

## E 2 FARADAY-Gesetze

### 1. Aufgabenstellung

- 1.1 Bestimmen Sie die FARADAY-Konstante mit einem HOFMANN'schen Apparat aus dem entwickelten Wasserstoff und Sauerstoff, vergleichen Sie Ihre Ergebnisse.
- 1.2 Bestimmen Sie das elektrochemisches Äquivalent von Kupfer.
- 1.3 Berechnen Sie aus den gewonnenen Größen jeweils die AVOGADRO-Konstante bzw. die FARADAY-Konstante.
- 1.4 Ermitteln Sie die Fehler für Ihre Ergebnisse.

### 2. Theoretische Grundlagen

Stichworte zur Vorbereitung:

Elektrolyse, Hofmannscher Apparat, FARADAY-Gesetze, Mol, AVOGADRO-Konstante, Zustandsgleichung idealer Gase, elektrochemisches Äquivalent.

Literatur:

- |                  |  |
|------------------|--|
| W. Walcher       | Praktikum der Physik, Kap. 5.3.,<br>Teubner-Verlag 1989  |
| Bergmann-Schäfer | Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2,<br>Kap. 10.1., 10.2. W.de Gruyter (1987)<br>Verlag Technik |
| E. Grimsehl      | Lehrbuch der Physik, Bd. 2, Kap. 7,<br>Teubner-Verlag 1988   |

## 2.1 Allgemeine Grundlagen

Ein grundlegender Unterschied zum Stromtransport in Metallen besteht darin, dass in Flüssigkeiten mit der elektrischen Ladung auch Masse transportiert wird. Der Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Masse  $m$  und der transportierten Ladung  $Q$  wird durch das 1. FARADAY'sche Gesetz beschrieben.

*„Die bei der elektrolytischen Leitung abgeschiedenen Massen sind der transportierten elektrischen Ladung proportional“,*

$$m = \alpha \cdot Q \quad . \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  heißt elektrochemisches Äquivalent. Für die weiteren Überlegungen ist es zweckmäßig, das Verhältnis von Molmasse  $M$  zur Wertigkeit  $z$  einzuführen. Damit lässt sich das zweite FARADAY'sche Gesetz formulieren:

*„Die durch gleiche Ladungsmengen  $Q$  abgeschiedenen Massen verschiedener Stoffe verhalten sich wie die Quotienten aus Molmassen und Wertigkeit“.*

$$m_1 : m_2 = \frac{M_1}{z_1} : \frac{M_2}{z_2} \quad . \quad (2)$$

Aus (Gl. 1) und (Gl. 2) folgt die Proportionalität

$$Q \sim \frac{z \cdot m}{M_T} \quad \text{bzw.} \quad (3)$$

mit der FARADAY-Konstante  $F$

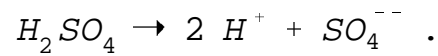
$$Q = F \cdot \frac{z \cdot m}{M_T} \quad (4)$$

Dabei ist  $z$  die Anzahl von Elementarladungen, die durch ein Teilchen transportiert werden, und  $M_T$  ist die Molmasse dieser Teilchen. Entsprechend ist  $F$  betragsmäßig gleich der Ladung von 1 Mol Elektronen (auch von 1 Mol einwertiger Ionen oder  $1/z$  Mol  $z$ -wertiger Ionen).

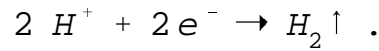
## 2.2 HOFMANN'scher Apparat

Zur Bestimmung der FARADAY-Konstante  $F$  benutzt man den HOFMANN'schen

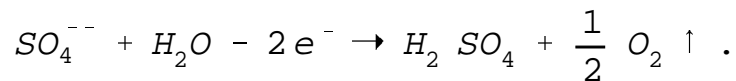
Apparat. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwendet, die folgendermaßen dissoziiert:



Legt man eine Gleichspannung an, wandern die  $H^+$ -Ionen zur Katode und werden dort neutralisiert:



Es scheidet sich molekularer Wasserstoff ab. Die negativen  $SO_4^{--}$ -Ionen wandern zur Anode und reagieren dort mit dem vorhandenen Wasser:



Die Schwefelsäure geht wieder in Lösung, und der molekulare Sauerstoff scheidet sich ab.

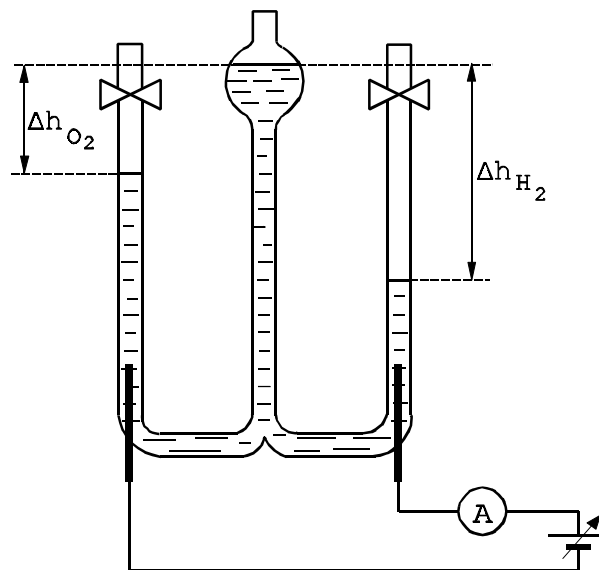


Abb. 1 : Versuchsanordnung (schematisch)

Bei konstantem Strom bestimmt man die Ladungsmenge  $Q$  aus der Stromstärke  $I$  und der Dauer  $t$  des Stromflusses.

$$Q = I t . \tag{5}$$

Die abgeschiedene Masse  $m$  lässt sich in diesem Versuch aus dem gemessenen Gasvolumen  $V$  berechnen. Dazu gehen wir von der Zustandsgleichung des idealen Gases aus:

$$p V = \frac{m}{M_G} R T \quad . \quad (6)$$

Dabei ist  $M_G$  die Molmasse der Gasteilchen. Der Druck  $p$  wird bestimmt durch den Luftdruck  $p_L$ , den hydrostatischen Druck  $p_h$  der Schwefelsäure und den Dampfdruck  $p'_W$  des Wasserdampfes über der Schwefelsäure.  $p_h$  ergibt sich aus der Höhendifferenz  $\Delta h$  der Flüssigkeitsniveaus

$$p_h = \rho_s g \Delta h \quad .$$

Dabei ist  $\rho_s$  die Dichte der Schwefelsäure.  $p'_W$  ist das 0,9-fache des Dampfdruckes  $p_W$  des Wasserdampfes über Wasser

$$p'_W = 0,9 p_W \quad .$$

Für die Berechnung der FARADAY-Konstante ergibt sich somit

$$F = \frac{I t R T}{z V (p_L + \rho_s g \Delta h - 0,9 p_W)} \cdot \frac{M_T}{M_G} \quad . \quad (7)$$

Aus AVOGADRO-Konstante  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  und der FARADAY-Konstante kann die Elementarladung entsprechend Gl. (8) berechnet werden

$$e = \frac{F}{N_A} \quad . \quad (8)$$

### 2.3 Elektrochemisches Äquivalent von Kupfer

Für diese Messungen wird die in Abb. 2 dargestellte Elektrolysezelle genutzt.

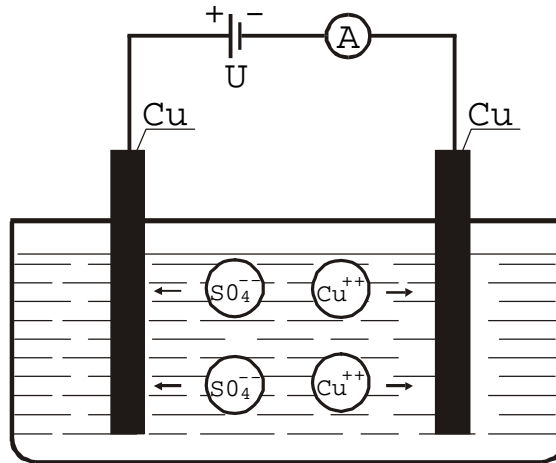
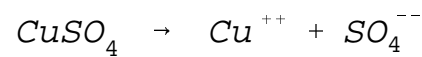


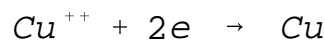
Abb. 2: Elektrolysezelle (schematisch)

Die Elektroden sind dabei aus Kupfer und der Elektrolyt ist eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Unter Vernachlässigung von Zwischenschritten laufen folgende Prozesse ab:

- Dissoziation in der Lösung



- Elektronenaufnahme an der Katode



Kupfer scheidet sich ab,

- Elektronenabgabe an der Anode



Kupfer geht in Lösung.

Aus der Stromstärke  $I$ , der Zeitdauer  $t$  und der Massenänderung  $\Delta m$  der Elektrode kann entsprechend Gl. (1) das elektrochemische Äquivalent  $\alpha_{\text{Cu}}$  für Kupfer berechnet werden. Mit der Molmasse  $M_{\text{TCu}}$  für Kupfer und der Anzahl der vom Kupfer transportierten Ladung  $z_{\text{Cu}}$  kann ebenfalls die FARADAY-Konstante berechnet werden.

$$F = \frac{M_{TCu}}{Z_{Cu} \cdot \alpha_{Cu}} \quad (9)$$

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 HOFMANN'scher Apparat

Die Elektroden des HOFMANN'schen Apparates werden über ein Amperemeter an eine Spannungsquelle angeschlossen. Man läßt den Strom ca. 5 min fließen, um sich zu überzeugen, das eine Gasentwicklung einsetzt und damit sich die Flüssigkeitssäulen mit gelöstem Gas sättigen. Dabei regelt man die Stromstärke auf  $I_1$ . Dann schaltet man die Spannung ab, wartet das Aufsteigen der Gasblasen ab und füllt beide Messrohre durch kurzzeitiges Öffnen der Hähne wieder mit Säure. Das Betätigen der Hähne muß sehr vorsichtig erfolgen (Außenteil mit einer Hand halten, während der Einsatz mit der anderen Hand langsam gedreht wird; keine Säure überlaufen lassen!)

**Vorsicht: Verätzungsgefahr!**

Dann schaltet man die Spannung zu und löst gleichzeitig die Stoppuhr aus. Wenn sich etwa  $30 \text{ cm}^3$  Wasserstoff entwickelt haben, schaltet man ab und stoppt die Zeit. Man liest die Gasvolumina ab und misst die Höhendifferenzen für beide Gase mit dem Vertikalmaßstab. Zimmertemperatur und Barometerstand sind festzustellen. In gleicher Weise führt man eine Messung mit  $I_2$  durch.

#### 3.2 Elektrochemisches Äquivalent

Um eine symmetrische Stromdichteverteilung an der Katode zu erhalten, ist die Anode zweigeteilt und beidseitig der Katode angeordnet. Die Katode hat eine Gesamtfläche von ca.  $200 \text{ cm}^2$ .

Da hohe Stromdichten zu einem schlecht haftendem Kupferniederschlag führen, soll die maximale Stromdichte an den Elektroden  $0,01 \text{ A cm}^{-2}$  nicht übersteigen. Um Stromschwankungen zu vermeiden, wird die Elektrolysezelle an eine Konstantstromquelle angeschlossen.

Alle Elektroden sind vor dem Versuch gründlich zu säubern. Zunächst wird eine Hilfskatode in die Elektrolyselösung gebracht, der Strom auf die erforderliche Größe eingeregelt und der Stromfluss ca. 2 Minuten aufrecht gehalten (Ab / Ausscheidungen von Verunreinigungen). Die gründlich gesäuberte Hauptelektrode wird mehrmals mit Wasser abgespült, kurz in Ethanol getaucht, mit dem Föhn getrocknet und anschließend sehr genau deren Masse bestimmt. Bei unterbrochenem Stromkreis wird dann die Hauptkatode an Stelle der Hilfskatode eingesetzt. Für eine hinreichend genaue Bestimmung der abgeschiedenen Kupfermenge sind Messzeiten von  $t > 30$  min notwendig. Vor der erneuten Wägung der Hauptkatode ist wiederum ein mehrmaliges Spülen in Wasser und Ethanol sowie anschließendes Trocknen erforderlich. Die Messungen sind für eine weitere Stromstärke zu wiederholen.

#### 4. Kontrollfragen

- 4.1 Welche Prozesse laufen in einer Elektrolysezelle ab, wenn diese mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllt ist und
- a) Anode und Katode aus Kupfer
  - b) Anode aus Kupfer, Katode aus Zink
  - c) Anode aus Zink, Katode aus Kupfer
- sind?
- 4.2 Erläutern Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede der elektrischen Leitung in einem Metall und einem Elektrolyten.
- 4.3 Was versteht man unter einer elektrochemischen Spannungsquelle? Nennen Sie Beispiele und erläutern Sie deren Prinzip.