

III E3

Modul Elektrizitätslehre II

Faraday-Konstante

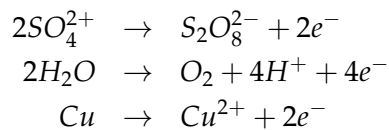
Bei diesem Versuch soll mit Hilfe eines Coulombmeters die FARADAY-Konstante bestimmt werden. Das Coulombmeter besteht aus drei Kupferelektroden die in Kupfersulfatlösung getaucht sind. Nachdem man während ungefähr einer Stunde Strom durch das Coulombmeter fließen liess, wird die dabei transportierte Menge Kupfer durch Wägen bestimmt und daraus die FARADAY-Konstante ermittelt.

Versuch IIE3 - Faraday-Konstante

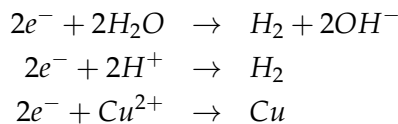
Bei diesem Versuch soll mit Hilfe eines Coulombmeters die FARADAY-Konstante bestimmt werden. Das Coulombmeter besteht aus drei Kupferelektroden die in Kupfersulfatlösung getaucht sind. Nachdem man während ungefähr einer Stunde Strom durch das Coulombmeter fließen liess, wird die dabei transportierte Menge Kupfer durch Wägen bestimmt und daraus die FARADAY-Konstante ermittelt.

1.1 Fragen zur Vorbereitung

- Was sind Ionen, Salze, Basen und Säuren?
- Erkläre die Begriffe Elektrolyse, Elektrolyt
- Wie lautet das Faraday'sche Gesetz?
- Was ist ein elektrochemisches Potential, was ein Normalpotential und was ein Reduktionspotential?
- Was sind Metalle und wodurch unterscheiden sie sich von Halbmetallen? Wann ist ein Metall ein Edelmetall?
- Bei unserem Experiment sind unter anderem folgende Halbreaktionen möglich:
an der Anode (Oxidation):



an der Kathode (Reduktion):



Weshalb findet nur jeweils die Letzte statt?

- Könnte man ein Coulombmeter anstatt aus Kupfersulfat und Kupferelektroden auch aus Zinksulfat und Zinkelektroden aufbauen?

1.2 Theorie

1.2.1 Elektrolyse

Im Gegensatz zum Festkörper befinden sich in Flüssigkeiten oder Gasen die Atome resp. Moleküle nicht an festen Positionen. Der Strom kann somit auch durch geladene Atome oder Moleküle transportiert werden, während dies im Festkörper typischerweise durch freie (frei bewegliche) Elektronen¹ geschieht. Geladene Atome oder Moleküle nennt man **Ionen**. Man unterscheidet

- **Kationen**, positiv geladene Ionen, z.B. H^+ , Zn^{2+} oder Cu^{2+}
- **Anionen**, negativ geladene Ionen, z.B. OH^- , SO_4^{2-} oder Cl^-

Die Anionen haben ein oder mehrere Elektronen zu viel um elektrisch neutral zu sein, die Kationen haben ein oder mehrere Elektronen zu wenig. Ionen entstehen unter Anderem durch Lösen von Salzen², zum Beispiel:



¹Festkörper mit freien Elektronen sind beispielsweise Metalle. Man nennt solche Stoffe Leiter der 1. Klasse.

²Ein Salz ist typischerweise eine Metall-Nichtmetall Verbindung, wobei die Bindung stark polar (ionisch) ist (das Nichtmetall entreisst dem Metall ein oder mehrere Elektronen).

Auch beim Lösen einer Säure in Wasser werden Ionen gebildet. Ein oder mehrere H^+ -Ionen (also *de facto* Protonen) werden abgespalten³, zum Beispiel:



Dieser Vorgang wird **Dissoziation** genannt. Ganz ähnlich wird beim Lösen einer Base ein OH^- -Ion gebildet, zum Beispiel:



Bei der Dissoziation von Wasser entsteht sowohl ein H^+ -Ion wie auch ein OH^- -Ion:



Ionen entstehen also sowohl beim Lösen von Salzen als auch bei der Dissoziation von Säuren und Basen in Wasser.

Unter einem **Elektrolyt** versteht man eine Flüssigkeit, die den Strom leitet. Verantwortlich für die Leitfähigkeit sind Ionen. Beispiele für Elektrolyte sind geschmolzene Salze, sowie Wasser, in welchem Salze, Säuren oder Basen gelöst sind. Reines Wasser ist ein schlechter elektrischer Leiter. Es entstehen zwar ständig Ionen (Reaktion (1.7)), diese verbinden sich aber wieder zu H_2O -Molekülen (Gegenreaktion), so dass es im Gleichgewicht nur sehr wenige Ionen hat ($c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14}$). Erst durch Zusatz eines Salzes oder einer stark dissoziierenden Säure oder Base entstehen genügend Ionen um eine gute Leitfähigkeit zu erreichen.

Legt man an einen Elektrolyten eine elektrische Spannung an, so diffundieren die Ionen aufgrund der elektrischen Anziehung zu den *Elektroden*: Die Anionen zur Anode (positive Spannung), wo sie ein oder mehrere Elektronen abgeben, d.h. sie werden oxidiert; die Kationen zur Kathode (negative Spannung), wo sie ein oder mehrere Elektronen aufnehmen, d.h. die Kationen werden reduziert. Der Stromkreis ist also geschlossen, von Aussen betrachtet fließen an der Anode Elektronen hinein, an der Kathode fließen wieder Elektronen heraus. Die durch eine elektrische Spannung hervorgerufene chemische Reaktion nennt man **Elektrolyse**. Je nachdem bleiben die Produkte dieser Reaktion an der Elektrode haften (z.B. beim galvanischen Versilbern), setzen sich als Schlacke nieder, bleiben in Lösung oder werden als Gas frei.

Bei unserem Experiment dient die OETTEL'sche Lösung (Kupfersulfatlösung mit Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol) als Elektrolyt. Die Elektroden bestehen aus Kupfer. An der Kathode wird Kupfer abgeschieden, von der Anode gehen wieder Kupfer-Ionen in die Lösung. Die Kathode wird also schwerer, die Anode hingegen leichter. Dieser Vorgang ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

1.2.2 Das FARADAY'sche Gesetz

Das FARADAY'sche Gesetz besagt, dass die in einem Elektrolyten transportierte Masse der transportierten Ladung proportional ist:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \quad (1.8)$$

³Aufgrund der hohen Elektronegativität der Sauerstoffatome ist der Sauerstoff im Wassermolekül partiell negativ geladen. Dieser negativ geladene Pol vermag den Säuren ihr Proton zu entreissen.

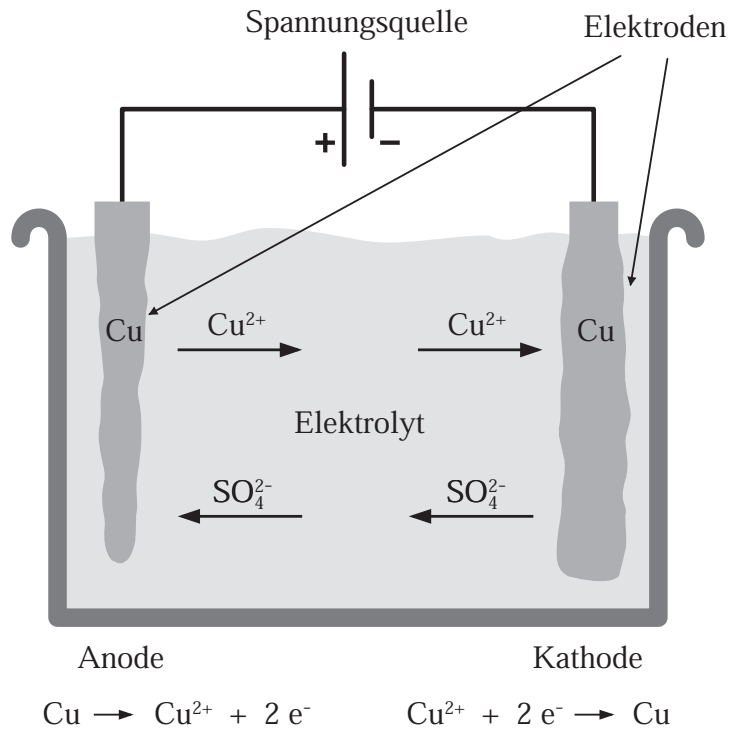


Abbildung 1.1: Elektrolyse von Kupersulfat

m [g]	Transportierte Masse
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	Molmasse
Q [As]	Transportierte Ladung
z	Ladungszahl pro Molekül
F [$\frac{\text{As}}{\text{mol}}$]	FARADAY-Konstante

Die FARADAY-Konstante ist das Produkt der zwei Naturkonstanten Elementarladung e [As] und AVOGADRO-Konstante N_A [$\frac{1}{\text{mol}}$]:

$$F = e \cdot N_A = 9.6485209 \cdot 10^4 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \quad (1.9)$$

1.2.3 Redox-Reaktionen, elektrochemische Potentiale

Unter einer **Redox Reaktion** versteht man die Kombination aus Reduktion und Oxidation. Reduktion bedeutet Elektronenaufnahme, Oxidation Elektronenabgabe. Bei einem Redox-Vorgang sind immer zwei Stoffe beteiligt: Ein Stoff wird oxidiert, gibt also ein oder mehrere Elektronen an einen zweiten Stoff ab, der somit reduziert wird. Zum Beispiel wird bei der Reaktion



metallisches Zink oxidiert, während Wasserstoffionen zu Wasserstoffgas reduziert werden. Diese Reaktion findet statt, wenn man ein Zink-Blech in wässrige⁴ Säure gibt. Hingegen wird Kupfer von Säure nicht angegriffen, die Reaktion



⁴in Wasser gelöst

findet nicht statt. Kupfer wird offensichtlich weniger leicht oxidiert als Zink. Der Grund dafür sind die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale dieser beiden Reaktionen. Taucht man eine Zinkelektrode in Zinksulfat-Lösung und eine Kupferelektrode in Kupfersulfat-Lösung, und verbindet die beiden Elektroden mit einem Draht, so werden die Kupferionen reduziert und an der Kupferelektrode abgeschieden, während die Zinkelektrode oxidiert wird und Zinkionen an die Lösung abgibt. Die dabei transferierten Elektronen fließen über den Draht von der Zinkanode zur Kupferkathode. Die Sulfationen (SO_4^{2-}) sind an der Reaktion nicht beteiligt. Sind die Kupfersulfat- und die Zinksulfatlösung räumlich voneinander ge-

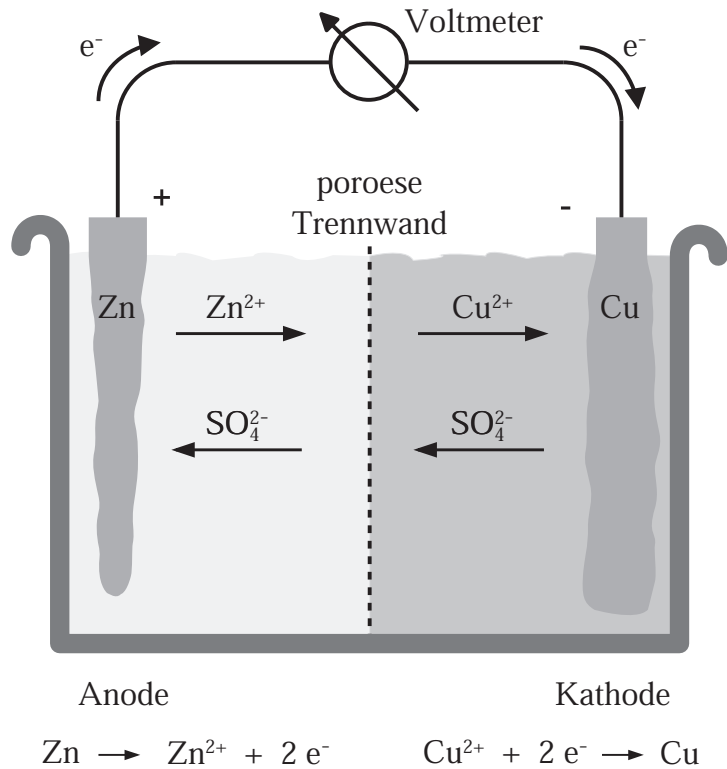


Abbildung 1.2: Aufbau des Daniell-Elements

trennt, so wird die Kupfersulfatlösung durch die Entnahme von Cu^{2+} -Ionen negativ geladen, während die Zinksulfatlösung durch die Zugabe von Zn^{2+} -Ionen positiv geladen wird: Es entsteht ein elektrisches Potential welches solange anwächst bis kein Strom mehr fließt, weitere Redox-Reaktionen also verhindert werden. Will man die Redox-Reaktion aufrechterhalten, muss man die beiden Lösungen so in Kontakt bringen, dass Ionenaustausch möglich ist, eine Durchmischung⁵ aber ausgeschlossen wird. Dies wird beispielsweise mit einer porösen Trennwand erreicht. Eine solche Anordnung wird Daniell-Element genannt. Nun hat man eine stabile Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode. Diese kann man mit einem Voltmeter messen. Die gemessene Spannung entspricht der Differenz der **elektrochemischen Potentiale** von Kupfer und Zink. Das elektrochemische Potential eines Stoffes kann nicht absolut gemessen werden, weil dazu eine zweite Halbzelle erforderlich ist, deren Potential auch nicht bekannt ist. Man kann jedoch das relative Potential zu einer Referenzelektrode messen. Als Referenzelektrode dient die **Normal-Wasserstoffelektrode**. Sie besteht aus Wasserstoffgas, das bei einem Druck von 101,3 kPa eine Platinelektrode umspült, die in eine Säurelösung

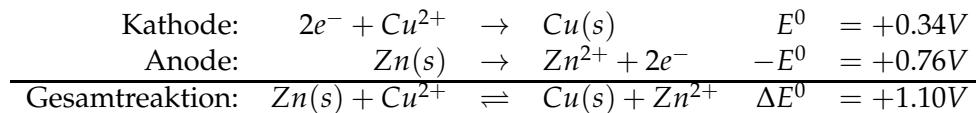
⁵würden Cu^{2+} -Ionen zur Zinkanode gelangen, so würden diese das Zink direkt oxidieren, ohne dass Elektronen von der Anode zur Kathode fließen.

mit einer H^+ -Konzentration von $c(H^+) = 1 \text{ mol/l}$ eingetaucht ist. Unter einem **Normalpotential** eines Stoffes X versteht man das elektrochemische Potential, das zwischen einer Halbzelle des entsprechenden Stoffes und der Normal-Wasserstoffelektrode besteht. Für das Normalpotential besteht die Halbzelle aus Elektrode (reduzierte Form von X) und entsprechender Ionen-Lösung mit Konzentration $c(X) = 1 \text{ mol/l}$ (oxidierte Form von X). Ausser von der Konzentration (oder besser: von der Aktivität), ist das elektrochemische Potential von der Temperatur abhängig. In Tabelle 1.1 sind einige Normalpotentiale bei 25°C aufgelistet. Die Spannungswerte beziehen sich auf den Reduktionsvorgang (von links nach rechts), deshalb nennt man sie auch Reduktionspotentiale.

Halbreaktion	E^0 [V]
$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	- 3.045
$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	- 2.714
$2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	- 0.82806
$2e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$	- 0.7628
$2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2$	0
$2e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+ 0.337
$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$	+ 0.521
$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+ 0.7991
$4e^- + 4H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1.229
$2e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1.3595
$2e^- + S_2O_8^{2-} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2.01
$2e^- + F_2 \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2.87

Tabelle 1.1: einige Normalpotentiale

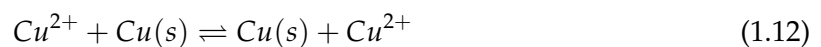
Will man die Reaktionsgleichung als Kombination von Oxidation und Reduktion formulieren, so ist die Oxidation in umgekehrter Reihenfolge anzugeben (von rechts nach links), das zugehörige Normalpotential wird mit umgekehrtem Vorzeichen ($-E^0$) berücksichtigt. Durch Addition der Gleichungen und der Normalpotentiale erhält man die Gesamtgleichung und das resultierende elektrochemische Potential. Zum Beispiel wird beim Daniell-Element eine Spannung von 1.10V gemessen:



Von allen möglichen Reaktionen findet immer die mit dem grössten ΔE^0 statt. Umso weiter unten ein Stoff in Tabelle 1.1 steht, desto eher wird er reduziert, desto stärker wirkt er als Oxidationsmittel.

Reaktionen mit $\Delta E^0 < 0$ laufen in der umgekehrten Richtung ab. Somit lässt sich leicht verifizieren, dass Reaktion (1.10) stattfindet, Reaktion (1.11) jedoch nicht stattfindet. Alle Metalle mit positivem Normalpotential werden also von Säure nicht aufgelöst. Man nennt sie deshalb **Edelmetalle**.

Bei unserem Experiment sind beide Halbzellen durch eine Kupferanode resp. -kathode in Kupfersulfatlösung zusammengesetzt und sind somit identisch. Die "Gesamtreaktion"



findet nicht freiwillig statt, da $\Delta E^0 = 0$ ist. Die Elektrolyse wird durch das Anlegen einer elektrischen Spannung erzwungen.

1.3 Experiment

Das Coulombmeter besteht aus drei Kupfer-Elektroden, von denen die mittlere als Kathode verwendet werden soll. Als Elektrolyt verwendet man Kupfersulfatlösung (OETTEL'sche Lösung).

1.3.1 Versuchszubehör

Komponente	Anzahl
graue Kunststoff-Schale	1
Schwamm	1
Stoppuhr	1
Glasrührer	1
Trichter	1
Flasche mit OETTEL'scher Lösung	1
Kupfer-Elektroden	6
Ampéremeter	1
braune Kunststoff-Schale	1
Netzgerät	1
Digitalmultimeter	1
Messkabel (rot, blau)	5

Zusammensetzung der OETTEL'schen Lösung

Zutat	Menge
Wasser	10 dl
Kupfersulfat	125 g
Schwefelsäure	50 g
Alkohol	50 g

1.3.2 Versuchsaufbau und Justage

- Platziere die Kupfer-Elektroden in den grauen Kunststoff-Behälter und schliesse die Kabel gemäss Abbildung 1.3 an.

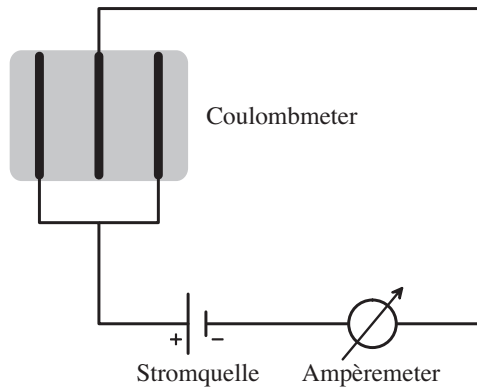


Abbildung 1.3: Versuchsanordnung

1.3.3 Durchführung

Achtung:

- Während dem Umgang mit der Öttel'schen Lösung müssen stets Latex-Handschuhe und Schutzbrille getragen werden.
- Die Stromstärke soll möglichst hoch sein, jedoch unterhalb dem Maximalwert bleiben.
- Verwende das separate digitale Multimeter zur Messung der Stromstärke, nicht das im Netzgerät integrierte.
- Während der Elektrolyse sollte man ca. all 10min ein wenig mit dem Glasrührer rühren und die Stromstärke nachregeln.
- Die OETTEL'sche Lösung nur mit dem Trichter zurück in die Flasche schütten.
- **Vorsicht! Die OETTEL'sche Lösung enthält Schwefelsäure. Stets Handschuhe tragen und den Kontakt mit Haut und Kleidern vermeiden.** Hände mit Wasser und Seife waschen. Falls was verschüttet wird, **nicht** mit dem Küchenpapier sondern mit einem Gummischwamm aufputzen.

- Bestimme die maximal zulässige Stromstärke. Schätze dazu die Fläche der Kathode ab. (Vor- und Rückseite!)
- Wäge die Kathode.
- Ziehe Dir Latex-Handschuhe und eine Schutzbrille an und fülle den grauen Kunststoffbehälter vorsichtig mit der Öttel'schen Lösung, bis die Elektroden vollständig von der Lösung bedeckt sind.
- Schalte das Netzgerät an, starte die Stoppuhr und stelle den Strom ein.
- Schalte nach mindestens einer Stunde das Netzgerät aus und stoppe die Stoppuhr.
- Wiederhole den Versuch ein weiteres Mal.
- Nimm die Kathode aus der Akku-Schale, spüle sie mit Wasser und trockne sie gut ab. (zuerst mit Küchenpapier, dann trocknen lassen).

- Ziehe Dir wieder Latex-Handschuhe an und giesse die OETTEL'sche Lösung vorsichtig zurück in die Flasche.
- Wäge die Kathode erneut.

1.3.4 Aufgaben zur Auswertung

1. Bestimme mit dem FARADAY-Gesetz die FARADAY-Konstante und vergleiche sie mit dem theoretischen Wert.
2. Mit dem Coulombmeter kann man den mittleren Strom genauer bestimmen als mit dem Ampéremeter. Berechne für das Ampéremeter einen Korrekturfaktor α , so dass man mit

$$I_{\text{korrigiert}} = I_{\text{angezeigt}} \cdot \alpha \quad (1.13)$$

genau den theoretischen Wert für F erhält.

3. Diskutiere die Resultate.