Auswertung Versuch 21:

Elektrolyse

von: Jonas Schweer

am: 21.09.24

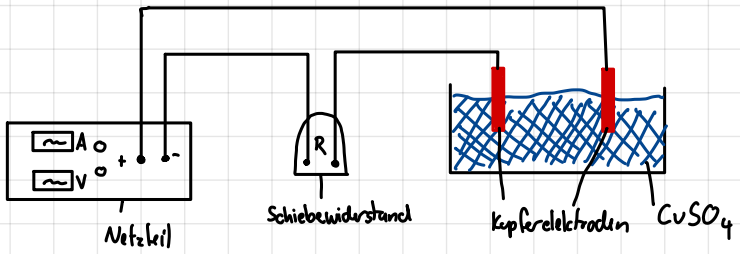
1. Einleitung

1.1 Motivation

In diesem Versuch wollen wir mit Hilfe zwei verschiedener Elektrolyse versuche die Faraday-Konstante bestimmen. Dies wollen wir einmal durch Massenänderung der Elelctroden berechnen und einmal durch Gasbildung während der Elektrolysereaktion.

1.2 Messaufbau

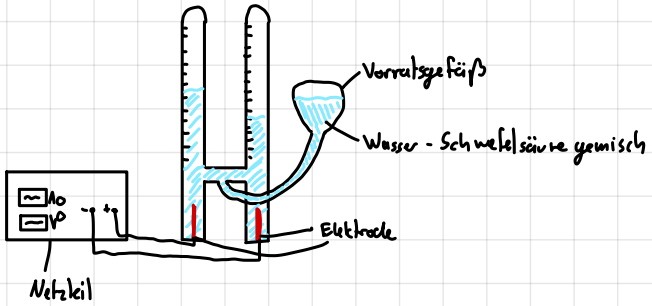
Für die erste Messung platzieren wir 2 Kupferelektroden in eine $CuSO_4$-Lösung. Die beiden Platten werden nun über einen Schiebewiderstand mit einem Netzteil verbunden. Wir stellen Netzteil und Schiebewiderstand so ein, dass ein konstanter Strom von 0,5 A bis 1A fließt. Wir lassen diesen Aufbau einige Zeit laufen und messen die Zeit mit einer Stoppuhr.



Skizze 1: Aufbau für Messung 1

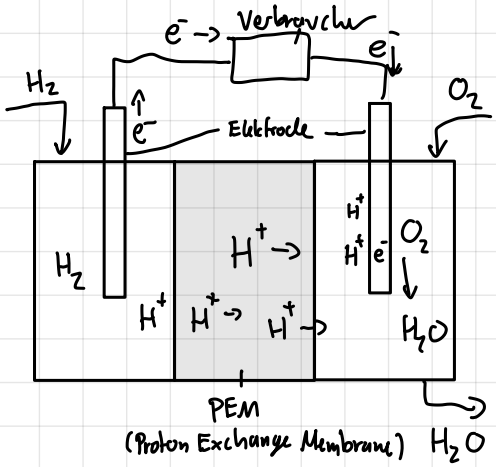
Bei der zweiten Messung nutzen wir einen Wasserzersetzungsapparat nach Hoffmann. Dieser besteht aus zwei Säulen, im unteren Teil miteinander Verbunden sind (siehe Skizze 2). Gefüllt sind diese mit einem Wasser-Schwefelsäuregemisch, wobei die Schwefelsäure nur die Leitfähigkeit erhöht. Effektiv wird trotzdem nur Wasser zersetzt. Dieses wird durch die Elektroden, welche sich am Boden jeweils einer Säule befinden, zersetzt, indem die Elektroden mit einem Netzteil verbunden und so unter Spannung gesetzt werden. Wir messen die Volumina des Entstandenen Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Hierfür bewegen wir ein an den Säulen angebrachtes Vorratsgefäß mit dem gleichen Wasser-Schwefelsäuregemisch, bis die Flüssigkeitsspiegel des Gefäßes und der Ablesenden Säule übereinstimmen.



Skizze 2: Wasserzersetzungsapparat in Messung 2

Zuletzt noch ein schematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle:



Skizze 3: PEM Brennstoffzelle

Hier wird Wasserstoff und Sauerstoff wieder zu Wasser verbunden. Da die PEM jedoch nur Protonen hindurchlässt, müssen die Elektronen des H_2 den umweg durch den Verbraucher nehmen.

1.3 Physikalische Grundlagen

Zum Verständnis dieses Experimentes sollten einige Grundlagen noch einmal erläutert werden.

In der Kupfersulfatlösung spaltet sich das Kupfersulfat in seine Ionenbestandteile auf:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (1)$$

Ionen sind Atome, welche durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen nicht mehr neutral geladen sind. Sie sind dann entweder positiv geladen (Kation) oder negativ geladen (Anion).

Durch diese Zersetzung wird die Lösung zum Elektrolyt, sie kann mithilfe von Ionen Strom leiten. Legt man also eine Spannung an eingetauchte Elektroden an, wandern die Anionen (das SO_4^-) aufgrund ihrer Ladung zur Anode. Dort reagieren sie mit dem Kupfer der Elektrode wieder zu $CuSO_4$. Da das Kupfer der Elektrode allerdings neutral geladen ist, sind nun 2 Elektronen übrig, die über die Anode den Stromfluss aufrechterhalten:

$$SO_4^{2-} + Cu \rightarrow CuSO_4 + 2e^- \qquad (2)$$

Ein Kupferatom der Anode ist nun also in die Lösung übergegangen. Die Kationen (Cu^{2+}) wandern zur Kathode. Dort nehmen sie 2 Elektronen auf, welche von der Spannungsquelle geliefert werden.

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad (3)$$

Sie setzen sich daraufhin als reines Kupfer an der Kathode ab. Wenn also die Reaktion bei Kathode und Anode gleich oft passieren, ändert sich die Konzentration an $CuSO_4$ nicht und für jedes Kupferatom, das die Kathode dazugewinnt, verliert die Anode eins, es fließen jedoch 2 Elektronen durch den Stromkreis.

Messen wir nun, welche Massendifferenz die Elektroden aufweisen, können wir berechnen, wie viel Stoffmenge geflossen ist:

$$m_{diff} = n_{diff} M_{mol} \quad (4)$$

Dabei ist m_{diff} der Massenunterschied der Elektroden, n die Stoffmenge die geflossen ist M_{mol} die Molare Masse. Wir wissen auch, das pro geflossenem Atom 2 Elektronen in den Stromkreis gegeben wurden. Also gilt:

$$n \cdot N_A = \frac{Q}{z \cdot e} \Leftrightarrow n = \frac{Q}{z \cdot e \cdot N_a} = \frac{Q}{zF} \quad (5)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante, Q die gesamte geflossene Ladung, z die Wertigkeit der Atome (bei Kupfer 2, da Cu^{2+}), e die Elektronen-Ladung und F die Faraday-Konstante ist. Da die Stromstärke konstant gehalten wurde, gilt $Q = It$. Nutzen wir nun (4) und (5) und stellen sie nach F um können wir die Faraday-Konstante so bestimmen:

$$F = \frac{Q \cdot M_{mol}}{z \cdot m_{diff}} = \frac{I \cdot M_{mol} \cdot t}{z \cdot m_{diff}} \quad (6)$$

Die Faraday-Konstante beschreibt also, wie viel Ladung fließt, wenn $\frac{1}{z}$ mol eines z-wertigen Stoffes mit den Elektroden reagiert.

Bei der Elektrolyse im Hoffmannschen Zersetzungsapparat, wird Wasser, also H_2O, in seine Ionenbestandteile zersetzt.

Also:

$$2H_2O \leftrightharpoons 2H^+ + 2OH^- \quad (7)$$

Die Kationen (H^+) wandern wieder zur Kathode wo die mit 2 Elektronen zu elementarem Wasserstoff reagieren.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (8)$$

Die Anionen (OH^-) reagieren an der Anode unter Abgabe von Elektronen zu Sauerstoff und Wasser:

$$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \quad (g)$$

Man sieht also, für 4 übertragene Elektronen entsteht je ein Sauerstoff und 2 Wasserstoff.

Da wir diesmal keine Massenmessung der Elektroden durchführen können, messen wir stattdessen das Volumen und können so über das molare Volumen die Stoffmenge bestimmen.

Für das Volumen gilt:

$$V_{diff} = n\, V_{mol} = \frac{Q}{zF} V_{mol} \qquad (10)$$

Dabei ist V_{mol} das molare Volumen. Dieses berechnet sich als

$$V_{mol} = \frac{p_0}{T_0} \frac{T}{p} V_{mol}^{\circ} \qquad (11)$$

Dabei ist p_0 Normaldruck, T_0 Normaltemperatur, V_{mol}° die Moltemperatur bei Normalbedingung, p der herrschende Druck und T die herrschende Temperatur.

Setzen wir nun (11) in (10) ein, können wir F folgendermaßen berechnen:

$$F = \frac{Q}{z} \frac{p_0}{T_0} \frac{T}{p} \frac{V_{mol}^{\circ}}{V_{diff}} \qquad (12)$$

Noch können wir allerdings nicht damit rechnen, da wir den Druck noch nicht kennen. Da wir das Vorratsgefäß allerdings bei den Messungen so platzieren, dass die hydrostatischen Effekte 0 sind, können wir den Druck einfach berechnen als:

$$p = p_L - 0{,}9\, p_D^{H_2O} \qquad (13)$$

p_L ist der gemessene Luftdruck und $p_D^{H_2O}$ der Sättigungsdampfdruck, welcher Tabelle 1 entnommen werden kann

T [°C]	p_D [Torr]	T [°C]	p_D [Torr]
10	9,20	31	33,70
11	9,84	32	35,67
12	10,51	33	37,73
13	11,23	34	39,90
14	11,98	35	42,18
15	12,78	36	44,57
16	13,63	37	47,08
17	14,53	38	49,70
18	15,47	39	52,46
19	16,47	40	55,34
20	17,53	41	58,36
21	18,65	42	61,52
22	19,82	43	64,82
23	21,07	44	68,28
24	22,38	45	71,90
25	23,76	46	75,67
26	25,21	47	79,63
27	26,74	48	83,75
28	28,35	49	88,09
29	30,04	50	92,60
30	31,82		

Tabelle 1: *Sättigungsdampfdruck von Wasser*

Quelle: PAP1-Skript, Jens Wagner 2024

Die letztendliche Formel ist also:

$$F = \frac{It}{z} \frac{p_0}{T_0} \frac{T}{p_L - 0{,}9\, p_D^{H_2O}} \frac{V_{mol}^{\circ}}{V_{diff}} \qquad (14)$$

Versuch 21 - Elektrolyse

16.09.2024

Harish Mahendran
Jonas Schweer
Manuel Sorgenfrei

Messgeräte:

- Analysewaage (Genauigkeit: ± 0,0001g)
- Schiebewiderstand
- Tischstoppuhr
- Netzgerät mit Strom- und Spannungsanzeige (± 0,02mA)
- Volumenskala (Genauigkeit: ± 0,2ml)

1. Messung (Gewicht der Cu-Elektroden)

Es werden die Massen der Elektroden bestimmt:

Kathode: $(95,8283 \pm 0,0001)$g

Anode: $(93,1337 \pm 0,0001)$g

2. Messung

Die Elektroden werden nun für 30 Minuten, in eine $CuSO_4$-Lsg gegeben. Zwischen diesen fließt ein Strom von 1A. Dieser wird in regelmäßigen Abständen von 30 Sekunden kontrolliert. Am Ende werden die Elektroden wieder gemessen, nachdem man die gesäubert hat.

Massen:

- Kathode: $(96,4430 \pm 0,0001)$g
- Anode: $(92,4527 \pm 0,0001)$g

Transportierte Ladung:

$Q = I \cdot t$

$I = (1 \pm 0,02)$A ; $t = (1800 \pm 10)$s

Massendifferenz:

Kathode: $\Delta m_K = (0,6147 \pm 0,0014)$g

Anode: $\Delta m_A = (0,6810 \pm 0,0014)$g

3. Messung (Äußere Parameter)

Temperatur: 24,5 °C ± 0,5°C

Luftdruck : 1009,4 mbar ± 0,2 mbar

4. Messung

Es wird am Wasserzersetzungs-Apparat ein Strom von 0,8A betrieben. Die Stromstärke wird jede Minute kontrolliert. Es wird die Volumendifferenz gemessen. Die benötigte Zeit wird auch notiert.

	V_i [mL]	V_A [mL]	ΔV [mL]
H_2	4,9	38,8	33,9
O_2	2,1	18,6	16,5

benötigte Zeit:

5 min 37 s

VT 16.9.24

Aufgabe 1: Bestimmung der Faraday-Konstanten durch Masseab-/zunahme der Elektroden

Wir wollen nun mit Formel (6) die Faraday-Konstante durch die Massenänderungen der Elektroden bestimmen. Wir rechnen für jede Kathode $m_{diff} = |m_{vor} - m_{nach}|$, den Fehler bestimmen wir mit $\Delta m_{diff} = \sqrt{m_{vor}^2 + m_{nach}^2}$ nach Gauss:

	m_{diff} [g]	Δm_{diff} [g]
Anode	0,68100	0,00014
Kathode	0,61470	0,00014

Tabelle 2: gemessene Massendifferenzen

Diese Werte sind so dem Versuchsprotokoll zu entnehmen.

Als Strom haben wir $I = (1{,}000 \pm 0{,}020)\,A$ eingestellt und für $t = (30 \cdot 60 \pm 10)\,s$ laufen lassen. Die Molare Masse von Kupfer kann man in einem ausgewählten Literaturwerk nachschlagen, Wikipedia gibt $M_{mol,Cu} = 63{,}546\,\frac{g}{mol}$ an. Wir betrachten diesen Wert als fehlerlos. Kupfer ist zweiwertig, deswegen gilt $z = 2$. Setzen wir das alles in (6) ein erhalten wir:

Anode: $F = 83981\,\frac{C}{mol}$

Kathode: $F = 93039\,\frac{C}{mol}$

Den Fehler berechnen wir nach Gauss:

$$\Delta F = \frac{M_{mol}}{z}\sqrt{\left(\frac{t}{m_{Diff}}\Delta I\right)^2 + \left(\frac{I}{m_{Diff}}\Delta t\right)^2 + \left(\frac{I t}{m_{Diff}^2}\Delta m_{Diff}\right)^2}$$

Wir erhalten für Anode:

$\Delta F = 468\,\frac{C}{mol}$

und für Kathode:

$\Delta F = 518\,\frac{C}{mol}$

für diese Rechnung lauten unsere Ergebnisse also:

$F_{Anode} = (83981 \pm 468)\,\frac{C}{mol}$

$F_{Kathode} = (93039 \pm 518)\,\frac{C}{mol}$

Aufgabe 2: Bestimmung der Faraday-Konstanten durch Gasbildung

Nun wollen wir mit Formel (14) die Faraday-Konstante bestimmen. V_{diff} können wir aus dem Messprotokoll entnehmen und ΔV_{diff} als $\sqrt{(\Delta V_i)^2 + (\Delta V_a)^2} = 0{,}28$ ml berechnen (sowohl für H_2 als auch O_2)

Pro gebildetem Wasserstoff fließen 2 Elektronen, also ist $z_{H_2} = 2$, pro Sauerstoff 4, also ist $z_{O_2} = 4$. Den Strom haben wir auf $(0{,}800 \pm 0{,}020)$ A gestellt mit $t = (340 \pm 10)$ s

Temperatur sowie Luftdruck mit Fehler lassen sich ebenfalls dem Messprotokoll entnehmen. T_0, p_0 und V_{mol}^0 lassen sich dem Skript entnehmen und betragen: $T_0 = 273{,}15$ K, $p_0 = 1013{,}25$ mbar, $V_{mol}^0 = 22{,}414 \frac{L}{mol}$

$p_D^{H_2O}$ kann man Tabelle 1 entnehmen als: $p_D^{H_2O} = (23{,}76 \pm 1{,}38)$ torr $= (31{,}6 \pm 1{,}8)$ mbar

Wir setzen in (14) ein:

$$F_{H_2} = 101211 \frac{C}{mol}$$

$$F_{O_2} = 103972 \frac{C}{mol}$$

Der Fehler nach Gauß ist:

$$\Delta F = F \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta V_{diff}}{V_{diff}}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta p_L}{p_L - 0{,}9 p_D^{H_2O}}\right)^2 + \left(\frac{1{,}8 \Delta p_D^{H_2O}}{p_L - 0{,}9 p_D^{H_2O}}\right)^2}$$

$$\Delta F_{H_2} = 5075 \frac{C}{mol}$$

$$\Delta F_{O_2} = 5320 \frac{C}{mol}$$

Unsere finalen errechneten Werte lauten:

$F_{Cu,Anode}$ $[\frac{C}{mol}]$	$F_{Cu,Kathode}$ $[\frac{C}{mol}]$	F_{H_2} $[\frac{C}{mol}]$	F_{O_2} $[\frac{C}{mol}]$
83981 ± 468	93039 ± 518	101211 ± 5075	103972 ± 5320

4. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Versuch haben wir über zwei verschiedene Methode die Faraday-Konstante bestimmen wollen. Zuerst haben wir die Massenänderung der Elektroden in einem Elektrolyten gemessen und konnten daraus die Konstante berechnen. Danach haben wir das Gasvolumen, dass sich bei der Elelctrolyse von Wasser bildet gemessen und so auch wieder die Faraday-Konstante bestimmt.

Vergleichen wir die 4 berechneten Werte mit dem im Skript angegebenen Literaturwert von $F = (9,648455 \pm 0,000027)\ 10^4 \frac{C}{mol}$, erhalten wir für die Abweichung unserer Werte:

Kupferanode: 2σ

Kupferkathode: 7σ

H_2-Volumen: $0,9\sigma$

O_2-Volumen: $1,4\sigma$

Wir erkennen also, dass unsere Werte für die Kupferelektrodenmessung sehr signifikant abweicht, die Anode wesentlich stärker als die Kathode.
Einige Fehlerquellen, die denkbar wären, sind zum Beispiel, dass beim Abwaschen der Elektroden etwas Kupferbelag abgewaschen wurde, vor allem bei der Kathode, welche ja Masse dazugewann. (Daher wahrscheinlich auch der Unterschied der Massendifferenzen) Auch war unsere Zeitmessung nicht wirklich genau, da wir die Zeitmessung nicht präzise zeitgleich mit dem Strom gestartet wurde.
Aber auch unser Wert bei der Gasmessung schwankt sehr stark. Lediglich der große Fehler sorgt dafür, dass die σ-Abweichung kleiner ausfällt. Vom Zahlenwert sind sie jedoch nicht sonderlich besser. Auch hier ist sicherlich eine unpräzise Zeitmessung, da wir die Zeit etwas zu spät gestoppt haben. Auch ausschlaggebend ist vermutlich, dass Wasserstoff der kleinste Molekül ist, und somit leicht aus Behältern Diffundieren kann → das Volumen ist zu klein.

Alles in allem bin ich mit unserer Messung sehr unzufrieden. Unsere Werte weichen stark vom Literaturwert ab, und lediglich ein riesiger Fehler der Gasmessung führt dazu, dass diese sich nicht signifikant unterscheiden.

Bei einer erneuten Messung würde ich genauer auf Messstart und -stopp achten, um so unnötige Messfehler zu vermeiden. Auch wäre es sinnvoll, die Elektroden unter schwächerem Wasser zu spülen und vorsichtiger Föhnen, um so den Abtrag des Kupfers zu minimieren. Da es sich hier um kleine Massedifferenzen handelt, sollte ein vorsichtigeres Abspülen den Messwert merkbar verbessern.

Für den Gasvolumenversuch würde ich auch auf gute Zeitmessung achten, allerdings auch zügiger das Volumen ablesen, da dann weniger Gas austreten kann. Wir haben uns beim Ablesen doch gut Zeit gelassen.