur T die Tabelle und Korrekturfaktoren im Anhang (s. u.).
Beachten Sie: sowohl das Gasvolumen V_G als auch die Höhe h der Flüssigkeitssäule sind Differenzen aus jeweils *zwei* Messwerten, deren Unsicherheiten beide zur Unsicherheit der Differenz beitragen (*Fehlerfortpflanzungsgesetz*).
2. Berechnen Sie nun für alle vier Einzelmessungen die Faraday-Konstante F mit Unsicherheit. Bilden Sie anschließend den *gewichteten* Mittelwert der Ergebnisse der Einzelmessungen und geben Sie die zugehörige Unsicherheit an.
3. Berechnen Sie ebenso F für die Einzelmessungen der Sauerstoffvolumina und bestimmen Sie auch hieraus den gewichteten Mittelwert.
4. Berechnen Sie zuletzt auch den gewichteten Mittelwert der beiden Werte für Wasserstoff und Sauerstoff.

Selbststudium: Was versteht man unter einem *gewichteten* Mittelwert und wie berechnet man diesen? Weshalb muss diese Methode hier verwendet werden?

Diskussion und Fazit

Das Versuchsprotokoll soll mit der Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse sowie einem Fazit abgeschlossen werden. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert. Gibt es einen signifikanten Unterschied in den Ergebnissen für Wasserstoff und Sauerstoff? Welche Erkenntnisse hat dieses Experiment geliefert? Stellen Sie einen Bezug her zu Ihrem Hauptfach.

Anhang

- Der Dampfdruck der Elektrolytlösung ist um den Faktor 0,94 geringer als der Druck des gesättigten Wasserdampfs (s. Tabelle).
- Die *relative* Dichte der Elektrolytlösung bezüglich Wasser (s. Tabelle) beträgt 1,01.

Dampfdruck $p_v(T)$ und Dichte $\rho(T)$ von Wasser:

| $T/^\circ\text{C}$ | p_v/Pa | $\rho_{\text{Wasser}}/[\text{g}/\text{cm}^3]$ | $T/^\circ\text{C}$ | p_v/Pa | $\rho_{\text{Wasser}}/[\text{g}/\text{cm}^3]$ |
|--------------------|-----------------|---|--------------------|-----------------|---|
| 0 | 611 | 0.999840 | 26 | 3361 | 0.996786 |
| 1 | 656 | 0.999899 | 27 | 3565 | 0.996516 |
| 2 | 705 | 0.999940 | 28 | 3780 | 0.996236 |
| 3 | 757 | 0.999964 | 29 | 4005 | 0.995948 |
| 4 | 813 | 0.999972 | 30 | 4243 | 0.995650 |
| 5 | 872 | 0.999964 | 31 | 4493 | 0.995344 |
| 6 | 935 | 0.999940 | 32 | 4756 | 0.995030 |
| 7 | 1005 | 0.999902 | 33 | 5031 | 0.994705 |
| 8 | 1072 | 0.999849 | 34 | 5320 | 0.994373 |
| 9 | 1148 | 0.999781 | 35 | 5624 | 0.994036 |
| 10 | 1227 | 0.999700 | 36 | 5943 | 0.993686 |
| 11 | 1312 | 0.999605 | 37 | 6277 | 0.993331 |
| 12 | 1401 | 0.999498 | 38 | 6627 | 0.992968 |
| 13 | 1497 | 0.999378 | 39 | 6995 | 0.992598 |
| 14 | 1597 | 0.999245 | 40 | 7379 | 0.992220 |
| 15 | 1704 | 0.999101 | 41 | 7781 | 0.991830 |
| 16 | 1817 | 0.998944 | 42 | 8203 | 0.991440 |
| 17 | 1937 | 0.998776 | 43 | 8643 | 0.991040 |
| 18 | 2063 | 0.998597 | 44 | 9104 | 0.990630 |
| 19 | 2196 | 0.998407 | 45 | 9587 | 0.990220 |
| 20 | 2337 | 0.998206 | 46 | 10089 | 0.989800 |
| 21 | 2487 | 0.997994 | 47 | 10617 | 0.989370 |
| 22 | 2643 | 0.997772 | 48 | 11167 | 0.988930 |
| 23 | 2809 | 0.997540 | 49 | 11745 | 0.988490 |
| 24 | 2984 | 0.997299 | 50 | 12347 | 0.988040 |
| 25 | 3168 | 0.997047 | | | |

Versuchsbericht

E-02: Elektrolyse von Wasser – Bestimmung der Faraday-Konstanten

Datum: _____

Praktikanten: _____

Betreuer: _____

1 Vorbereitung und Notizen

2 Selbststudium

3 Messprotokoll

1. Messung

| | | | |
|-----------------|---------|-------|---|
| Stromstärke: | $I =$ | \pm | |
| Dauer: | $t =$ | \pm | |
| Luftdruck: | $p_0 =$ | \pm | |
| Temperatur: | $T =$ | \pm | |
| (ggf. 2. Wert: | $T =$ | \pm |) |
| Höhe Reservoir: | $h_0 =$ | \pm | |

| | V_0/cm^3 | \pm | V_t/cm^3 | \pm | h_1/cm | \pm |
|--------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|
| linke Röhre | | | | | | |
| rechte Röhre | | | | | | |

Notizen

2. Messung

| | | | |
|-----------------|---------|-------|---|
| Stromstärke: | $I =$ | \pm | |
| Dauer: | $t =$ | \pm | |
| Luftdruck: | $p_0 =$ | \pm | |
| Temperatur: | $T =$ | \pm | |
| (ggf. 2. Wert: | $T =$ | \pm |) |
| Höhe Reservoir: | $h_0 =$ | \pm | |

| | V_0/cm^3 | \pm | V_t/cm^3 | \pm | h_1/cm | \pm |
|--------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|
| linke Röhre | | | | | | |
| rechte Röhre | | | | | | |

Notizen

ACHTUNG: Einheiten nicht vergessen!!

3. Messung

Stromstärke: $I =$ \pm
 Dauer: $t =$ \pm
 Luftdruck: $p_0 =$ \pm
 Temperatur: $T =$ \pm
 (ggf. 2. Wert: $T =$ \pm)
 Höhe Reservoir: $h_0 =$ \pm

| | V_0/cm^3 | \pm | V_t/cm^3 | \pm | h_1/cm | \pm |
|--------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|
| linke Röhre | | | | | | |
| rechte Röhre | | | | | | |

Notizen**4. Messung**

Stromstärke: $I =$ \pm
 Dauer: $t =$ \pm
 Luftdruck: $p_0 =$ \pm
 Temperatur: $T =$ \pm
 (ggf. 2. Wert: $T =$ \pm)
 Höhe Reservoir: $h_0 =$ \pm

| | V_0/cm^3 | \pm | V_t/cm^3 | \pm | h_1/cm | \pm |
|--------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|
| linke Röhre | | | | | | |
| rechte Röhre | | | | | | |

Notizen**Antestat**

Datum: _____

Unterschrift: _____

4 Auswertung

Formeln: $p_G =$ $\Delta p_G =$

$F =$ $\Delta F =$

Bestimmung der Faraday-Konstanten aus den Messungen mit Wasserstoff

| | h_p | \pm | p_G | \pm | V_G | \pm | F | \pm |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| 1. | | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | | |
| 1. | | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | | |

gewichteter Mittelwert: $F_{H_2} =$ \pm

Bestimmung der Faraday-Konstanten aus den Messungen mit Sauerstoff

| | h_p | \pm | p_G | \pm | V_G | \pm | F | \pm |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| 1. | | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | | |
| 1. | | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | | |

gewichteter Mittelwert: $F_{O_2} =$ \pm

Bestimmung der Faraday-Konstante aus den gewichteten Mittelwerten beider Gase

$F =$ \pm

5 Diskussion und Zusammenfassung

Endtestat

Datum: _____

Unterschrift: _____