

**PROTOKOLL ZUM ANFÄNGERPRAKTIKUM
PHYSIK**

**Bestimmung der FARADAY-Konstanten
durch Elektrolyse**

Sebastian Finkel
Sebastian Wilken

Versuchsdurchführung:
26. Juni 2006

- 0. Inhalt**
- 1. Einleitung**
- 2. Theoretischer Teil**
 - 2.1. Definitionen
 - 2.2. Grundlagen der Elektrolyse
 - 2.3. Der Unterschied zwischen Theorie und Praxis
- 3. Praktischer Teil**
- 4. Anhang**
 - 4.1. Literatur
 - 4.2. Abbildungsnachweis
- 5. Anlage (Messwertabellen)**

1. Einleitung

In diesem Praktikumsversuch wollen wir die FARADAY-Konstante bestimmen, indem wir verschiedene Elektrolysen einer Kupfersulfatlösung mit Kupferelektroden durchführen. Zunächst wollen wir die FARADAYSchen Gesetze formulieren:

- **1. FARADAYSches Gesetz:**

Die Masse m eines Stoffes, der bei der Elektrolyse an einer Elektrode abgeschieden wird, hängt nur von der elektrischen Ladung Q ab, die durch die Elektrolyse geflossen ist, also: $m \sim Q$.

- **2. FARADAYSches Gesetz:**

Die von der gleichen Ladung Q abgeschiedenen Massen M_Q verschiedener Stoffe verhalten sich zueinander wie die Quotienten aus relativer Atommasse A (oder relativer Molekülmasse) und Wertigkeit z der Stoffe. Es gilt also: $M_Q \sim A/z$

2. Theoretischer Teil

2.1. Definitionen

Wir wollen zunächst kurz einige Definitionen im Zusammenhang mit der Elektrolyse wiedergeben. Für weitergehende Informationen ist die entsprechende Literatur heranzuziehen. Für die molare Masse gilt:

$$(1) \quad M_{mol} = \frac{m}{n}$$

Wobei hier n die Stoffmenge und m die Masse des Stoffes sind. Diese Größe heißt auch Stoffkonstante. Für die Teilchenanzahl in einem Mol eines Stoffes gilt:

$$(2) \quad N_A = 6,0221367(36) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Als FARADAY-Konstante F ergibt sich nun diejenige Ladung, die nötig ist, um 1 mol eines einwertigen Stoffes abzuscheiden:

$$(3) \quad F = N_A \cdot e = 96485,309(29) \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dabei ist e die Elementarladung für die gilt: $e = 1,60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

2.2. Grundlagen der Elektrolyse

Wir betrachten nun eine Anordnung gemäß Abbildung 1. Wir sehen dort eine Elektrolysezelle, in der zwei Kupferplatten K_1 und K_2 im Abstand l voneinander in einem Behälter getaucht sind, der mit einer Kupfersulfatlösung (CuSO_4) gefüllt ist. Das Kupfersulfat dissoziiert dann folgendermaßen:

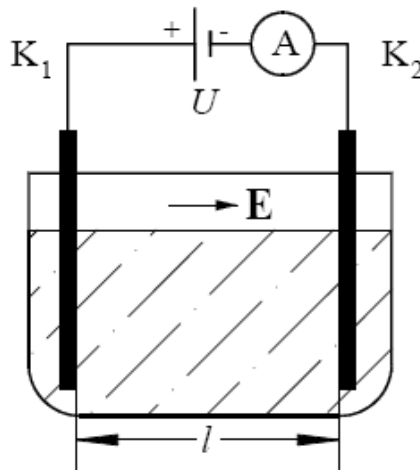
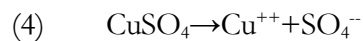


Abb. 1 Aufbau einer Elektrolysezelle.

Wir legen nun eine Spannung U an den Kupferplatten an, wodurch ein elektrisches Feld \mathbf{E} entsteht, für dessen Betrag gilt: $E = U/l$. Folglich wirkt durch das Feld, dessen Feldlinien parallel von der Anode zur Kathode verlaufen, dann eine Kraft \mathbf{F} :

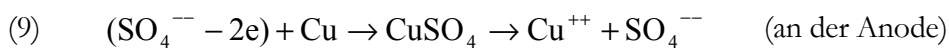
$$(5) \quad \mathbf{F} = q\mathbf{E} = \pm z \cdot e\mathbf{E}$$

Damit gilt dann für die Kräfte auf die Ionen:

$$(6) \quad \mathbf{F} = +2e\mathbf{E} \quad \text{für die Kupferionen (Kationen)}$$

$$(7) \quad \mathbf{F} = -2e\mathbf{E} \quad \text{für Sulfationen (Anionen)}$$

Infolgedessen wandern nun die Kupferionen zur Kathode, nehmen dort zwei Elektronen auf und schlagen sich als Kupfer auf der Platte nieder. Die Sulfationen hingegen wandern zur Anode und geben dort ihre zwei überschüssigen Elektronen ab, reagieren mit dem Kupfer und gehen als Kupfersulfat wieder in Lösung. Wir können uns also überlegen, dass die Kathode an Masse zunehmen muss, während die Anode an Masse verliert. Für die ablaufende chemischen Reaktionen gilt:



Wir überlegen uns nun, dass für die Zeit t , während der der konstante Strom I fließt, für die Ladung Q gilt:

$$(10) \quad Q = It$$

Mit dem zweiten FARADAYSchen Gesetz und den Gleichungen (8) bis (10) ergibt sich dann:

$$(11) \quad F = \frac{I \cdot t}{z \cdot m} M_{mol}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir experimentell die FARADAY-Konstante bestimmen.

2.3. Der Unterscheid zwischen Theorie und Praxis

Auch bei diesem Versuch gibt es wieder systematische Faktoren, die unsere Messung verfälschen werden. So werden z.B. die Sauerstoff-Atome in der Lösung mit dem Kupfer der Kupferplatte reagieren, was zu Korrosion führt. Dadurch geht an der Anode nicht nur Kupfersulfat in Lösung sondern es kommt konkurrierend auch zum Abtrag makroskopischer Kupferteile. Daraus folgt, dass weniger Kupferionen an der Anode in Lösung gehen als sich an der Kathode niederschlagen, wodurch die Lösung wiederum verbraucht wird. Außerdem wird der Massenverlust an der Anode größer sein als die Massenzunahme an der Kathode. Wir werden also zur Berechnung der FARADAY-Konstanten für m die Massenzunahme an der Kathode betrachten, da diese nahezu komplett unverfälscht sein wird.

3. Praktischer Teil

Im praktischen Teil dieses Versuchs werden wir nun fünf Elektrolysen mit unterschiedlichen Stromstärken I und Elektrolysezeiten t durchführen. Anhand der Differenz der Massen der Anode und der Kathode vor und nach der Elektrolyse werden wir jeweils die FARADAY-Konstante berechnen. Die verwendeten Elektroden bestehen aus Elektrolytkupfer und haben Ausmaße von etwa $90 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} \cdot 1,5 \text{ mm}$. Vor Beginn der ersten Elektrolyse werden alle Elektroden für etwa 30 min in 10%-ige Salzsäure gelegt. Diese Reinigung wurde vor Beginn des Praktikums bereits von der technischen Assistenz durchgeführt. Als Elektrolyt verwenden wir eine Lösung aus 125 g Kupfervitriol (kristallisiertes Kupfersulfat), 50 g Schwefelsäure und 50 g Ethanol in 1 l Wasser. Aufgrund der enthaltenen aggressiven Schwefelsäure ist während der Versuchsdurchführung Schutzkleidung (Kittel, Handschuhe, Schutzbrille) zu tragen.

Die Elektrolysen werden gemäß Abbildung 1 wie folgt durchgeführt: Wir legen eine Gleichspannung, welche wir mit einem Netzgerät erzeugen, an den Elektroden an. Dabei ist darauf zu achten, dass die Kathode am negativen Pol des Netzgerätes anzuschließen ist sowie die Anode entsprechend am positiven Pol. Zur Messung des fließenden Stroms schalten wir ein Amperemeter \mathcal{A} in Reihe dazwischen. Für den Ablesefehler am Amperemeter nehmen wir 0,01 A an. Zur Kontrolle der jeweiligen Elektrolysezeiten verwenden wir eine Stoppuhr, welche wir aktivieren, sobald der richtige Strom am Netzgerät eingestellt ist. Da während der Einstellung der Stromstärke am Netzgerät bereits ein Strom fließt, nehmen wir für die Elektrolysezeit einen relativ großen Fehler von 5 s an. Die richtige Einstellung des Stroms, welche wir mit Hilfe des Amperemeters finden, sollte rasch erfolgen, um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten. Die eingestellte Stromstärke I geht nämlich in die numerische Berechnung der FARADAY-Konstanten ein und sollte daher möglichst über den gesamten Messzeitraum t konstant auf den zuvor festgelegten Wert eingestellt sein (vgl. Frage 1).

Falls die Stromstärke I während der Messzeit t exponentiell vom Wert I_1 auf den doppelten Wert I_2 ansteigen würde, gälte für die FARADAY-Konstante F gemäß Gleichung (11):

$$F = \frac{I t}{z m} M_{mol} = \frac{t}{z m} M_{mol} \int_{I_1}^{I_2} I dI = \frac{t}{z m} M_{mol} \cdot \left(\frac{I_2^2}{2} - \frac{I_1^2}{2} \right)$$

Da laut unsere Annahme $I_2 = 2 I_1$ ist, können wir schreiben:

$$F = \frac{t}{z m} M_{mol} \cdot \left(\frac{4 I_1^2}{2} - \frac{I_1^2}{2} \right) = \frac{t}{z m} M_{mol} \cdot \frac{3}{2} I_1^2$$

Da für die Ladung $Q = It$ gilt, müsste in diesem Falle also gelten (vgl. Frage 2):

$$Q = \frac{3}{2} I_1^2 \cdot t$$

Für die fünf Elektrolysen wählen wir fünf verschiedene Kombinationen aus Stromstärke I und Elektrolysezeit t . Die Stromdichte J soll dabei jeweils zwischen $0,005 \text{ A/cm}^2$ und $0,02 \text{ A/cm}^2$, die Elektrolysezeiten t zwischen 15 min und 30 min liegen. Um dies zu gewährleisten bestimmen wir vor jeder Messung die Eintauchtiefe E der Elektroden sowie deren Breite B und ermitteln daraus die Fläche A . Um nun mögliche Stromstärken I zu ermitteln, multiplizieren wir die jeweilige Fläche A mit verschiedenen Stromdichten J im gewünschten Bereich und erhalten so Ströme zwischen $0,24 \text{ A}$ und $0,94 \text{ A}$. Die genauen Berechnungsgrundlagen zeigt Tabelle 1.

Nachdem alle Vorbereitungen getroffen sind, können wir nun die Elektrolysen durchführen. Dazu stehen uns drei Elektrolytbäder mit je zwei Elektroden zur Verfügung, so dass mehrere Messungen zugleich durchgeführt werden können. Eine einzelne Messung besteht aus folgenden Schritten:

- **Reinigung der Elektroden:** Vor jeden Einsatz im Elektrolysebad werden die Elektroden über einer Wanne mit Wasser gespült und dann unter fließendem Wasser kräftig abgebürstet. Anschließend werden sie mit destilliertem Wasser abgespritzt und kurz in ein Ethanolbad gelegt. Schließlich werden die Elektroden mit einem Fön gründlich getrocknet, so dass keinerlei Flüssigkeitsreste mehr an ihnen verbleiben.
- **Wiegen der Elektroden:** Die gereinigten und getrockneten Elektroden werden nun mit einer Analysewaage gewogen. Die Masse der Kathode vor der Versuchsdurchführung bezeichnen wir mit m_{K_0} , die Masse der Anode mit m_{A_0} . Dabei sind Kathode und Anode durch die eingestanzten Buchstaben A und K zu unterscheiden. Die Anzeigegenauigkeit der Analysewaage und somit unser Größfehler für alle gemessenen Massen beträgt $0,001 \text{ g}$.

- **Start der Elektrolyse:** Nach Bestimmung der Fläche A der Elektroden werden diese nun in das Elektrolysebad eingehängt und entsprechend verkabelt. Sobald alle Vorbereitungen getroffen sind, wird die Strömstärke zügig am Netzgerät eingestellt und die Stoppuhr gestartet. Um zu gewährleisten, dass die Stromstärke konstant bleibt, wird diese im Minutentakt am Amperemeter abgelesen und gegebenenfalls nachgeregelt.
- **Ende der Elektrolyse:** Nach Ablauf der Elektrolysezeit t wird die Stromversorgung am Netzgerät unterbrochen. Die Elektroden werden entnommen und vorsichtig mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült. Dabei ist darauf zu achten, dass durch die Spülung möglichst wenig Niederschlag von den Elektroden entfernt wird. Anschließend werden Kathode und Anode sorgfältig trocken gewöhnt und wieder mit der Analysewaage gewogen. Dabei bezeichnen wir die Massen nach der Elektrolyse mit m_{Kt} und m_{At} .

Wir bestimmen nun für jede Elektrolyse die Massenzunahme m_+ an der Kathode und die Massenabnahme m_- an der Anode. Aus diesen beiden Werten bestimmen wir dann jeweils die FARADAY-Konstanten F_K für die Kathode und F_A für die Anode gemäß Gleichung (11). Als molare Masse des Kupfers nehmen wir hier einen nicht fehlerbehafteten Wert von $M_{mol} = 63,546 \text{ g/mol}$ an. Für die Wertigkeit des Kupfers gilt $z = 2$. Unsere gemessenen und berechneten Ergebnisse zeigt Tabelle 1. Für die aus der Massenzunahme an der Kathode berechneten Einzelwerte F_{Ki} berechnen wir jeweils die Größfehler ΔF_{Ki} gemäß der Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta F_{Ki} = \frac{I M_{mol}}{z m} \cdot \Delta t + \frac{t M_{mol}}{z m} \cdot \Delta I + \frac{I t M_{mol}}{z m^2} \cdot \Delta m$$

Bei den aus der Massenabnahme an der Anode bestimmten FARADAY-Konstanten sehen wir aus später erläuterten Gründen von einer Fehlerbetrachtung ab.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuche 5
E / cm	5,20	5,30	5,30	5,60	5,60
B / cm	8,90	9,00	8,95	9,00	9,05
A / cm²	46,28	47,70	47,44	50,40	50,68
I / A	0,40	0,24	0,94	0,60	0,35
J / A/cm²	0,009	0,005	0,02	0,012	0,007

	<i>Versuch 1</i>	<i>Versuch 2</i>	<i>Versuch 3</i>	<i>Versuch 4</i>	<i>Versuche 5</i>
t / s	1800	1200	900	1500	1020
m_{Kv} / g	119,4811	122,311	138,309	120,262	122,397
m_{Kn} / g	119,210	122,407	138,597	120,571	122,516
m₊ / g	0,271	0,096	0,288	0,309	0,119
m_{Av} / g	93,069	107,688	91,715	92,795	107,561
m_{An} / g	92,811	107,570	91,247	92,485	107,429
m. / g	0,258	0,118	0,468	0,310	0,132
F_K / C/mol	84415,4	95319,0	93333,2	92542,7	95319,0
ΔF_K / C/mol	2656,37	5361,69	1835,50	2150,35	3991,65
F_A / C/mol	88668,8	77547,7	57435,8	92244,2	85931

Tab. 1: *Gemessene Werte sowie daraus bestimmte FARADAY-Konstanten für die Kathoden und Anoden. Angaben zu den Fehlern der jeweiligen Größen finden sich im Text.*

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass unter Berücksichtigung des Größtfehlers die FARADAY-Konstanten für die Kathode besser mit dem Literaturwert von $F = 96485,309 \text{ C/mol}$ übereinstimmen. Die FARADAY-Konstanten für die Anode liegen alle unter dem Literaturwert und weichen zum Teil stark von ihm ab. Es ist anzumerken, dass bei der ersten Messung ein Fehler aufgetreten sein muss, da hier die Masse der Kathode anscheinend geringer geworden ist. Da dies aber den erwarteten Vorgängen widerspricht, werden wir den ersten Messwert für die Kathode in den folgenden Betrachtungen unberücksichtigt lassen.

Für die Kathode wollen wir nun den gewichteten Mittelwert F_g der Einzelwerte F_{ki} samt Fehler bestimmen. Als Gewichte dienen die reziproken Quadrate der Größtfehler, also $1/\Delta F_{ki}^2$. Für F_g gilt folgende Gleichung:

$$F_g = \frac{\sum F_{ki} g_i}{\sum g_i} \quad \text{mit} \quad g_i = \frac{1}{\Delta F_{ki}^2}$$

Für den Größtfehler des gewichteten Mittelwertes gilt:

$$\Delta F_g = \left(\sum \frac{1}{\Delta F_{ki}^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Als Messergebnis aus der Massenzunahme an der Kathode erhalten wir schließlich einen gewichteten Mittelwert von $F_g = 93370,6 \pm 1279,7 \text{ C/mol}$. Unser Messwert weicht um 3,2%

vom Literaturwert für die FARADAY-Konstante ab. Der Literaturwert liegt nicht mehr im Fehlerbereich des Messwertes. Dafür sind verschiedene Fehlerquellen während der Messung verantwortlich. Die größte Unzulänglichkeit bei der Versuchsdurchführung dürfte darin bestehen, dass bei der Spülung der Elektroden nach der Elektrolyse gewisse Anteile des Niederschlags abgespült wurden.

Für die aus den Massenabnahmen an den Anoden berechneten FARADAY-Konstanten ergibt sich ein Mittelwert von $F_A = 80365,5 \text{ C/mol}$. Dieser weicht um 16,7% vom Literaturwert ab. Diese große Abweichung ist dadurch zu erklären, dass es an der Anode während der Elektrolyse nicht nur zur Reaktion des Kupfers mit den Sulfationen kommt, sondern auch eine Korrosion des Kupfers mit Sauerstoff zu Kupferoxid stattfindet. Die resultierende schwarze Oxidschicht war während der Elektrolyse deutlich an der Anode zu erkennen. Da diese Schicht eine körnige Konsistenz aufweist und somit schlecht an der Anode haftet, wurde sie bei der Spülung nach Abschluss der Elektrolyse zu großen Teilen abgespült. Daher ist die Massenabnahme der Anode betragsmäßig größer als die Massenzunahme an der Kathode. In unseren Messwerten ist diese Tendenz bis auf die erste Messungen durchweg zu erkennen. Aufgrund der erhöhten Massenabnahme sind die berechneten FARADAY-Konstanten für die Anode kleiner als bei der Kathode, da die Massenabnahme in den Nenner der entsprechenden Gleichung eingesetzt wird (vgl. Frage 3).

4. Anhang

4.1. Literatur

- [1] Skript zum Anfängerpraktikum Physik II, CvO Universität Oldenburg, Institut für Physik, April 2006
- [2] Skript zum Anfängerpraktikum Physik I, CvO Universität Oldenburg, Institut für Physik, Oktober 2005
- [3] dtv-Atlas Physik, Band 1 und 2, Deutscher Taschenbuch Verlag, 7. Auflage, August 2004

4.2. Abbildungsnachweis

- **Abb. 1:**
Skript zum Anfängerpraktikum Physik II, siehe [1]