

Elektrolyse

EK - ab WS 2012

1 Aufgaben

1. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit einer Kupfersulfatlösung mittels einer Wheatstone'schen Brückenschaltung unter Verwendung eines Kommutators.
2. Dichtebestimmung der Kupfersulfatlösung
 - (a) mittels einer Mohr'schen Waage,
 - (b) mittels eines Aräometers.
3. Bestimmung der Ionenbeweglichkeit der Cu^{++} und SO_4^{--} -Ionen.
4. Bestimmung des Leitfähigkeitskoeffizienten der Kupfersulfatlösung.
5. Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents von Kupfer.
6. Berechnung der Faraday'schen Konstanten und der Elementarladung.

2 Erklärungen

zu 1) Für den Widerstand R einer Flüssigkeitssäule mit der Länge l und der Querschnittsfläche A gilt

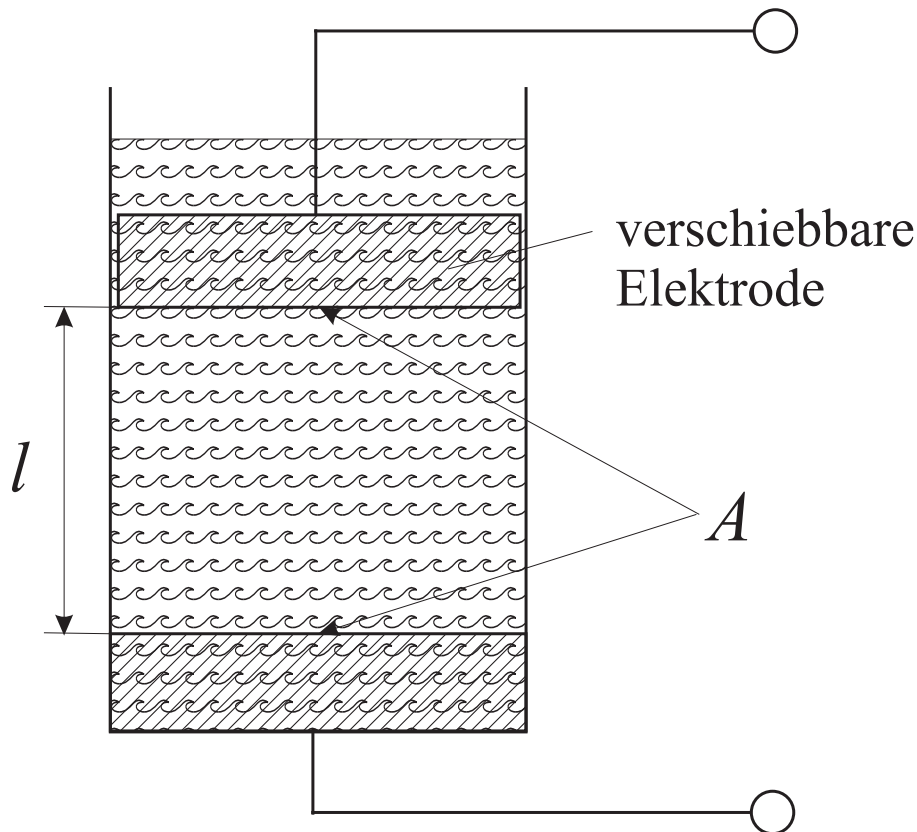
$$R = \frac{l}{\sigma \cdot A} \quad \longrightarrow \quad \sigma = \frac{l}{R \cdot A}$$

mit l Elektrodenabstand, A Elektrodenfläche, σ spezifische Leitfähigkeit.

Bezüglich der Widerstandsbestimmung wird auf den Versuch "Wheatstone'sche Brücke" verwiesen – falls durchgeführt, sonst Betreuer fragen.

zu 2) Dichtebestimmung der Kupfersulfatlösung: Unterlagen siehe Versuch "Dichtebestimmung" – falls durchgeführt, sonst Betreuer fragen.

zu 3 - 6) Siehe folgende Kapitel.



2.1 Elektrolytische Dissoziation

Moleküle, die eine heteropolare (Ionen-) Bindung aufweisen, z.B. Salze, zerfallen in wässriger Lösung in positiv und negativ geladene Ionen. Dieser Zerfall, den man Dissoziation nennt, ist dadurch zu erklären, daß nach dem Coulomb'schen Gesetz die elektrostatischen Anziehungskräfte K im Wasser ($\epsilon = 81$) viel kleiner sind als in der Luft ($\epsilon \approx 1$):

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1Q_2}{r^2}$$

Der Dissoziation entgegen wirkt die Rekombination (Wiedervereinigung) der Ionen. Nach einiger Zeit stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, d.h. die Zahl der zerfallenen Moleküle ist gleich der Zahl der durch Rekombination wiederentstehenden Moleküle. Durch dieses dynamische Gleichgewicht wird der Dissoziationsgrad α einer Lösung bestimmt:

$$\alpha = \frac{n^*}{n}$$

n^* = Zahl der dissoziierten Moleküle des gelösten Stoffes pro Volumseinheit, n = Zahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle des gelösten Stoffes pro Volumseinheit,

α ist bei ein und derselben Lösung von der Konzentration und der Temperatur abhängig.

2.2 Elektrolytische Zelle

Legt man an zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten eintauchen, eine elektrische Spannung an, so entsteht zwischen den Elektroden ein elektrisches Feld. Im elektrischen Feld wandern die positiven Ionen (Kationen) zur Kathode (negative Elektrode) und die negativen Ionen (Anionen) zur Anode (positive Elektrode). Im Unterschied zu Metallen findet also eine bipolare Leitung statt. Die Wanderungsgeschwindigkeit von Kationen und Anionen ist im allgemeinen verschieden.

2.3 Vorgänge an den Elektroden

Beim Stromdurchgang durch einen Elektrolyten erfolgt außer dem Ladungstransport auch ein Massentransport. An den Elektroden werden die transportierten Teilchen abgelagert. Für die Massenabscheidung gelten die Faraday'schen Gesetze:

1. Faraday'sches Gesetz:

Die an einer Elektrode abgeschiedene Masse m ist der Stromstärke I und der Zeit t proportional.

$$m = p \cdot I \cdot t = p \cdot Q$$

p ... elektrochemisches Äquivalent

Unter dem elektrochemischen Äquivalent p versteht man also jene Masse in Gramm, die von 1 Coulomb (= 1 A·s = 1 Amperesekunde) abgeschieden wird.

2. Faraday'sches Gesetz

Ein Ion trägt die Ladung $e \cdot z$ (e = Elementarladung, z = Wertigkeit); daher transportiert ein Mol Ionen die Ladung $e \cdot z \cdot L$ ($L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$... Loschmidt'sche Zahl bzw. $L = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$). Mit der Ladung $e \cdot z \cdot L$ wird also an der Elektrode von einem Mol M g (bzw. von einem kmol M kg) abgeschieden. Somit gilt nach dem 1. Faraday'schen Gesetz:

$$\begin{aligned} A &= p \cdot e \cdot z \cdot L \\ \ddot{A} &= \frac{A}{z} = p \cdot e \cdot L = p \cdot F \end{aligned}$$

A ... Atomgewicht (= relative Atommasse in g), \ddot{A} ... Grammäquivalent oder Äquivalentmasse, $e \cdot L = F = 96494 \text{ C/Mol}$... Faraday-Konstante.

Gelangt zu einer Elektrode die Ladung F Coulomb, dann scheidet sich genau 1 Grammäquivalent (A/z Gramm) eines Stoffes ab. Damit erhält man das 2. Faraday'sche Gesetz:

Die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Elektrolyten abgeschiedenen Stoffmengen verhalten sich wie deren Äquivalentmassen:

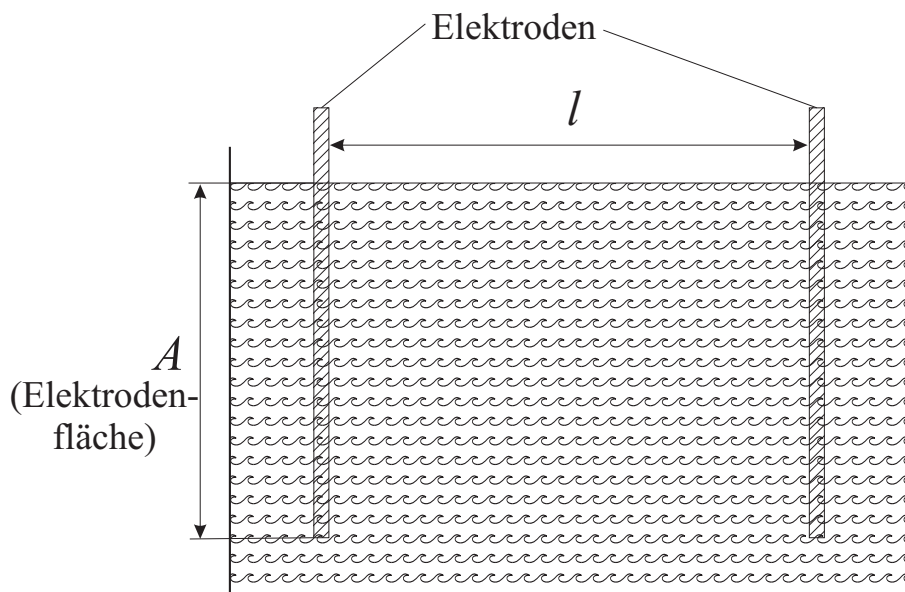
$$m_1 = p_1 \cdot Q = \frac{\ddot{A}_1}{F} \cdot Q$$

$$m_2 = p_2 \cdot Q = \frac{\ddot{A}_2}{F} \cdot Q$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\ddot{A}_1}{\ddot{A}_2}$$

$$\frac{\ddot{A}_1}{p_1} = \frac{\ddot{A}_2}{p_2} = \text{const} = F$$

2.4 Stromstärke im Elektrolyten



Befinden sich in 1 cm^3 Lösung n^+ bzw. n^- Ionen mit der Wertigkeit z^+ bzw. z^- , so ergibt sich eine Stromdichte j (A/cm^2):

$$j^+ = n^+ \cdot e \cdot z^+ \cdot v^+$$

$$j^- = n^- \cdot e \cdot z^- \cdot v^-$$

$$j = j^+ + j^- = n^+ \cdot e \cdot z^+ \cdot v^+ + n^- \cdot e \cdot z^- \cdot v^-$$

e ... Elementarladung

Für den Gesamtstrom I durch den Querschnitt A gilt:

$$I = A \cdot (j^+ + j^-) = e \cdot (n^+ \cdot z^+ \cdot v^+ + n^- \cdot z^- \cdot v^-) \cdot A$$

Bei Kupfersulfat ist $z^+ = z^- = z$ und $n^+ = n^- = n^*$.

Daher gilt für die Stromstärke in einer stark verdünnten CuSO_4 -Lösung (aufgrund der bipolaren Leitung):

$$I = n^* \cdot e \cdot z \cdot (v^+ + v^-) \cdot A$$

Anstelle der Wanderungsgeschwindigkeiten v^+ bzw. v^- führt man die Ionenbeweglichkeiten u^+ und u^- ein.

$$\begin{aligned} u &= \frac{v}{E} \left[\frac{\text{cm/sec}}{\text{V/cm}} \right], & E &= \frac{U}{l} \quad \dots \quad \text{Feldstärke} \\ v^+ &= u^+ \cdot E \\ v^- &= u^- \cdot E \\ I &= n^* \cdot e \cdot z \cdot E \cdot (u^+ + u^-) \cdot A \\ I &= n^* \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-) \cdot A \cdot \frac{U}{l} \end{aligned}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem Ohm'schen Gesetz

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{bzw.} \quad I = \frac{U}{\rho \frac{l}{A}} = \frac{U}{\rho \frac{l}{\sigma A}}$$

ρ ... spezifischer Widerstand, σ ... spezifische Leitfähigkeit, dann erhält man

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{n^* \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-)} \quad \text{bzw.} \\ \sigma &= n^* \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-) \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades α gilt:

$$n^* = n \cdot \alpha$$

n ... Anzahl der Moleküle des gelösten Kupfersulfates in 1 cm^3 Lösung. Somit erhält man für die Stromstärke:

$$I = n \cdot a \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-) \cdot A \cdot \frac{U}{l}$$

Und für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\sigma = n \cdot a \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-) \quad (1)$$

2.5 Berechnung der Teilchendichte n

Ist ρ die Dichte der Lösung und gibt $p\%$ die Konzentration in Gewichtsprozenten an, so sind in 1 cm^3 Lösung

$$\frac{p\% \cdot \rho}{100} \quad [\text{g}]$$

gelöster Stoff enthalten. Denn laut Definition ist

$$p\% = \frac{m_{\text{gelöster Stoff}}}{m_{\text{Lösung}}} \cdot 100$$

Dies in obige Beziehung eingesetzt gibt:

$$\frac{m_{\text{gelöster Stoff}}}{m_{\text{Lösung}}} \cdot 100 \cdot \frac{m_{\text{Lösung}}}{V_{\text{Lösung}}} \cdot \frac{1}{100} = \frac{m_{\text{gelöster Stoff}}}{V_{\text{Lösung}}}$$

Somit müssen in 1 cm^3 Lösung $\frac{p\% \cdot \rho}{100}$ [g] gelöster Stoff enthalten sein.

In einem Mol des gelösten Stoffes (M Gramm) sind genau L Moleküle enthalten, daher läßt sich n aus der folgenden Proportion berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{n}{L} &= \frac{\frac{p\% \cdot \rho}{100}}{M} \\ n &= \frac{p\% \cdot \rho \cdot L}{100 \cdot M} \end{aligned}$$

$\frac{n}{L}$... Zahl der Mole

2.6 Berechnung des Dissoziationsgrades α

Die Konzentration einer Lösung in Gewichtsprozenten $p\%$ nimmt nur Bezug auf die Masse des gelösten Stoffes, nicht aber auf die Ionenzahl.

Die "Äquivalentkonzentration" η ist definiert als

$$\frac{\text{Masse des gelösten Stoffes pro cm}^3 \text{ Lösung}}{\text{Äquivalentmasse}} = \frac{m}{\ddot{A}}$$

Nach dem 2. Faraday'schen Gesetz besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Äquivalentmasse eines Stoffes, der an einer Elektrode abgeschieden wird und der transportierten Elektrizitätsmenge. Die Äquivalentkonzentration nimmt daher Bezug auf die Ionenzahl des gelösten Stoffes und kann damit zur Berechnung des Dissoziationsgrades α herangezogen werden. Die Masse des gelösten Stoffes pro cm^3 Lösung wird durch die Anzahl n der gelösten Moleküle pro cm^3 Lösung angegeben:

$$\frac{m}{M} = \frac{n}{L} \quad \longrightarrow \quad m = \frac{M}{L} n$$

Denn L Moleküle sind enthalten in M Gramm des gelösten Stoffes und n Moleküle in m Gramm des gelösten Stoffes. L ... Loschmidt'sche Zahl, M ... Molekülmasse in Gramm.

Damit erhält man für die Äquivalentkonzentration:

$$\eta = \frac{n \cdot z}{L}$$

z ... Wertigkeit

Die Bedeutung der Äquivalentkonzentration kann veranschaulicht werden, indem Zähler und Nenner mit der Elementarladung multipliziert werden:

$$\frac{n \cdot e \cdot z}{e \cdot L} = \frac{n \cdot e \cdot z}{F} \quad (2)$$

$n \cdot e \cdot z$... Ladung der Ionen eines Vorzeichens des gelösten Stoffes bei vollständiger Dissoziation ($\alpha = 1$), $e \cdot L$... Faraday-Konstante
Die "Äquivalentleitfähigkeit" Λ ist definiert als:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{\eta}$$

(σ ... spezifische Leitfähigkeit, η ... Äquivalentkonzentration)

Setzt man die Gleichungen 1 und 2 ein, ergibt sich für die Äquivalentleitfähigkeit

$$\Lambda = \alpha \cdot (u^+ + u^-) \cdot F$$

Bei unendlicher Verdünnung der Lösung erfolgt vollständige Dissoziation, also $\alpha = 1$ und somit

$$\Lambda_{\infty} = (u^+ + u^-) \cdot F$$

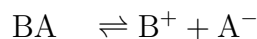
Der Quotient $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ ergibt demnach den Dissoziationsgrad α .

2.7 Dissoziationsgrad - Aktivitätskoeffizient

Jene Überlegungen, die zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gemacht wurden, gelten nur unter der Voraussetzung, dass die Ionenkonzentration so klein, die Lösungen also so verdünnt sind, dass die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilchen vernachlässigt werden können ("ungestörte regellose Bewegung"). Ist diese Voraussetzung nicht mehr gegeben, dann wirken sich die Anziehungskräfte der Ionen nach außen hin so aus, als wäre die Konzentration der Ionen geringer als sie es in Wirklichkeit ist.

Ideale Lösung (Anziehungskräfte der Ionen = 0)

Für elektrolytische Dissoziation des Typs



B^+ ... Kation, A^- ... Anion, gilt die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{C_{B^+} \cdot C_{A^-}}{C_{BA}} = K$$

K ... Dissoziationskonstante, C_{B^+} , C_{A^-} ... Ionenkonzentration.

Dissoziationsgrad α und Dissoziationskonstante K hängen bei einem in zwei Ionen zerfallenden ("binären") Elektrolyten durch das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K \cdot V$$

zusammen (V ... Volumen in Liter, in dem 1 Mol des Elektrolyten gelöst ist).

Reale Lösungen (Anziehungskräfte der Ionen $\neq 0$)

Hier muss die tatsächlich vorhandene Ionenkonzentration mit Korrekturfaktoren ("Aktivitätskoeffiziente" f_a) multipliziert werden, die normalerweise kleiner als 1 sind und die wahre Ionenkonzentration $C_{\text{wahr}} = C$ in die nach außen hin wirksame Ionenkonzentration $C_{\text{gemessen}} = a$ verwandeln:

$$a = f_a \cdot C$$

Somit erhalten wir die Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{C_{BA}} = K_a$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_a werden bei gegebener Temperatur mit zunehmender Konzentration und Ladung der in der Lösung befindlichen Ionen kleiner (sie sind nach der Theorie von Debye und Hückel berechenbar).

Mit abnehmender Ionenkonzentration werden die Aktivitätskoeffizienten größer, um bei der Konzentration 0 den Grenzwert 1 zu erreichen. Bei genügend verdünnten Lösungen ("ideale Lösung") weichen daher die Aktivitäten a so wenig von den analytischen Konzentrationen C ab, dass man letztere ohne große Ungenauigkeit in die Gleichgewichtsbeziehung einsetzen kann. Der Einfluss der Ionenanziehung macht sich auch bei anderen Erscheinungen so z.B. bei der elektrischen Leitfähigkeit störend bemerkbar. Auch hier erscheint die Ionenkonzentration geringer als sie es in Wirklichkeit ist. Daher fällt die Leitfähigkeit kleiner aus, als sie nach der wahren Ionenkonzentration zu erwarten wäre. Auch hier muss man bei mittelstarken und starken Elektrolyten mit Hilfe von Konzentrationsfaktoren ("Leitfähigkeitskoeffizienten") f_1 den Einfluss der Ionenanziehung kompensieren.

$$\Lambda_{\text{gemessen}} = f_1 \cdot \Lambda_{\text{wahr}}$$

3 Ausführung der Aufgaben

Bei allen Aufgaben ist für die vorliegende Kupfersulfatlösung $\alpha = 1$ anzunehmen!

- zu 1) Die spezifische Leitfähigkeit der CuSO_4 -Lösung wird in einem "Widerstandsgefäß" mittels einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. Um das Auftreten einer Polarisationsspannung zu vermeiden, wird die Brücke mit Wechselspannung betrieben. Die Wechselspannung (maximal 2 V) wird einem Trenntrafo entnommen. Als Nullinstrument dient ein Oszilloskop. Das Widerstandsgefäß ist ein Glaszylinder mit konstantem Querschnitt mit zwei Kupferelektroden, von denen die eine am Boden des Gefäßes fest angebracht, die andere wie ein Kolben verschiebbar ist. Die Fläche der Elektroden und deren Abstand können gemessen werden. Der Elektrodenabstand wird variiert und der Widerstand R mit der Wheatstone'schen Brücke bestimmt. (vgl. Versuch "Wheatstone'sche Brücke").

Für den Widerstand R einer Flüssigkeitssäule mit der Länge l und der Querschnittsfläche A gilt

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot A}$$

In einem Diagramm werden die Widerstände gegen die Elektrodenabstände aufgetragen. Durch die Messpunkte wird die beste Gerade gelegt. Aus der Steigung der Geraden kann die spezifische Leitfähigkeit berechnet werden. Falls die Gerade nicht durch den Ursprung geht, liegt ein Übergangswiderstand vor.

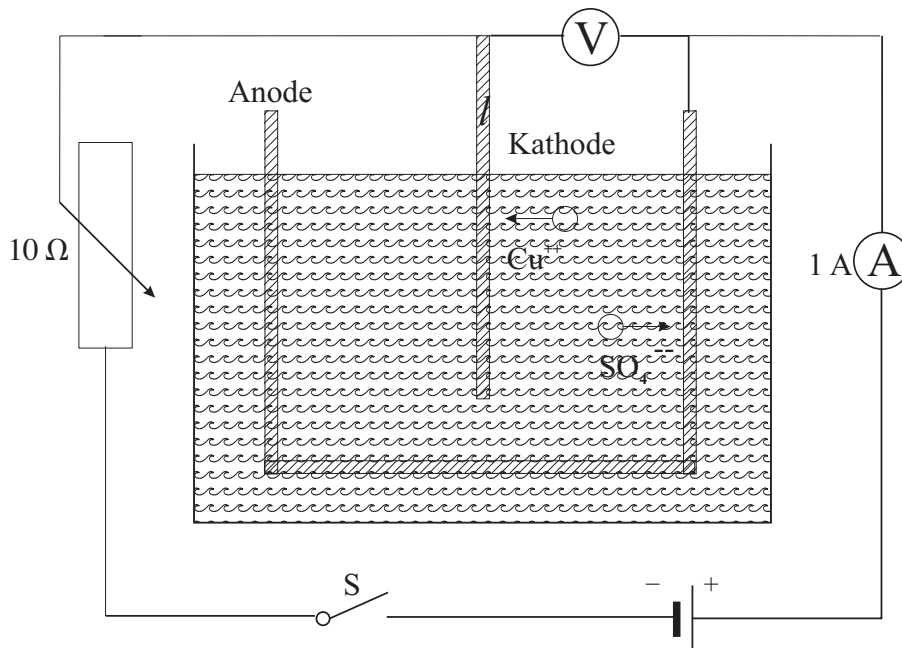
- zu 2) Siehe Aufgabe "Dichtebestimmung"
- zu 3) Die Summe der Ionenbeweglichkeit von Anionen und Kationen kann aus den Gleichungen

$$I = n \cdot \alpha \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-) \cdot A \cdot \frac{U}{l} \quad \text{oder} \quad (3)$$

$$\sigma = n \cdot \alpha \cdot e \cdot z \cdot (u^+ + u^-) \quad (4)$$

berechnet werden.

- (a) Versuchsanordnung bei Anwendung der Gleichung 3;
elektrolytische Zelle: 2 Kupferelektroden, CuSO_4 -Lösung als Elektrolyt. Die Kathode (der beiden Kupferelektroden) wird vor dem Eintauchen in die CuSO_4 -Lösung gut gereinigt und mit der Mettlerwaage (moderne Analysenwaage) gewogen. Da die positiven Cu^{++} -Ionen zur Kathode wandern, muss die gewogene Platte negativ gepolt sein, Vor dem Einschalten des Stromes werden die an den Elektroden haftenden



Luftbläschen entfernt. Mit einem regelbaren Vorschaltwiderstand wird die Spannung so geregelt, dass die Stromstärke genau 1 Ampere beträgt. Man läßt den Strom 30 Minuten lang eingeschaltet und überprüft dabei ständig Stromstärke und Spannung. Nach dem Abschalten des Stromes wird die gewogene Elektrode wieder herausgenommen, vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült und mit einem Heizstrahler langsam getrocknet. Zur Bestimmung der abgeschiedenen Kupfermenge m wird die Elektrode neuerlich gewogen.

Aus Gleichung 3 kann der Ausdruck $(u^+ + u^-)$ berechnet werden (für $\alpha = 1$)

$$u^+ + u^- = \frac{I \cdot l}{n \cdot e \cdot z \cdot A \cdot U}$$

Direkte Messgrößen sind:

- I ... Stromstärke
- l ... Elektrodenabstand
- A ... eintauchende Elektrodenfläche
- U ... Spannung zwischen den Elektroden

Weiters sind bekannt: Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, Wertigkeit der Cu^{++} - und SO_4^{--} -Ionen $z = 2$. Die Zahl der CuSO_4 -Moleküle pro cm^3 Lösung ist zu berechnen aus

$$n = \frac{p\% \cdot \rho \cdot L}{100 \cdot M}$$

Dabei ist die Dichte der CuSO_4 -Lösung mittels eines Aräometers zu bestimmen. Die Konzentration der Lösung in Gewichtsprozenten ($p\%$) kann aus der folgenden Tabelle berechnet werden: Tabellen und Zahlenangaben: Für eine wässrige CuSO_4 -Lösung von $18\text{ }^\circ\text{C}$ gilt:

Tabellen- und Zahlenangaben

Gewichtsprocente	Dichte [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]
0	0,999
5	1,051
10	1,107
15	1.167

Eine geringe Abweichung der Temperatur der Lösung von $18\text{ }^\circ\text{C}$ braucht nicht berücksichtigt zu werden. Das Molekulargewicht M von CuSO_4 ist aus den Atomgewichten zu berechnen:

Chemisches Atomgewicht von Cu ... 63,54; S ... 32,06; O .. 16,00.

- (b) Bestimmung des Leitfähigkeitskoeffizienten f_1 der Kupfersulfatlösung:

$$\Lambda_{\text{gemessen}} = f_1 \cdot \Lambda_{\text{wahr}} \quad \longrightarrow \quad f_1 = \frac{\Lambda_{\text{gemessen}}}{\Lambda_{\text{wahr}}}$$

und

$$\alpha_{\text{wahr}} = \frac{\Lambda_{\text{wahr}}}{\Lambda_{\infty}}.$$

Für

$$\alpha_{\text{wahr}} = 1 \quad \longrightarrow \quad \Lambda_{\text{wahr}} = \Lambda_{\infty}.$$

Für eine CuSO_4 -Lösung bei $18\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Äquivalentleitfähigkeit bei vollständiger Dissoziation

$$\Lambda_{\infty} = 115 \left[\frac{\text{C} \cdot \text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right]$$

- (c) Das elektrochemische Äquivalent von Kupfer kann nach dem 1. Faraday'schen Gesetz aus denselben Messgrößen berechnet werden, die zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit aufgenommen wurden:

$$p = \frac{m}{Q} = \frac{m}{I \cdot t}$$

- (d) Die Faraday'sche Konstante und die Elementarladung können nach dem 2. Faraday'schen Gesetz aus der gemessenen abgeschiedenen Kupfermenge bzw. dem elektrochemischen Äquivalent berechnet werden:

$$F = \frac{\ddot{A}}{p} = \frac{A}{z} \cdot \frac{1}{p}; \quad e = \frac{F}{L}$$

4 Geräte

Widerstandsgefäß, Trenntrafo, Oszilloskop, Netzgerät, elektrolytische Zelle, Analysenwaage, 2 Vielfachmessinstrumente, Messbrücke, Kommutator, Widerstände, Schalter, Mohr'sche Waage, Aräometer, Schublehre, Stoppuhr.