

Elektrolyse

BESTIMMUNG DER FARADAY-KONSTANTE.

- Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse und Messung des Wasserstoffvolumens V .
- Bestimmung der Ladung Q aus der Messung des Stroms in Abhängigkeit von der Zeit $I(t)$.
- Berechnung der Faraday-Konstanten F .

UE3020700

07/15 UD

ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

Als Elektrolyse bezeichnet man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms. Der elektrische Leitungsvorgang ist also mit einer Stoffabscheidung verbunden, wobei transportierte Ladung Q und abgeschiedene Stoffmenge n proportional zueinander sind. Die Proportionalitätskonstante wird als Faraday-Konstante F bezeichnet und ist eine universelle Naturkonstante.

Genauer ist bei der Proportionalität zwischen der Ladung Q und der Molzahl n der abgeschiedenen Stoffmenge noch die Wertigkeit z der abgeschiedenen Ionen zu berücksichtigen. Es gilt:

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

Die Faraday-Konstante lässt sich also bestimmen, in dem man bei bekannter Wertigkeit die Ladung Q und die Molzahl n eines elektrolytischen Vorgangs misst.

Im Experiment wird durch Elektrolyse aus Wasser eine bestimmte Menge Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Zur Bestimmung der hierbei transportierten Ladung Q wird der zeitliche Verlauf des elektrischen Stroms $I(t)$ gemessen und Q durch Integration bestimmt:

$$(2) \quad Q = \int I(t) dt.$$

Die Molzahl n_{H} der abgeschiedenen Wasserstoffionen bestimmt man aus dem bei der Raumtemperatur θ und dem äußeren Druck p gesammelten Wasserstoffvolumen V_{H_2} . Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass Wasserstoff in molekularer Form gesammelt wird und für jedes gesammelte Wasserstoffmolekül zwei Wasserstoffionen abgeschieden wurden. Aus der Zustandsgleichung des idealen Gases folgt somit:

$$(3) \quad n_{\text{H}} = 2 \cdot \frac{p \cdot V_{\text{H}_2}}{R \cdot T}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} : \text{universelle Gaskonstante.}$$

Wegen der geringen Leitfähigkeit von destilliertem Wasser wird verdünnte Schwefelsäure der Konzentration 1 mol/l zur Elektrolyse des Wassers verwendet.

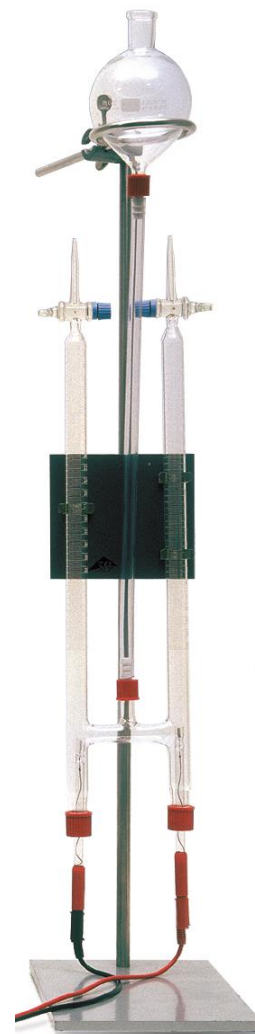


Fig. 1: Hofmann'scher Wasserzersetzungsapparat.

GERÄTELISTE

1	Hofmann'scher Wasserzersetzungsapparat	U14332	1002899
1	DC-Netzgerät 0 – 20 V, 0 – 5 A	U33020	1003311/2
1	Digitalmultimeter mit Speicher	U118241	1008631
1	Satz 15 Experimentierkabel, 75 cm	U13800	1002840

Zusätzlich erforderlich:

1	Stabiles Stabthermometer	U16115	1003013
1	Aneroid-Barometer F	U29948	1010232

Schwefelsäure, 1 mol/l

SICHERHEITSHINWEIS



Verdünnte Schwefelsäure reizt die Augen und die Haut.

- Schutzbrille (Vollschutz), Neopren- oder Vinyl-Schutzhandschuhe und Laborkittel anziehen.
- Bei Berührung mit Augen bzw. Haut sofort gründlich mit Wasser aus- bzw. abspülen und Arzt konsultieren.

AUFBAU

Inbetriebnahme des Hofmann'schen Wasserzersetzungsapparats

- Hofmann'schen Wasserzersetzungsapparat gemäß Bedienungsanleitung aufbauen und ggf. in eine geeignete Auffangwanne stellen.
- Niveaugefäß zunächst in der größtmöglichen Höhe am Stativstab arretieren (Fig. 1). Stativring so weit wie möglich nach vorne aus der Muffe herausziehen.
- Beide Schlichfhähne an den Gasauffangröhren öffnen.
- Ca. 200 ml verdünnte Schwefelsäure (1 mol/l) aus der Aufbewahrungsflasche in ein geeignetes Becherglas füllen.
- Verdünnte Schwefelsäure aus dem Becherglas vorsichtig in das Niveaugefäß einfüllen. Dazu die Lippe des Becherglases etwas in die Öffnung des Niveaugefäßes einführen. Höhe des Niveaugefäßes beim Einfüllen Schritt für Schritt absenken bis die Gasauffangröhren komplett gefüllt sind. Die Höhe des Niveaugefäßes sollte am Ende des Einfüllvorgangs so sein, dass sich die Flüssigkeitspegel im Niveaugefäß und den beiden Gasauffangröhren erstens auf gleicher Höhe und zweitens auf Höhe der Schlichfhähne befinden (Fig. 2 oben).
- Minus-Pol des DC-Netzgeräts an die Elektrode der linken Gasauffangröhre anschließen und Digitalmultimeter zur Strommessung in Reihe dazwischen schalten (Fig. 2 oben). Plus-Pol des DC-Netzgeräts an die Elektrode der rechten Gasauffangröhre anschließen.

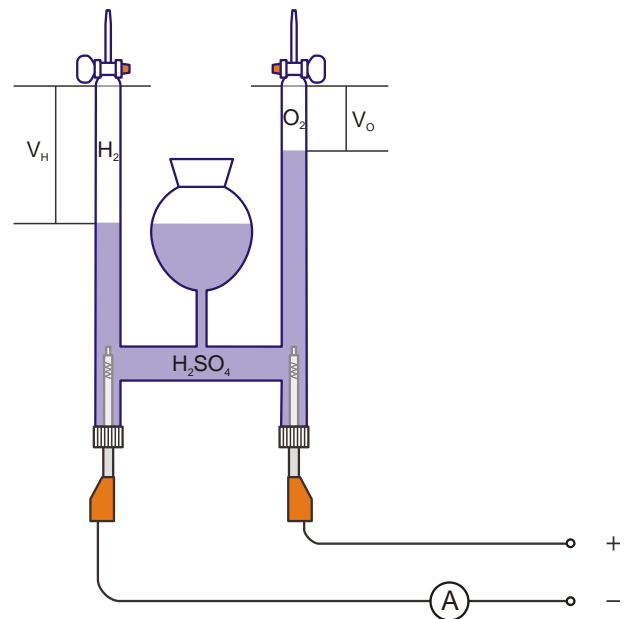
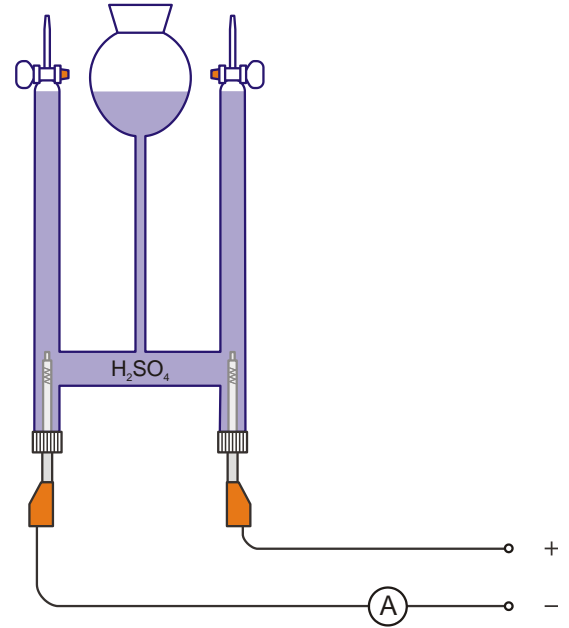


Fig. 2: Schematische Darstellung der Messanordnung zu Beginn der Messung (oben) und am Ende der Messung (unten).

Installation der Digitalmultimeter-Software

Es wird nicht die mit dem Digitalmultimeter gelieferte Software verwendet, sondern eine aktuellere.

- Das Digitalmultimeter *noch nicht* an den Computer anschließen.
- Software (rar-Datei) hier herunterladen:
www.3bscientific.de/datenbank/download/Software-for-1008631.zip

- Die rar-Datei in einen eigenen Ordner extrahieren.
- „setup.exe“ ausführen und den Anweisungen folgen.

Inbetriebnahme des Digitalmultimeters

- Digitalmultimeter mit Hilfe des mitgelieferten optischen USB-Kabels an den Computer anschließen.
- Digitalmultimeter bei gleichzeitig gedrückter „PC-LINK“-Taste einschalten. Im Display des Digitalmultimeters erscheint links oben „PC-LINK“. Das Digitalmultimeter sollte bei der erstmaligen Inbetriebnahme vom Computer automatisch als neue Hardware erkannt und installiert werden.
- Die Software starten. In der Menüleiste „Pause“ anklicken. Links unten erscheint die Meldung „Protokollierung angehalten – Klicken Sie auf Pause um fortzufahren“.
- In der Menüleiste „Verbindung“ anklicken, unter „Gerät:“ das Handmultimeter 3415 auswählen und durch Anklicken von „OK“ bestätigen.
- In der Menüleiste ein weiteres Mal „Verbindung“ anklicken und unter „Verbinden“ den entsprechenden COM-Port auswählen. Da „Pause“ aktiviert ist (siehe oben), startet das Digitalmultimeter noch nicht mit der Aufzeichnung von Messwerten.
- In der Menüleiste „Erweitert“ anklicken und „Intervall...“ auswählen. In dem sich öffnenden Pop-Up-Fenster („Intervall setzen“) unter „Wert“ 00:00:01 eintragen, d.h. es wird 1 Messwert pro Sekunde aufgenommen.

DURCHFÜHRUNG

Vorbereitung

- Beide Schlichfhähne schließen.
- DC-Netzgerät einschalten, maximale Spannung $U_0 = 20\text{ V}$ einstellen ($I \approx 0,75\text{ A}$) und Elektrolyse ohne Aufnahme von Messwerten zur Sättigung der Flüssigkeit mit Gas ca. 5 Minuten laufen lassen.
- Spannung U_0 abschalten.
- Beide Schlichfhähne vorsichtig öffnen, so dass das H_2 in der linken und das O_2 in der rechten Gasauffangröhre entweichen können und sich der ursprüngliche Flüssigkeitspegel wieder eingestellt hat.

Messung

- Beide Schlichfhähne wieder schließen.
- Spannung $U_0 = 20\text{ V}$ einschalten.
- Gasentwicklung an der H_2 -Gasauffangröhre (Minus-Pol) des Wasserzersetzungapparates beobachten und Niveaugefäß nach unten mitführen, so dass die Flüssigkeitspegel im Niveaugefäß und in der H_2 -Gasauffangröhre auf gleicher Höhe bleiben (Fig. 2 unten).

Sobald der Flüssigkeitspegel die 5-ml-Marke erreicht hat:

- In der Menüleiste der Software „Pause“ anklicken, um die Aufzeichnung von Messwerten zu starten. Der Strom steigt ganz langsam mit ca. 5 mA / min an.

Sobald der Flüssigkeitsspiegel die 25-ml-Marke erreicht:

- In der Menüleiste der Software ein weiteres Mal „Pause“ anklicken, um die Aufzeichnung von Messwerten zu unterbrechen und Spannung U_0 abschalten.
- In der Menüleiste der Software „Datei“ anklicken und unter „Speichern ...“ die Messdaten im „csv“-Format (für Excel®) speichern.
- Raumtemperatur θ und Luftdruck p messen und beide Werte notieren.

MESSBEISPIEL

Anfangsvolumen V_1 : 5 cm³
 Endvolumen V_2 : 25 cm³
 Raumtemperatur θ : 27,5°C
 Luftdruck p : 1012 hPa

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	06.07.2015 17:56:11	0,757	A	0,757	A
1	06.07.2015 17:56:13	0,757	A	0,757	A
2	06.07.2015 17:56:14	0,757	A	0,757	A
3	06.07.2015 17:56:15	0,757	A	0,757	A
4	06.07.2015 17:56:16	0,757	A	0,757	A
5	06.07.2015 17:56:17	0,757	A	0,757	A
6	06.07.2015 17:56:18	0,757	A	0,757	A
7	06.07.2015 17:56:19	0,757	A	0,757	A
8	06.07.2015 17:56:20	0,757	A	0,757	A
9	06.07.2015 17:56:21	0,757	A	0,757	A
10	06.07.2015 17:56:22	0,757	A	0,757	A
11	06.07.2015 17:56:23	0,757	A	0,757	A
12	06.07.2015 17:56:24	0,757	A	0,757	A
13	06.07.2015 17:56:25	0,757	A	0,757	A
14	06.07.2015 17:56:27	0,757	A	0,757	A
15	06.07.2015 17:56:28	0,757	A	0,757	A
16	06.07.2015 17:56:29	0,757	A	0,757	A
17	06.07.2015 17:56:30	0,757	A	0,757	A
18	06.07.2015 17:56:31	0,757	A	0,757	A
19	06.07.2015 17:56:32	0,757	A	0,757	A
20	06.07.2015 17:56:33	0,757	A	0,757	A
21	06.07.2015 17:56:34	0,757	A	0,757	A
22	06.07.2015 17:56:35	0,757	A	0,757	A
23	06.07.2015 17:56:36	0,757	A	0,757	A
24	06.07.2015 17:56:37	0,757	A	0,757	A
25	06.07.2015 17:56:38	0,757	A	0,757	A
26	06.07.2015 17:56:40	0,757	A	0,757	A
27	06.07.2015 17:56:41	0,757	A	0,757	A
28	06.07.2015 17:56:42	0,757	A	0,757	A
29	06.07.2015 17:56:43	0,757	A	0,757	A
30	06.07.2015 17:56:44	0,757	A	0,757	A
31	06.07.2015 17:56:45	0,759	A	0,759	A
32	06.07.2015 17:56:46	0,759	A	0,759	A
33	06.07.2015 17:56:47	0,759	A	0,759	A
34	06.07.2015 17:56:48	0,759	A	0,759	A
35	06.07.2015 17:56:49	0,759	A	0,759	A
36	06.07.2015 17:56:50	0,759	A	0,759	A
37	06.07.2015 17:56:51	0,759	A	0,759	A
38	06.07.2015 17:56:53	0,759	A	0,759	A
39	06.07.2015 17:56:54	0,757	A	0,757	A
40	06.07.2015 17:56:55	0,757	A	0,757	A
41	06.07.2015 17:56:56	0,757	A	0,757	A
42	06.07.2015 17:56:57	0,759	A	0,759	A
43	06.07.2015 17:56:58	0,757	A	0,757	A
44	06.07.2015 17:56:59	0,759	A	0,759	A
...
198	06.07.2015 17:59:45	0,769	A	0,769	A

Fig. 3: Darstellung der mit dem Digitalmultimeter aufgenommenen Messwerte in Excel® (Ausschnitt aus der csv-Datei).

AUSWERTUNG

- Die csv-Datei mit den Messwerten für den Strom in Abhängigkeit von der Zeit z.B. in Excel® öffnen (Fig. 3).
- Die Werte für die Zeit in der Spalte „DateTime“ in das Format „Zahl“ mit 5 Dezimalstellen umwandeln.
- Von allen Werten in der Spalte „DateTime“ den Wert der ersten Zelle subtrahieren.
- Alle Werte in der Spalte „DateTime“ mit 86400 s multiplizieren und anschließend in das Format „Zahl“ mit 0 Dezimalstellen umwandeln. Die Werte für die Zeit liegen jetzt in Sekunden vor (Fig. 4).

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	0	0,757	A	0,757	A
1	2	0,757	A	0,757	A
2	3	0,757	A	0,757	A
3	4	0,757	A	0,757	A
4	5	0,757	A	0,757	A
5	6	0,757	A	0,757	A
6	7	0,757	A	0,757	A
7	8	0,757	A	0,757	A
8	9	0,757	A	0,757	A
9	10	0,757	A	0,757	A
10	11	0,757	A	0,757	A
11	12	0,757	A	0,757	A
12	13	0,757	A	0,757	A
13	14	0,757	A	0,757	A
14	16	0,757	A	0,757	A
15	17	0,757	A	0,757	A
16	18	0,757	A	0,757	A
17	19	0,757	A	0,757	A
18	20	0,757	A	0,757	A
19	21	0,757	A	0,757	A
20	22	0,757	A	0,757	A
21	23	0,757	A	0,757	A
22	24	0,757	A	0,757	A
23	25	0,757	A	0,757	A
24	26	0,757	A	0,757	A
25	27	0,757	A	0,757	A
26	29	0,757	A	0,757	A
27	30	0,757	A	0,757	A
28	31	0,757	A	0,757	A
29	32	0,757	A	0,757	A
30	33	0,757	A	0,757	A
31	34	0,759	A	0,759	A
32	35	0,759	A	0,759	A
33	36	0,759	A	0,759	A
34	37	0,759	A	0,759	A
35	38	0,759	A	0,759	A
36	39	0,759	A	0,759	A
37	40	0,759	A	0,759	A
38	42	0,759	A	0,759	A
39	43	0,757	A	0,757	A
40	44	0,757	A	0,757	A
41	45	0,757	A	0,757	A
42	46	0,759	A	0,759	A
43	47	0,757	A	0,757	A
44	48	0,759	A	0,759	A
...
198	214	0,769	A	0,769	A

Fig. 4: Darstellung der mit dem Digitalmultimeter aufgenommenen Messwerte in Excel® (Ausschnitt aus der csv-Datei) nach Anpassung des Datum-Zeit-Formats.

- Messerte für den Strom (Spalte „Value“) gegen die Zeit in Sekunden (Spalte „DateTime“) graphisch auftragen (Fig. 5).

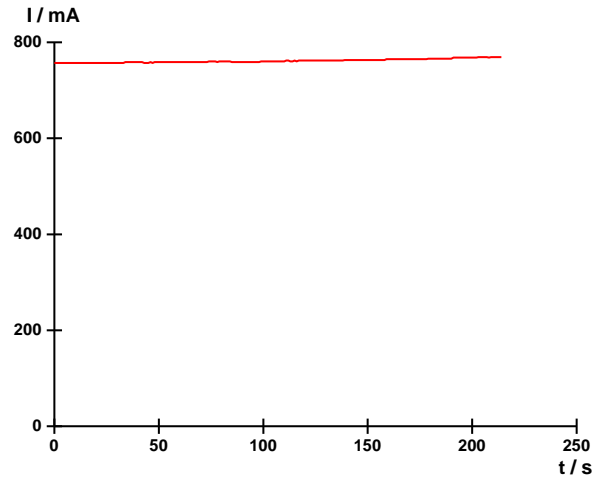


Fig. 5: Zeitabhängigkeit des Stroms.

Der Strom steigt mit der Zeit annähernd linear an.

- Eine Gerade $I(t) = m \cdot t + k$ an die Messpunkte anpassen:

$$(4) \quad m = 6,0 \cdot 10^{-5} \frac{A}{s} \\ k = 0,7554 A$$

- Ladung Q gemäß (2) wie folgt bestimmen ($t_{max} = 214 s$, siehe Fig. 4):

$$(5) \quad Q = \int_0^{t_{max}} I(t) dt = \int_0^{t_{max}} (m \cdot t + k) dt \\ = \int_0^{t_{max}} m \cdot t dt + \int_0^{t_{max}} k dt = \frac{1}{2} \cdot m \cdot t_{max}^2 + k \cdot t_{max} \\ = 163 As$$

- Wasserstoffvolumen berechnen:

$$(6) \quad V_{H_2} = V_2 - V_1 = 20 cm^3$$

- Absolute Temperatur berechnen:

$$(7) \quad T = \theta + 273K = 300,5K$$

Für die Wertigkeit der Wasserstoffionen gilt $z_H = 1$. Aus den Gleichungen (1), und (3) erhält man somit die Bestimmungsgleichung für die Faraday-Konstante

$$(8) \quad F = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2} \cdot n_H} = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2}}$$

Mit den in (5), (6) und (7) berechneten Größen und dem gemessenen Luftdruck p erhält man schließlich den Wert

$$(9) \quad F = 163 As \cdot \frac{8,324 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 300,5K}{2 \cdot 1012hPa \cdot 20cm^3} = 10,1 \cdot 10^4 \frac{As}{mol}$$

Der aus der Messung bestimmte Wert stimmt bis auf 5% mit dem Literaturwert $F = 9,6 \cdot 10^4 As/mol$ überein.

Zum Vergleich kann auch das Volumen V_{O_2} des gesammelten Sauerstoffs bestimmt werden. Es ist nur halb so groß wie das Wasserstoffvolumen, da pro aufgespaltelem Wassermolekül zwei Wasserstoffionen und ein Sauerstoffion abgeschieden werden. Allerdings beträgt die Wertigkeit der Sauerstoffionen $z_O = 2$.

ZUSATZINFORMATION

Systematische Fehler treten auf durch Lösung vor allem des Sauerstoffs im Elektrolyten, Haften von Gasblasen an Glaswänden, Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten und des Gases infolge des Stromdurchgangs.

Der bei der Elektrolyse abgeschiedene atomare Sauerstoff reagiert teilweise durch Bildung von Perschwefelsäure. Die aufgefangene Sauerstoffmenge ist daher etwas kleiner als die ausgeschiedene Sauerstoffmenge. Daher wird die Wasserstoffmenge zur Auswertung herangezogen.

