

5 Elektrolyse, Gasgesetz, Bestimmung der Faraday-Konstanten (Versuch 19)

Aufgabe:

Man bestimme die Faradaysche Konstante durch Elektrolyse von mit Schwefelsäure (bzw: Natriumsulfat, siehe unten) versetztem Wasser.

Stichworte zur Vorbereitung:

Stromstärke und Ladung, Elektrolyse, Gasgesetze (Zustandsgleichung für ideale Gase), Mol, Avogadro- bzw. Loschmidtzahl, Elementarladung, Faradaykonstante, Hoffmannscher Wasserzersetzungsgesetz.

Theorie

Der Strom wird in metallischen Leitern und auch in Halbleitern durch Elektronen transportiert. In Elektrolyten - also auch im Gewebe des menschlichen Körpers - geschieht dieser Transport durch Ionen.

In dem mit etwas Schwefelsäure versetzten Wasser eines Wasserzersetzungsgesetzes liegen im wesentlichen die Ionen HSO_4^- , SO_4^{2-} und H_3O^+ vor. Legt man nun eine Spannung an die Elektroden, so setzen sich die Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in Bewegung, und es kommt zur Abscheidung. An der negativen Elektrode entsteht aus 2 H_3O^+ -Ionen ein H_2 -Molekül, an der positiven Elektrode über einen komplizierteren Mechanismus O_2 . Im Endeffekt wird also bei unveränderter Menge der Schwefelsäure das Wasser elektrolysiert. Bei einer Stromstärke von I Ampère (A) fließt in einer Zeit von t Sekunden (s) eine Ladungsmenge Q von $I \cdot t$ Coulomb (C) durch den Elektrolyten. Wenn die Ladung eines Ions z Elementarladungen e beträgt, so werden also Q/ze Ionen abgeschieden. H_3O^+ hat $z = 1$, es werden also $Q/2e$ H_2 -Moleküle erzeugt (weil zwei Ionen pro Molekül nötig sind). Zur Abscheidung von n Mol H_2 ist demgemäß die Ladung

$$Q = 2e \cdot N_l \cdot n \quad (20)$$

erforderlich. $N_l = 6.0 \cdot 10^{23}$ /mol ist die Zahl der Moleküle pro Mol und heißt Loschmidt- oder Avogadro-Zahl. Bei bekanntem n und Q kann man aus dieser Gleichung das Produkt aus den beiden fundamentalen Konstanten Elementarladung und Loschmidt-Zahl bestimmen:

$$F = e \cdot N_l \simeq 10^5 \text{ C/mol (Coulomb pro mol)}. \quad (21)$$

F heißt Faraday-Konstante.

Woher kennt man die Zahl n der abgeschiedenen Mole?

Bei einem Gas läßt sich n sehr einfach aus dem abgeschiedenen Volumen bestimmen. Es gilt nämlich das Gasgesetz ("Zustandsgleichung des idealen Gases"):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (22)$$

das Druck P , Volumen V , Temperatur T und Molzahl n in einfacher Weise miteinander verknüpft. T ist die Kelvintemperatur (Einheit K), die man aus der Celsius-temperatur t_c durch $T = t_c + 273$ K gewinnt. Die Konstante R heißt universelle Gaskonstante, weil sie für alle Gase (und damit auch für alle Gasgemische) den gleichen Wert hat:

$$R = 8,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (Joule pro Mol und Kelvin)}. \quad (23)$$

Durch eine Ladungsmenge Q werden an der Kathode $Q/2e$ H_2 -Moleküle erzeugt. Dies entspricht (mit der Loschmidtzahl $N_L = 6 \cdot 10^{23} / \text{mol}$) $n = Q/2eN_L = PV/RT$ mol. Aus n und Q läßt sich die Faradaykonstante (das Produkt aus den beiden fundamentalen Konstanten Elementarladung und Loschmidtzahl) bestimmen :

$$F = eN_L = \frac{Q RT}{2 p V} \simeq 10^5 \text{ C/mol} . \quad (24)$$

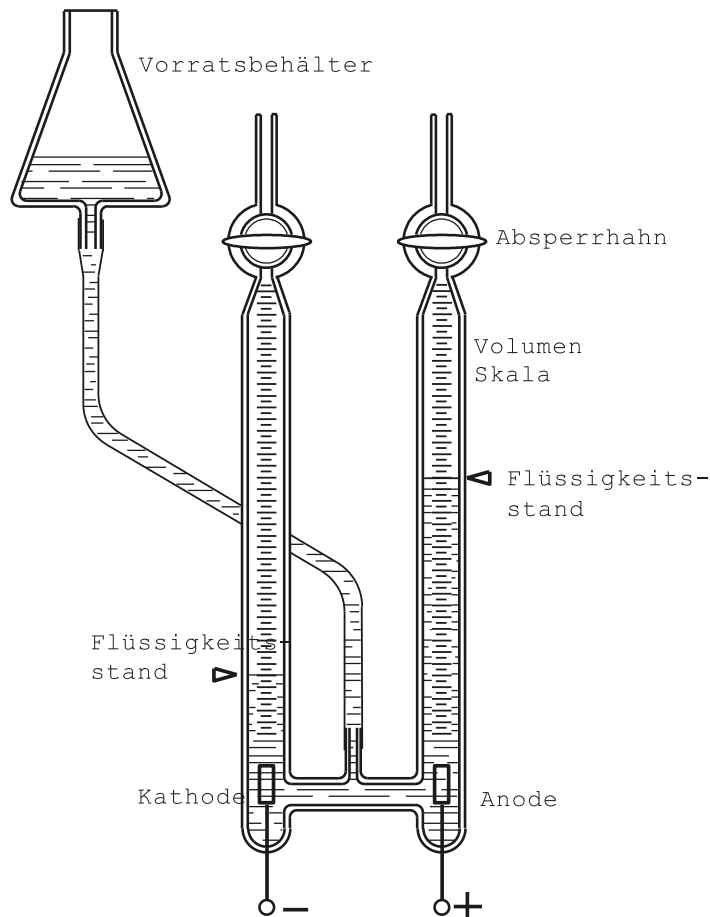


Abbildung 14: Hoffmannscher Wasserzersetzungsgararat

Durchführung:

Der Versuch soll bei konstanter Stromstärke I durchgeführt werden ($Q = It$). Die Netzgeräte können auf eine konstante maximale Stromstärke eingestellt werden. Das Volumen des produzierten Wasserstoffs ist auf der Skala (in ml) abzulesen und in Abhängigkeit von der Zeit (Stoppuhr) aufzutragen. Der atmosphärische Druck ist an einem Barometer (hängt beim Versuch), die Temperatur mit dem Thermometer im Vorratsbehälter zu messen zu messen. Aus der Steigung der Geraden ist unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur die Faraday-Konstante F zu bestimmen. Zum Ablesen des Gasvolumens (Skala in ml) ist der hydrostatische Druck auszugleichen.

Zubehör:

Wasserzersetzungsgararat nach Hoffmann mit zwei Gasauffangrohren, Vorratsgefäß in der Höhe verstellbar. Multimeter, regelbare Gleichspannungsquelle, Stoppuhr, Thermometer, Barometer.

Fragen nach der Durchführung:

Können Sie die Einheit von R aus der Gasgleichung ablesen? Dazu müssen Sie sich zunächst die Einheit von $P \cdot V$ überlegen! Das Gasgesetz spielt in der Physiologie eine wichtige Rolle, einmal bei den Atmungsvorgängen, dann aber auch bei der Erscheinung des osmotischen Drucks. Mit Hilfe des Gasgesetzes läßt sich aus dem abgeschiedenen Volumen V über $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$ die Molzahl berechnen, wenn P und T bekannt sind.

Wie groß ist nach der Gasgleichung das Volumen eines Mols beim Normaldruck von 1013 mbar (Millibar) und einer Normaltemperatur von 273 K? Dazu muß man wissen: 1 bar = 10^5 Nm^{-2} oder Pa (Pascal = SI-Druckeinheit)

Welche Prozesse spielen sich bei der Elektrolyse ab? Anstelle von Schwefelsäure (wie oben angegeben) wurde dem Wasser Natriumsulfat (Na_2SO_4) zugesetzt. Was ist der Vorteil? Ändert sich etwas am Ergebnis? Was geschieht, wenn man dem Wasser statt dessen Kochsalz (NaCl) oder Kupfersulfat (CuSO_4) zusetzt?

Warum verwendet man nicht die Menge des abgeschiedenen Sauerstoffs zur Bestimmung der Faradaykonstante?

Wie lange dauert die Erzeugung von 1 Liter Wasserstoff bei Laborbedingungen, wie lange die von 1 Liter flüssigem Wasserstoff (Dichte $0,07 \text{ g/cm}^3$) bei einer Stromstärke von 10 A?

Muß zum Ausgleich des hydrostatischen Drucks die Wassersäule beim O_2 berücksichtigt werden?

Literatur:

[Wal], [Ger]