

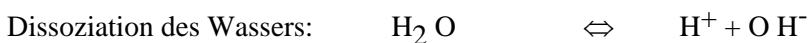
Elektrolyse (Hofmannscher Apparat)

Stichworte: Faradaysche Gesetze, elektrochemisches Äquivalent, Elektrolyse, Galvanisierung, Faradaykonstante

1 Grundlagen

Elektrolyte sind Stoffe, die der elektrolytischen Dissoziation unterliegen und demzufolge in der Schmelze und in Lösungen den elektrischen Strom leiten. Dabei findet an den Elektroden eine chemische Zersetzung des Stoffes (Elektrolyse) statt. Wesentlich für die Leitfähigkeit des Stoffes in der Lösung ist seine, zumindest teilweise, Dissoziation in Ionen. Im elektrischen Feld tritt ein Ionenstrom auf, dabei wird Materie und Ladung transportiert. Werden Metallionen transportiert, dann entsteht an der Kathode ein Niederschlag des Metalles. Die Kathode wird dadurch verkupfert, vernickelt, verchromt usw. (Galvanisierung).

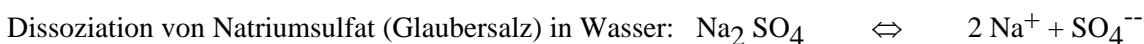
Wenn an den Elektroden nur Wasserstoff bzw. Sauerstoff entsteht, kann man für die Nettoreaktionen an den Elektroden ansetzen:



Die genauen Vorgänge der chemischen Zersetzung an den Elektroden, des Ladungstransportes und der Dissoziation sind im Einzelnen kompliziert und auch nicht Gegenstand dieses Versuches. Beobachtbar an den Elektroden ist nur die Bildung der Gase Sauerstoff und Wasserstoff.

1.1 Prinzip der Wasserzerlegung

Im reinen Wasser ist die Konzentration der H^+ - und OH^- - Ionen sehr klein, (10^{-14} mol/l), daher fließen entsprechend kleine Ströme. Der Elektrolysestrom läßt sich wesentlich erhöhen, wenn man ein Salz zugibt, das im Wasser vollständig dissoziiert, sich aber an der Nettoreaktion nicht beteiligt. In diesem Experiment wurde Natriumsulfat zur Verbesserung der Leitfähigkeit zugesetzt.



Die Elektrolyse unterliegt der Ladungserhaltung. Zugleich muss die Lösung insgesamt neutral bleiben. Es werden also von der Anode genauso viele Elektronen pro Zeiteinheit aufgenommen, wie von der Kathode abgegeben werden. Die Kathodengleichung muss daher noch mit 2 multipliziert werden, um beide Elektrodengleichungen zusammenfassen zu können. Jedes Mal, wenn 4 Elektronen bewegt werden, werden 2 Wasserstoffmoleküle und 1 Sauerstoffmolekül frei.

Durch Vergleich der Masse m des entstehenden Stoffes mit der transportierten Ladung Q erhält man eine für diesen Stoff typische Konstante, die elektrochemisches Äquivalent \ddot{A} genannt wird.

$$m = \ddot{A} \cdot Q = \ddot{A} \cdot I \cdot t \quad \text{1. Faradaysches Gesetz} \quad (1)$$

\ddot{A} ist für jeden Stoff verschieden, und zwar wegen der unterschiedlichen Molmasse und der unterschiedlichen Anzahl der Ladungen pro Ion. Will man eine von diesen Eigenschaften unabhängige Konstante gewinnen, so muss man die Ladung auf die Stoffmenge n (in mol) mal der Ladungszahl z pro Molekül des entstehenden Stoffes beziehen. Für Sauerstoff O_2 gilt z. B. $z = 4$.

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

2. Faradaysches Gesetz

F ist eine stoffunabhängige Konstante, die angibt, welche Ladung ein kmol Elektronen hat oder welche Ladung aufgebracht werden muss, um 1 kmol eines einwertigen Iones zu entladen. F entspricht der Ladung, die man benötigt, um ein halbes kmol H_2 zu erzeugen, obwohl H^+ ein einwertiges Ion ist. Man muss also immer wissen, worauf man die Ladung bezieht: Auf die Menge der entladenen Ionen oder die Menge des entstehenden Stoffes!

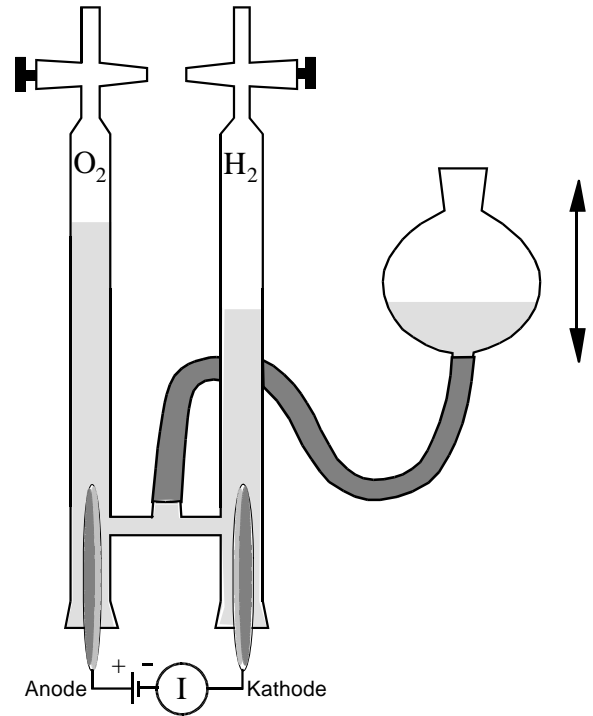


Abb. 1: Hoffmannscher Apparat

Wegen

$$\frac{m}{M} = n \quad (M = \text{molare Masse}) \quad (3)$$

hängen F und \ddot{A} wie folgt zusammen:

$$\ddot{A} = \frac{M}{z \cdot F} \quad (\text{mit } F = 9,6485 \cdot 10^4 \frac{As}{mol}) \quad (4)$$

Die Entdeckung der beiden Elektrolyse-Gesetze durch Faraday (1791 - 1867) war eine Stütze für die Atomtheorie dieser Zeit.

Aus moderner Sicht sind die Gesetze unmittelbar einsichtig:

Zum elektrolytischen Transport eines z -wertigen Ions der Masse m_M müssen z Elektronen durch den Stromkreis wandern, somit ist

$$\ddot{A} = \frac{m}{Q} = \frac{m_M}{z \cdot e} ; \quad (5)$$

zum Transport eines Mols z -wertiger Ionen sind $z \cdot N_A$ Elektronen erforderlich, somit ist

$$\frac{Q}{n} = z \cdot N_A \cdot e = z \cdot F \quad (6)$$

2 Aufgabenstellung

Elektrolytische Abscheidung von Wasserstoffgas:

- Bestimmung der transportierten Ladung sowie der abgeschiedenen Stoffmenge und Masse.
- Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents \ddot{A} für Wasserstoff.
- Bestimmung der Faraday-Konstante F .
- Bestimmung der Unsicherheiten für \ddot{A} und F .
- Theoretische Berechnung von \ddot{A} und F ; Untersuchung der Abweichungen.
- Im Hinblick auf das „Solarwasserstoff-Zeitalter“: Wirkungsgrad der Elektrolyse

3 Versuchsdurchführung

Zu Versuchsbeginn müssen die Flüssigkeitsspiegel in beiden Schenkeln des Apparats auf die Höhe der dazu geöffneten Ventile gestellt werden (mittels Verschieben des Ausgleichsgefäßes), danach Ventile schließen.

- Bei schwergängigen Ventilen keine Gewalt anwenden, sondern die Aufsicht benachrichtigen.
- Das Netzgerät liefert eine Gleichspannung von ca. 30 V.
- Der Hauptschalter ist auf der Rückseite des Geräts.
- Mit dem Schalter an der Vorderseite wird der Versuch gestartet.

Notieren Sie die Messunsicherheiten der Meßgeräte für eine spätere Auswertung (gegebenenfalls ihre Schätzwerte).

3.1 Messung

3.1.1 Ladung

Wenn mit dem Schalter an der Vorderseite des Geräts die Spannung an die Elektrolysezelle angelegt wird, zeigt das Messgerät die elektrische Stromstärke im Stromkreis an. Außerdem wird dabei die eingebaute elektronische Uhr gestartet (Reset-Taste der Uhr neben dem Zählwerk). Der Strom wird mindestens einmal in der Minute abgelesen, um Schwankungen des Stromes berücksichtigen zu können. Der Stromkreis bleibt so lange eingeschaltet, bis der Schenkel des Gefäßes an der Kathodenseite zu etwa 2/3 mit Wasserstoffgas gefüllt ist.

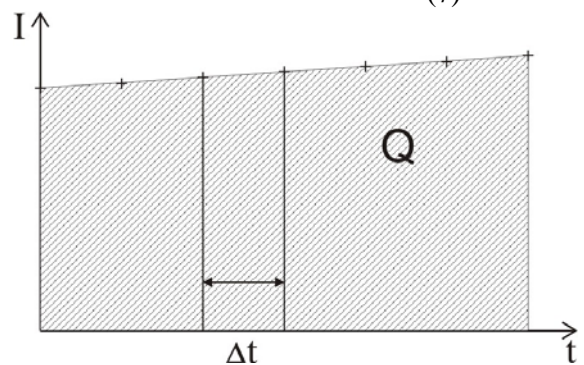
Zur Bestimmung der Ladung wird die Stromstärke in regelmäßigen Zeitintervallen Δt (mindestens zweimal pro Minute) gemessen und protokolliert und danach graphisch aufgetragen.

Die bei der Elektrolyse transportierte Ladung ist

$$Q = \int I \cdot dt = \sum I_k \cdot \Delta t_k \quad (7)$$

Beim Elektrolyse-Prozess erwärmt sich das Wasser, deshalb ändert sich die Stromstärke während des Versuchs. Meist lässt sich der Stromverlauf $I(t)$ durch eine Gerade annähern. Die Ladung ist dann proportional zur trapezförmigen Fläche im $I(t)$ -Diagramm.

Mit dem Hoffmannschen Gerät werden die Gase Wasserstoff und Sauerstoff getrennt aufgefangen.



3.1.2 Temperatur

Wegen der Wassererwärmung steigt auch die Gastemperatur über die Raumtemperatur an. Die Temperatur des Wasserstoffs wird mit einem Kontaktthermometer außen am Glasgefäß gemessen.

3.1.3 Volumen und Druck

Das Volumen des über dem Flüssigkeitsspiegel eingeschlossenen Gases hängt vom Gasdruck ab, dieser ist bestimmt durch den äußeren Luftdruck und die Höhe der Wassersäule zwischen Messrohr und Ausgleichsgefäß. Wenn die Flüssigkeitsspiegel im Messrohr und im Ausgleichsgefäß auf gleicher Höhe sind, dann ist der Gasdruck p_M im Messrohr gleich dem am Barometer an der Wand ablesbaren Außendruck. Das Ausgleichsgefäß kann dazu auf einer Schiene vertikal verschoben werden.

- Die abgeschiedenen Gasvolumen von Wasserstoff und Sauerstoff sind auf diese Weise zu bestimmen.

Frage: Welchen Einfluss hat jeweils das Niveau der anderen Säule?

Das Gasvolumen ist durch einen gekrümmten Flüssigkeitsmeniskus begrenzt. Diese Meniskusbildung ist bei der Skalengraduierung bereits berücksichtigt. Abzulesen ist an der tiefsten Stelle der Flüssigkeitsoberfläche.

Im Messrohr ist nicht nur das freigesetzte reine Gas; beim Durchperlen durch den wässrigen Elektrolyten hat sich das Gas mit Wasserdampf gesättigt. Außerdem ist Sauerstoff zu einem gewissen Teil im Wasser gelöst. Die weitere Berechnung beschränkt sich daher auf das **Wasserstoffgas**.

Der Gasdruck im Meßrohr p_M setzt sich zusammen (Addition der Partialdrucke) aus

- Teildruck von Wasserstoff p_{H_2} und
- Teildruck von gesättigtem Wasserdampf p_s über dem Elektrolyten:

$$p_M = p_{H_2} + p_s \quad (8)$$

Der Sättigungsdampfdruck über dem verdünnten Natriumsulfat beträgt $p_s = 0,9 \cdot p_w$

p_w ist der Sättigungsdampfdruck über reinem Wasser, er ist für die jeweilige Gastemperatur aus der Tabelle 1 im Anhang auf Seite 7 zu entnehmen.

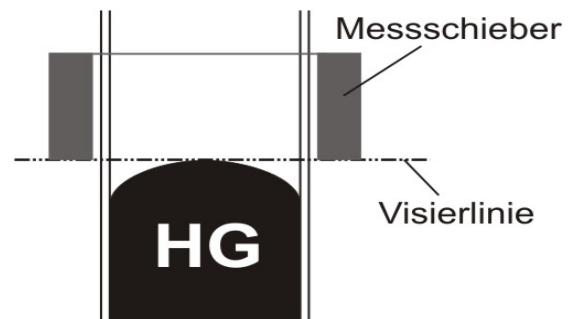
Somit ist der Druck des reinen Wasserstoffgases

$$p_{H_2} = p_M - p_s = p_M - 0,9 \cdot p_w \quad (9)$$

mit p_M Barometerdruck.

3.1.4 Messung des Luftdrucks mit dem Hg-Barometer

Beim Quecksilberbarometer an der Wand wird der Luftdruck durch Vergleich mit dem Druck bzw. der Höhe einer Quecksilbersäule bestimmt. Außen an der Glasröhre mit der Hg-Säule ist ein vertikal verstellbarer Messschieber. Er wird so eingestellt, dass beim Visieren seine Unterkante gerade in Höhe der Hg-Kuppe liegt. Die Höhe ist dann mit Nonius ablesbar; der Nullstrich des Nonius ist die Unterkante des Messschiebers.



Falls die Messung bei 0°C ausgeführt wird, ergibt sich der Luftdruck zu

$$p = \rho_0 \cdot g_M \cdot h_0 \quad (10)$$

$\rho_0 = 13,5951 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	Dichte von Hg bei 0°C
$g_M = 9,80733 \text{ m/s}^2$	Präzisionswert für München
h_0	Höhe der Hg-Säule bei 0°C

Tatsächlich wird aber bei Raumtemperatur die Höhe h' gemessen. Die gesuchte Höhe ist

$$h_0 = h' - \Delta h \quad (11)$$

Der Korrekturwert Δh ist in Abhängigkeit von Temperatur ϑ und Höhe h' tabelliert; die Tabelle hängt beim Barometer aus.

3.2 Bestimmung von Stoffmenge und Masse des Wasserstoffgases

Aus den gemessenen Werten Volumen, Druck und Temperatur für das abgeschiedene Wasserstoffgas ist dessen Stoffmenge und Masse zu bestimmen. Dazu wird die Zustandsgleichung für das ideale Gas angewandt:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (12)$$

$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	(allgemeine Gaskonstante)
$p = p_{H_2}$	Druck des Wasserstoffgases
V	Gasvolumen
T	absol. Temperatur des Gases

Mit dieser Gleichung wird die Stoffmenge n (in mol) und daraus die Masse m (in g) berechnet. Zur Umrechnung wird die molare Masse von Wasserstoffgas H_2 benötigt; dazu im Periodensystem nachschlagen.

3.3 Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents und der Faraday-Konstante

- a) Berechnen Sie aus Ihren Messwerten das elektrochemische Äquivalent \ddot{A} für Wasserstoff.
- b) Berechnen Sie aus Ihren Messwerten die Faraday-Konstante F .
- c) Aus den Unsicherheiten der Messwerte für Q , p , V , T sind die relativen und absoluten Unsicherheiten von \ddot{A} und F zu bestimmen.

Verwenden Sie dabei den folgenden vereinfachten Ansatz für die **maximalen Unsicherheiten und ihre Fortpflanzung**:

$$\text{aus } n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{folgt } \frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta T}{T} \quad (13)$$

$$\text{aus } Q = \frac{I}{t} \quad \text{folgt } \frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta t}{t} \quad (14)$$

Schätzen Sie die Ungenauigkeiten der Messgrößen ab nach der jeweiligen Ablesegenauigkeit bzw. dem Skalenstrichabstand. Für ΔI sind die zufälligen Stromschwankungen und die Anzeigegenauigkeit des Zeigermessinstruments zu berücksichtigen.

- Bei welchen Messgrößen treten zusätzlich noch systematische Abweichungen auf?
- Bei welchen Messgrößen sind die zufälligen Abweichungen für das Ergebnis am bedeutsamsten?

Schließlich ergibt sich

$$\frac{\Delta \ddot{A}}{\ddot{A}} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta Q}{Q} ; \quad \frac{\Delta \ddot{A}}{\ddot{A}} = \frac{\Delta F}{F} \quad (15)$$

und daraus $\Delta \ddot{A}$ und ΔF .

d) Theoretische Berechnung von \ddot{A} und F nach Gl. (5) und (6).

e) Vergleichen Sie zwischen experimentell ermittelten und theoretischen Werten.

- Wie groß sind die Abweichungen?
- Liegt die Abweichung innerhalb der Messunsicherheit?

3.4 Bestimmung des Wirkungsgrades der vorliegenden Elektrolyse

In der Diskussion über ein Szenario für eine künftige Energieversorgung taucht der Vorschlag auf, Sonnenenergie in Solarzellen in elektrische Energie zu verwandeln und damit Wasser zu elektrolysieren. Die Solarenergie ist damit zum Teil in die chemische Energie des Wasserstoffs übergegangen, und dieser kann in Behältern zum Verbraucher transportiert werden. Informieren Sie sich über den Heizwert von Wasserstoff und berechnen Sie den Wirkungsgrad der Elektrolyse im vorliegenden Versuch.

4 Für Dickbrettbohrer

1. Was sind die Aussagen des 1. und 2. Faradayschen Gesetzes in ihrer ursprünglichen, historischen Bedeutung, d.h. nicht aus dem Blickwinkel der atomistischen Beschreibung?
2. Warum muss die Spannung zwischen Kathode und Anode des Elektrolysegefäßes nicht gemessen werden?
3. Auf die Ionen im elektrischen Feld zwischen Kathode und Anode wirkt eine elektrostatische Kraft. Wie ist der Bewegungsablauf der Ionen nach Einschalten der Spannung?
4. Was versteht man unter Sättigungsdampfdruck? Wie unterscheidet sich ein Dampf von einem idealen Gas?

Anhang:

Tabelle 1: Sättigungsdampfdruck des reinen Wassers

ϑ in °C	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
p in hPa	15,96	17,02	18,08	19,28	20,61	21,94	23,27	24,73	26,33	28,06	29,79	31,65	33,51

Literatur:

Dobrinski, Krakau, Vogel: *Physik für Ingenieure*; Teubner Verlag, (1988); S. 251 ff
Gerthsen, Kneser, Vogel; *Physik*; Springer

