

Bestimmung der Faraday-Konstante

Versuchsziele

- Durchführung einer Elektrolyse.
- Redoxreaktionen praktisch kennenlernen.
- Arbeiten mit dem Hofmanschen Zersetzungsgesetz
- Die Faraday'schen Gesetze kennenlernen.
- Die ideale Gasgleichung verstehen.

Grundlagen

Wenn an eine Salz- oder Säurelösung eine Spannung angelegt wird, so treten an den Elektroden Stoffumwandlungen ein. Durch den Fluss von elektrischem Strom wird somit eine chemische Reaktion erzwungen. Dieser Vorgang wird als Elektrolyse bezeichnet.

Bereits Michael Faraday machte diese Beobachtungen in den 1830er Jahren. Er prägte die Begriffe Elektrolyt, Elektrode, Anode und Kathode und formulierte 1834 die Faraday'schen Gesetze. Diese zählen zu den Grundgesetzen der Elektrochemie und beschreiben die Zusammenhänge zwischen Stoffumsätzen bei elektrochemischen Reaktionen und elektrischer Ladung. Das erste Faraday'sche Gesetz besagt, dass die Stoffmenge n , welche an einer Elektrode abgeschieden wird, proportional zu der Ladung ist, die dabei durch den Elektrolyten transportiert wird.

$$n \text{ bzw. } m \sim Q$$

Die Ladungsmenge Q ist dabei das Produkt aus Stromstärke I und Zeit t bei konstanter Spannung.

$$Q = I \cdot t$$

Das zweite Gesetz ist etwas komplexer. Es besagt, dass die durch eine bestimmte Ladungsmenge Q abgeschiedene Masse m eines Elementes proportional zur Atommasse und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit ist. Vereinfacht scheidet also eine gleiche Ladungsmenge Q aus verschiedenen Elektrolyten immer gleiche Äquivalentmassen M_e ab. Die Äquivalentmassen M_e entspricht dabei der Molmasse eines Elementes dividiert durch seine Wertigkeit z .

$$M_e = \frac{M}{z}$$

Um eine solche Äquivalentmasse abzuscheiden, werden immer 96500 Coulomb/mol benötigt. Diese Zahl ist die Faraday-Konstante, welche auf Grund dieser Unveränderlichkeit eine Naturkonstante ist.

Nun kann man alle Formeln zusammenführen und erhält dabei folgende Formel bezogen auf die bei der Elektrolyse abgeschiedene Masse eines Elementes.

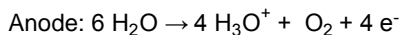
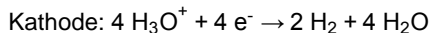


Abb. 1 Versuchsaufbau.

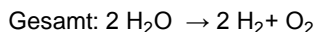
$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

In diesem Versuch soll die Faraday-Konstante über die Elektrolyse von Wasser experimentell bestimmt werden. Hierzu wird der Hofmannsche Wasserzersetzungsgenerator genutzt.

Dabei laufen an der Kathode und Anode der Apparatur folgende Reaktionen ab:




Beides zusammen ergibt die folgende Gesamtreaktion.



Gefährdungsbeurteilung

Während der Arbeit mit Schwefelsäure unbedingt Schutzkleidung tragen. In diesem Versuch entstehen reiner Wasserstoff und Sauerstoff. Beim Ablassen der Gase Schutzbrille tragen. Keine offene Flamme in der Nähe der Apparatur oder beim Ablassen der Gase.

Verd. Schwefelsäure, c = 1 mol/l	
 <p>Signalwort: Achtung</p>	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H315 Verursacht Hautreizungen. H319 Verursacht schwere Augenreizung.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P305+351+338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>

Geräte und Chemikalien

Für den Aufbau im CPS

- 1 Elektrolyseapparat, CPS666 446
- 1 Profilrahmen C50, zweizeilig, für CPS666 425

Für den Aufbau mit Stativmaterial

- 1 Wasserzersetzungsgenerator664 350

Für beide Varianten:

- 1 Thermometer, -10...+50 °C/0,1 K382 35
- 1 DC-Netzgerät 0...16 V/0...5 A521 546
- 1 Digitalmultimeter P531 832
- 1 Experimentierkabel 19 A, 100 cm, Paar501 46
- 1 Experimentierkabel 19 A, 50 cm, Paar501 45
- 1 Messzylinder Boro 3.3, 100 ml, Glasfuß602 953
- 1 Schwefelsäure, verdünnt, 500 ml674 7920

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Aufbau der Apparatur

- Die Apparatur wie in Abb. 1 zu sehen aufbauen.
- Das Metallrohr in die Bodenplatte einsetzen und fest schrauben.
- An das Metallrohr die Halterung für die Apparatur befestigen und diese darin einsetzen.
- Die Halterung für das Niveaugefäß hinten an der Platte für die Apparatur befestigen und diese darin einsetzen.
- Die beiden Platinelektroden unten an der Glasapparatur anschrauben. Dazu die beiden Plastikklappen abschrauben.

6. Die Plastikklappen sowie die Dichtungen bis zum Metallende der Elektroden schieben und die Plastikklappen wieder auf die Glasapparatur aufschrauben.

7. An das Niveaugefäß den Schlauch anschließen und mit der Elektrolyseapparatur über die freie Verschraubung in der Mitte verbinden.

8. Mittels der beiden längeren Experimentierkabel die Platinelektroden mit dem Digitalmultimeter P an den Eingängen mit der Beschriftung Output verbinden.

9. In den Ausgang mit der Beschriftung Input die anderen beiden Experimentierkabel stecken und mit dem DC-Netzgerät verbinden.

Vorbereitung des Versuches

1. Da destilliertes Wasser alleine eine zu geringfügige Leitfähigkeit hat, wird die Apparatur mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt.

2. Vor dem Versuch dafür die 2 N Schwefelsäure weiter verdünnen. Dazu 150 ml destilliertes Wasser mit 50 ml der Schwefelsäure mischen.

Hinweis: Das Wasser unbedingt vorlegen und dann die Säure dazu geben. Sonst entsteht zu viel Wärme und die Schwefelsäure würde herausspritzen.

3. Die Apparatur über das Niveaugefäß mit der verdünnten Säure füllen. Dazu die Hähne an den beiden Schenkeln öffnen.

4. Darauf achten, dass beim Füllen keine Luftblasen an den Elektroden hängen bleiben und anschließend die beiden Hähne wieder verschließen.

Durchführung

1. Zum Starten des Versuches das DC-Netzgerät einschalten und eine Spannung von 10 V einstellen. Anschließend das Digitalmultimeter einschalten und die Startzeit notieren.

Hinweis: Es sollten an beiden Platinelektroden aufsteigende Luftblasen zu beobachten sein, welche sich in den beiden Schenkeln sammeln.

2. Nach ca. 15 min kann der Versuch beendet werden. Dazu das DC-Netzgerät abschalten und die Endzeit sowie die zu der Zeit bestehende Stromstärke notieren.

3. Es können nun an Anode und Kathode die jeweiligen Volumina an entstandenem Gas abgelesen werden.

4. Die Ablesung der Gasvolumina muss bei Außendruck erfolgen. Das Niveaugefäß beim Ablesen so senken, dass sich der Flüssigkeitsspiegel im Niveaugefäß auf gleicher Höhe wie der Flüssigkeitsspiegel des jeweiligen Schenkels befindet.

5. Mit Hilfe des Thermometers die während des Versuches herrschende Temperatur notieren.

Beobachtung

Sobald die Spannung von 10 V eingeschaltet wird, steigen an beiden Platinelektroden Gasblasen auf. Am Digitalmultimeter P kann dabei die gemessene Stromstärke / abgelesen werden. Weiterhin ist zu beobachten, dass in dem Schenkel der Kathode, in welchem Wasserstoff entsteht, das Gasvolumen doppelt so schnell ansteigt. Dies liegt daran, dass Wasser doppelt so viele Wasserstoffatome enthält wie Sauerstoff, welcher sich an der Anode bildet. Nach einer Reaktionszeit von mindestens 15 min kann der Versuch gestoppt werden und die genauen Volumina sowie die Stromstärke, Temperatur und Zeit notiert werden.

Auswertung

Die Auswertung des Versuches kann auf zwei Weisen erfolgen, je nach Kenntnisstand der Schüler. Auf der einen Seite kann das Gesetz von Avogadro (SI) die verwendet werden

(SII) oder die Faraday-Konstante wird über die allgemeine Gasgleichung berechnet.

Für die Berechnung werden die in Tabelle 1 aufgeführten Werte benötigt, welche während des Versuches ermittelt wurden. Die Werte für Stromstärke I , die Zeit t , die Temperatur T und die Volumina für Wasserstoff und Sauerstoff werden dabei experimentell ermittelt. Der Wert für die Spannung steht fest, da für den Versuch eine Spannung von 10 V am Netzgerät eingestellt wird. Für den Luftdruck wird der Standardluftdruck von 10^5 Pa bzw. 10^5 Nm⁻² verwendet.

Tab. 1 Benötigte Werte zur Bestimmung der Faraday-Konstante.

Parameter	Messwerte
I	0,31 A
U	10 V
t	900 s
p	10^5 Pa = 10000 hPa = 10^5 Nm ⁻²
T	22 °C = 295 K
$V(\text{H}_2)$	35 ml = $3,5 \cdot 10^{-6}$ m ³
$V(\text{O}_2)$	17,5 ml = $1,75 \cdot 10^{-6}$ m ³

Bestimmung der Faraday-Konstante mit dem Gesetz von Avogadro

Für die Berechnung nach dem Gesetz von Avogadro wird folgende Formel herangezogen:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1}$$

Dabei werden für Druck p_0 und Temperatur T_0 Standardbedingungen festgelegt, das heißt $p_0 = 1013$ hPa und $T_0 = 273$ K. Die Werte für Druck p_1 , Temperatur T_1 und Volumen V_1 können Tabelle 1 entnommen werden.

Die Formel wird zur Berechnung nach Volumen V_0 umgestellt.

$$V_0 = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_0}{T_1 \cdot p_0}$$

$$V_0 = \frac{1000 \text{ hPa} \cdot 35 \text{ ml} \cdot 273 \text{ K}}{1013 \text{ hPa} \cdot 295 \text{ K}}$$

$$V_0 = 31,97 \text{ ml}$$

Unter Normbedingungen liegt 1 mol Gas in 22,4 l vor. Um die Stoffmenge an Wasserstoffgas zu berechnen, welche bei V_0 vorliegt den Wert für V_0 in die folgende Formel einsetzen.

$$n(\text{H}_2) = \frac{V_0}{22,4 \text{ l}} = 1,4 \text{ mmol}$$

Um diese Menge abzuschneiden, flossen $I = 0,31$ A in $t = 900$ s, dies entspricht, multipliziert man Stromstärke I und Zeit t miteinander, 279 As. Um den Wert für 1 mol zu erhalten, muss durch $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol geteilt werden.

Dann entspricht die Faraday-Konstante F für H_2 einem Wert von 199 285 As/mol. Da in H_2 jedoch $z = 2$ Wasserstoff (H) vorliegen, wird der Wert noch durch 2 dividiert.

Somit wurde ein Wert von $F = 99\,643$ As/mol ermittelt.

Bestimmung der Faraday-Konstante mit der allgemeinen Gasgleichung

Für die Bestimmung der Faraday Konstante F wird zunächst die Stoffmenge n für Wasserstoff mit Hilfe der folgenden idealen Gasgleichung berechnet.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Diese wird nach der Stoffmenge n für Wasserstoff umgestellt.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

Das Ergebnis wird anschließend mit 2 multipliziert, da Wasserstoff in zweiatomiges Gas ist, um die genau entstandene Stoffmenge zu erhalten.

Die Faraday-Konstante ist definiert als:

$$F = \frac{I \cdot t}{n}$$

Das entstandene Volumen an Wasserstoff wird mit der idealen Gasgleichung in eine Stoffmenge umgerechnet. Dazu werden die Werte aus Tabelle 1 zunächst in die Formel für die ideale Gasgleichung eingesetzt, zur Berechnung von $n(\text{H}_2)$.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{10^5 \text{ Nm}^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,32 \frac{\text{Nm}}{\text{K}} \cdot 295 \text{ K}}$$

$$n_{\text{H}_2} = 1,4 \text{ mmol}$$

Wasserstoff ist ein zweiatomiges Gas, weswegen die ermittelte Stoffmenge mit 2 multipliziert werden muss, um herauszufinden wieviel mol Wasserstoff (H) entstanden sind. In diesem Fall sind es 2,8 mmol.

Die Faraday-Konstante kann nun mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$F = I \cdot t \cdot \frac{1}{n}$$

$$F = \frac{0,31 \text{ A} \cdot 900 \text{ s}}{2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$F = 99\,643 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$$

Der theoretische Wert für die Faraday-Konstante beträgt 96 500 As/mol.

Ergebnis

In diesem Versuch wird über die elektrolytische Zersetzung von Wasser die Faraday-Konstante bestimmt. Dabei wird Wasser in seine gasförmigen Bestandteile zersetzt. Über das entstandene Volumen des dabei entstehenden Wasserstoffes, der Dauer des Versuches, der Umgebungstemperatur und der dabei gemessenen Stromstärke wird die Faraday-Konstante berechnet. In diesem Versuch wurde eine Faraday-Konstante von 99643 As/mol mit beiden Berechnungswegen bestimmt, dies entspricht einer Abweichung von 3% vom theoretischen Wert. Dies entspricht einer ganz normalen Messungsgenauigkeit. Es werden für beide Berechnungen gleiche Ergebnisse gefunden, da sowohl das Gesetz von Avogadro und die allgemeine Gasgleichung darauf beruhen, dass bei gleicher Temperatur, gleiche Volumina aller Gase die gleiche Anzahl an Teilchen enthalten. Hierfür wurde auch die allgemeine Gaskonstante R eingeführt. Da bei beiden Berechnungen die gleichen Volumina herangezogen wurden, ergibt dies gleiche Stoffmengen an Wasserstoff. Da auch die Ladungsmenge Q dieselbe ist und die Faraday-Konstante eine Naturkonstante ist, werden für die Abscheidung gleicher Stoffmengen bei gleicher Ladungsmenge immer für 1 mol eines Stoffes 96500 As/mol benötigt.

Reinigung und Entsorgung

Nach Beenden des Versuches kann der Wasserzersetzungsgesetzapparat gefüllt bleiben und ist somit sofort für einen weiteren Versuch einsatzbereit.

Soll die Apparatur entleert werden, so kann die verdünnte Schwefelsäure mit viel Wasser im Abfluss entsorgt werden.