

Physikalisches Anfängerpraktikum

Sommersemester 2023

Versuch 21

Tutor: Jan Kesting

Elektrolyse

1 Einleitung

1.1 Ziel des Versuchs

In diesem Experiment beabsichtigen wir, die Faraday-Konstante mithilfe zweier Methoden zu bestimmen: erstens durch die Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfat ($CuSO_4$) zur Abscheidung von Kupfer, und zweitens durch die elektrolytische Zersetzung von Wasser zur Produktion von Wasserstoff. Im ersten Teil des Experiments lassen wir den elektrischen Strom 35 Minuten lang durch die Kupfersulfatlösung fließen und messen vorher und nachher die Masse der beiden Kupferplatten.

Für die Elektrolyse des Wassers führen wir den Versuch durch, bis etwa $3/4$ einer Röhre mit Wasserstoff gefüllt ist, und messen dann die dafür benötigte Zeit.

Achtung: Während der Wasserzersetzung ist Vorsicht geboten, da Wasserstoff ein leicht entzündliches Gas ist. In den Steigrohren befindet sich außerdem mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser. Austretende Flüssigkeit kann zu irreparablen Flecken und Löchern in der Kleidung führen!



Abbildung 1: Aufbau des Versuchs Elektrolyse

1.2 Physikalische Grundlagen

1.2.1 Definition

- Elektrolyse

Die Elektrolyse ist ein chemischer Prozess, bei dem elektrischer Strom verwendet wird, um eine chemische Reaktion in einem Elektrolyten auszulösen. Diese

Reaktion führt zur Aufspaltung von chemischen Verbindungen in ihre Bestandteile, die als Ionen bezeichnet werden. Wenn ein elektrischer Strom durch den Elektrolyten fließt, bewegen sich die Ionen in Richtung der Elektroden. Ionen entstehen aus neutralen Atomen oder Molekülen durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen an bzw. von anderen Atomen/Molekülen oder durch Dissoziation. Im elektrischen Feld werden positiv geladene Ionen (Kationen) zur Kathode beschleunigt, negative Ionen (Anionen) zur Anode.

- Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist eine Lösung, die Ionen enthält und den elektrischen Strom leiten kann. Typische Elektrolyte sind Salze, Säuren oder Basen, die in Wasser gelöst sind.

- Elektroden

In einem Elektrolyse-Setup gibt es zwei Elektroden, eine Anode und eine Kathode. Die Anode ist positiv geladen, während die Kathode negativ geladen ist. Die Elektroden werden in den Elektrolyten eingetaucht.

- Faraday Konstante

Die Faraday-Konstante (oft als F bezeichnet) ist definiert als die elektrische Ladung eines Mols Elektronen und hat den Wert:

$$F = eN_A = (9,648455 \pm 0,000027) \cdot 10^4 C/mol \quad (1)$$

Die Faraday-Konstante beschreibt, wie viel elektrische Ladung in einem Mol Elektronen enthalten ist.

1.2.2 Physikalisches Prinzip

- Im ersten Versuchsteil werden Sie Kupfersulfat ($CuSO_4$) mit zwei Kupferelektroden elektrolysieren. Kupfersulfat dissoziiert in Wasser gemäß:



Wenn wir nun eine elektrische Spannung an die Kupferelektroden anlegen, werden folgende Vorgänge beobachtet: Die Cu^{++} -Ionen bewegen sich zur Kathode, wo sie durch Aufnahme von zwei Elektronen zu Kupfer reduziert werden und sich auf der

Kathode ablagern. Gleichzeitig bewegen sich die Sulfationen SO_4^{--} zur Anode und geben dort ihre überschüssigen Elektronen ab. Gleichzeitig findet an der Anode eine Sekundärreaktion statt, bei der Kupfer von der Anode gelöst wird. Die Gesamtmenge an gelöstem Kupfersulfat ändert sich dadurch nicht. Tatsächlich bewegt sich effektiv nur Kupfer von der Anode zur Kathode. Die Kathode wird dadurch schwerer, während die Anode genau um denselben Betrag an Masse verliert.

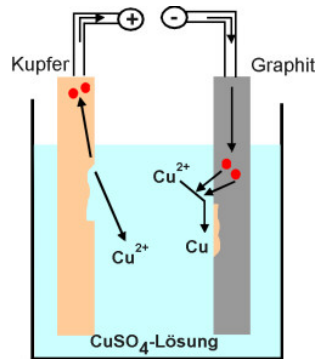
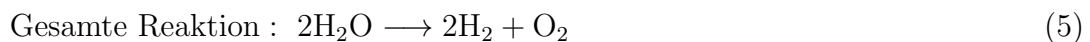


Abbildung 2: Elektrolyse Kupfersulfatlösung

- Im zweiten Teil des Experiments wird die Faraday-Konstante durch die elektrolitische Zersetzung von Wasser bestimmt. Der verwendete Wasserzersetzungsapparat nach Hoffmann besteht aus zwei Schenkeln, in jedem Schenkel befindet sich eine Platinelektrode, und ein verschiebbares Vorratsgefäß mit Zugabe stark verdünnter Schwefelsäure (Erhöhung der Leitfähigkeit). Bei Verwendung von Platinelektroden treten an den inerten Elektroden folgende Vorgänge auf:



An der Kathode bildet sich Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff.

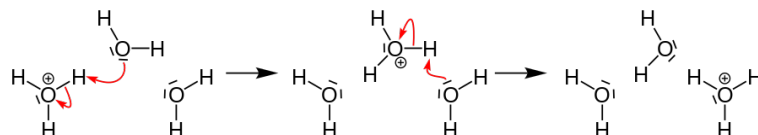
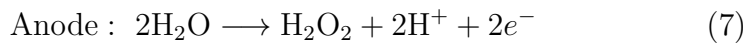
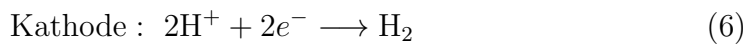


Abbildung 3: Scheinbare Diffusion eines Oxonium-Ions durch Protonen Verschiebung

Ein weiterer elektrolytischer Prozess beinhaltet die Zersetzung von Wasser. Bei diesem Verfahren wird Schwefelsäure dem Wasser hinzugefügt, um seine elektrolytischen Eigenschaften zu verbessern. Zwei Platinelektroden werden in die Säure-Wasser-Mischung eingetaucht, und Wasserstoff entsteht an der Kathode, während Sauerstoff an der Anode erzeugt wird. Diese Reaktionen können durch die folgenden chemischen Gleichungen beschrieben werden:

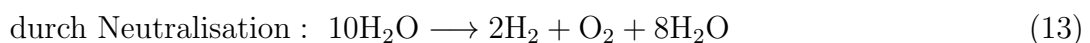
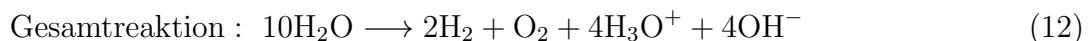
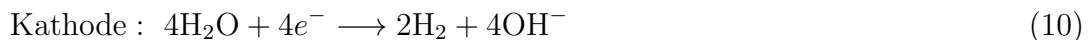


Die Gleichungen oben können nur in den sauren Lösungen stattfinden. Je nach Säure und Alkalität wird die chemische Reaktion der Wasserelektrolyse ziemlich unterschiedlich sein:

In alkalischer Lösung:



In neutraler Natriumsulfat-Lösung:



- Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Das Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle ist der umgekehrte Prozess der Elektrolyse. Während bei der Elektrolyse Wasser unter Zufuhr von Energie in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt wird, erfolgt in einer Brennstoffzelle der umgekehrte Prozess: Wasserstoff wird in einem elektrochemischen Prozess unter Verwendung von Sauerstoff in Energie umgewandelt, wobei Wasser als Endprodukt entsteht: ähnlich wie bei der Knallgasreaktion, die uns bekannt sein dürfte.

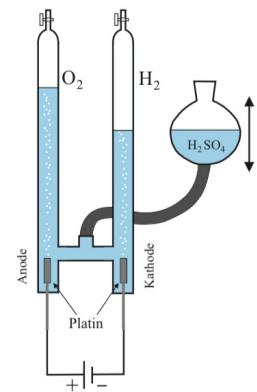


Abbildung 4:
Hofmannscher Wasser-
zersetzungssapparat

Die Anode (positiver Pol) ist mit dem "Brennstoff" (H_2) umhüllt, und die Kathode (negativer Pol) ist mit dem Oxidationsmittel (O_2), versehen. Die Elektroden sind mit einem Katalysator, in der Regel Platin, beschichtet. Dadurch wird Wasserstoff an der Anode in positiv geladene H^+ -Ionen und freie Elektronen aufgespalten, während an der Kathode Sauerstoff (O_2) dissoziiert wird (Abbildung 5a). Die erzeugten Protonen können durch die protonenleitfähige Membran zur Kathode wandern. Die Elektronen hingegen können die Membran nicht durchdringen und verbleiben an der Elektrode, wodurch die Elektrode negativ geladen wird (Abbildung 5b).

Wenn die beiden Elektroden über einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden werden, können die Elektronen zur Kathode fließen und dabei einen Verbraucher mit elektrischer Energie versorgen (Abbildung 5c). An der Kathode reagieren schließlich die Elektronen, Protonen und der Sauerstoff miteinander und bilden Wasser (Abbildung 5d).

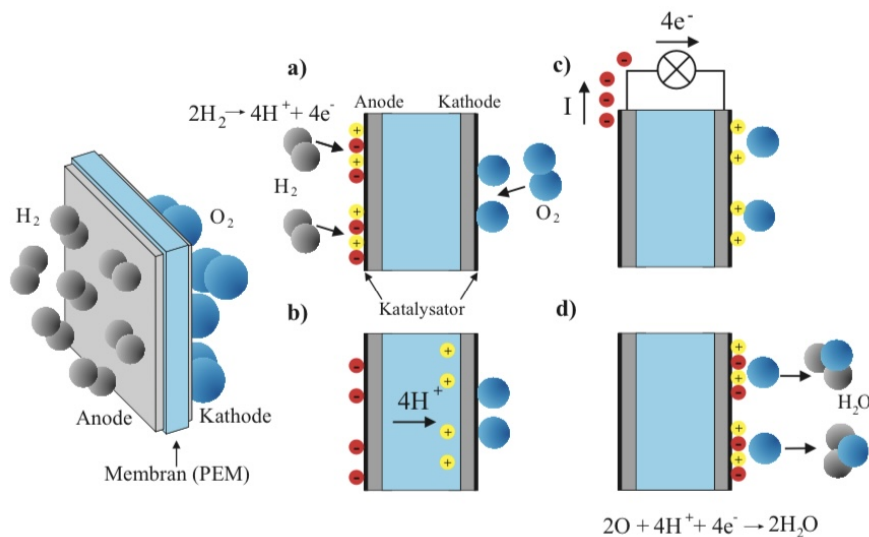


Abbildung 5: Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle.

1.2.3 Relevante Formeln

- Zum Teil 1 wandert effektiv nur Kupfer von der Anode zur Kathode. Die Kathode wird um einen Teil schwerer, während die Anode um denselben Teil an Masse verliert.

Die bei der Elektrolyse an der Kathode abgeschiedene Masse m lässt sich aus dem ersten Faraday'schen Gesetz bestimmen:

$$m = nM_{mol} = \frac{Q}{zF}M_{mol} \iff F = \frac{Q}{zm}M_{mol} \quad (15)$$

wobei Q die zwischen den Elektroden transportierte Ladung, M_{Mol} die Molmasse von Kupfer, z die Wertigkeit der transportierten Ionen und n die an der Kathode abgeschiedene Stoffmenge bezeichnen.

Die Faraday'sche Konstante entspricht der Ladungsmenge, die durch einen Elektrolyten fließt, wenn sich $1/z$ Mol eines z -wertigen Stoffes an der Elektrode absetzt.

Die Ladung Q berechnen wir mit der Integration:

$$Q = \int_{t_0}^{t_{end}} I dt = I \cdot (t_{end} - t_0) \quad (16)$$

Weil während des Experiments die Stromstärke fast konstant von uns kontrolliert wurde, kann man Gl.(16) einfach schreiben als:

$$Q = It \quad (17)$$

t bezeichnet sich als der Versuchsdauer.

- Zum Teil 2: um die Faraday-Konstante nach Gleichung (15) zu berechnen muss die Stoffmenge aus den abgeschiedenen Volumen V des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs bestimmt werden:

$$n = \frac{m}{M_{Mol}} = \frac{Q}{zF} = \frac{V}{V_{Mol}} \iff F = \frac{QV_{Mol}}{zV} \quad (18)$$

Das Molvolumen V_{Mol} können wir aus dem idealen Gasgesetz ableiten:

$$pV = nkT \quad (19)$$

Unter Normalbedingungen ($T_0 = 273,15K$, $p_0 = 1013,25mbar \equiv 760 Torr$) beträgt das Molvolumen V_{Mol} eines idealen Gases $V_{mol}^0 = 22,414L/mol$

Bei der Temperatur T und dem Druck p gilt dann:

$$V_{Mol} = \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} V_{Mol}^0 \quad (20)$$

Der Druck p setzt sich aus drei Teildrücken zusammen: äußerer Luftdruck p_L , hydrostatischer Druck p_H und dem Dampfdruck p_D der verdünnten Schwefelsäure. Während des Experiments haben wir aber die Flüssigkeitsspiegel im Messrohr und im Ausgleichsgefäß auf gleicher Höhe gebracht, können wir den hydrostatischen Druck vernachlässigen, und der Druck im Messrohr entspricht dem äußeren Luftdruck (Abbildung 4). Bei der Berechnung des Molvolumens dürfen jedoch nur die Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff berücksichtigt werden. Daher müssen wir den Dampfdruck der verdünnten Schwefelsäure noch abziehen:

$$p = p_L - p_D^{\text{H}_2\text{SO}_4} = p_L - 0,9p_D^{\text{H}_2\text{O}} \quad (21)$$

Für den Sättigungsdampfdruck des Elektrolyten sind 90% des Sättigungsdampfdruckes des reinen Wassers einzusetzen (das entspricht ca. 3% Schwefelsäure)

Wir setzen Gl. (17), (19), (20), (21) in (18) und bekommen die Ausdrucksform für Faraday'sche Konstante:

$$F = \frac{QV_{\text{Mol}}}{zV} = \frac{It \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} V_{\text{Mol}}^0}{zV} = \frac{It}{zV} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{\text{Mol}}^0 \quad (22)$$

$$= \frac{It}{zV} \cdot \frac{p_0}{p_L - 0,9p_D^{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{\text{mol}}^0 \quad (23)$$

2 Durchführung

Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und Messprotokoll: siehe folgende Seiten.

Messprotokoll PAP I

Versuch 21 - Elektrolyse

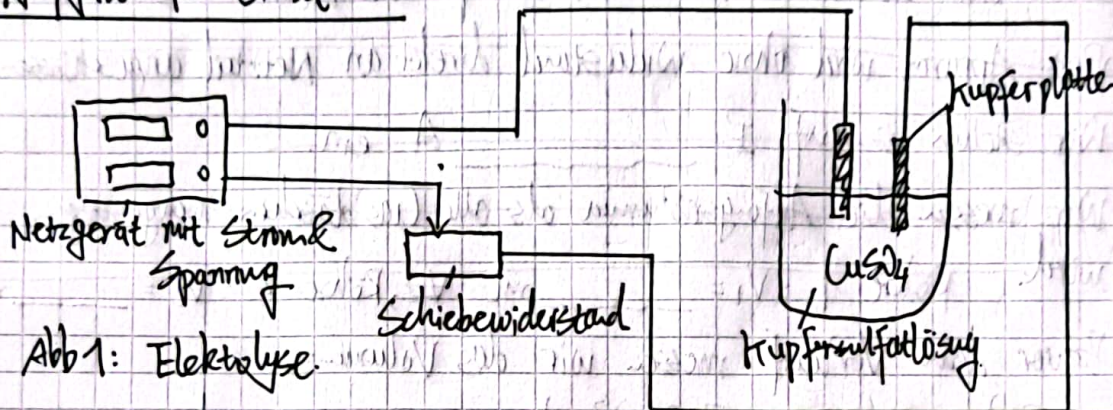
15.09.2023
9:00 ~ 12:00

Messaufbau:

- Elektrolytgefäß mit Kupfersulfatlösung
 CuSO_4
- 2 Kupferplatte
- Schiebewiderstand
- Tischstopuhr
- Analysewaage
- Fön
- Netzgerät mit Strom- und Spannungsanzeige
- Wasserzersetzungsgesetz mit starker verdünnter Schwefelsäure (H_2SO_4)

Yuting Shi
Yulai Shi

Aufgabe 1: Skizze



Aufgabe 2: Bestimmung der Faraday-Konstante durch Abschneidung

Wir reinigen die Kupferplatten gründlich dann wiegen:

$$m_1 = (10,1002 \pm 0,0005) \text{ g} \quad (13)$$

$$m_2 = (102,3005 \pm 0,0005) \text{ g} \quad (14)$$

Wir tauchen dann die Cu-Platte in die CuSO_4 -Lösung ein und drehen

am Netzteil den Stromregler ganz nach rechts sodass die unmittelbar auf die

höchste Stufe geregelt wird. Die Stromeinstellung wird

dann mithilfe vom Schiebewiderstand auf $I = 0,90 \pm 0,02 \text{ A}$

durchgeführt. Wir lassen den Strom für $t = 35 \text{ min} \pm 8 \text{ s}$

fließen, während alle 30s eine Überprüfung für den

Strom kontrolliert wird, damit die Stromstärke fast konstant

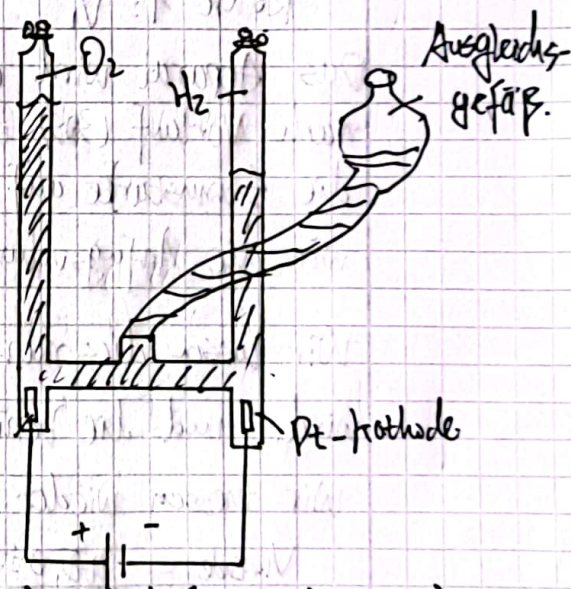


Abb 2: Hoffmann Wasserzersetzungsgesetz apparat.

bleibt. Nach 35 min schalten wir den Strom schnell aus und wieder die Reinigung für Cu-Platte gemacht haben dann

wiegen: $m_1' = (110,7486 \pm 0,0005) \text{ g}$ (13)

$m_2' = (101,6225 \pm 0,0005) \text{ g}$

Aufgabe 3: Bestimmung der Faraday-Konstante durch Zersetzung

Die beiden Schenkel des Apparats werden vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Dies geschieht über das Öffnen der Hähne und das Vorratsgefäß langsam soweit hebt bis der Flüssigkeit etwas über den Hähnen steht. Wir schließen die Hähne.

~~Das Apparat wird ohne Widerstand direkt an Netzteil angeschlossen.~~

~~Wir stellen es auf $I = \underline{\hspace{2cm}}$ A ein.~~

~~Wir messen die Anfangsvolumina als alle Gasbläschen hochgestiegen~~

~~wird. Röhre 1: $V_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ ml, Röhre 2: $V_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ ml~~

~~Bevor dem Vorlauf messen wir das Volumen:~~

Röhre 1: $V_1 = \underline{8,0 \pm 0,2 \text{ ml}}$ $V_2 = \underline{7,2 \pm 0,2 \text{ ml}}$

Das Apparat wird ohne Widerstand direkt an Netzteil angeschlossen, nach Vorlauf (30s) als alle Gasbläschen hochgestiegen wird und die Stromstärke auf $I = \underline{0,6 \pm 0,01 \text{ A}}$ eingestellt wird, messen wir die Anfangsvolumen: $V_1' = \underline{10,2 \pm 0,2 \text{ ml}}$ $V_2' = \underline{7,8 \pm 0,2 \text{ ml}}$

Wir lassen dies nun so lange laufen bis H₂ Röhre $\frac{3}{4}$ gefüllt wird, und die benötigte Zeit beträgt $t = \underline{7 \text{ min } 25 \pm 8 \text{ s}}$

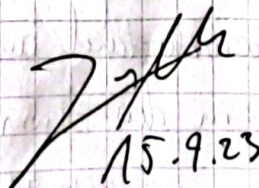
Wir messen wieder die Volumen am Ende:

$V_{1, \text{Ende}} = \underline{44,8 \pm 0,2 \text{ ml}}$

$T = \underline{26,9^\circ \text{C} \pm 0,2^\circ \text{C}}$

$V_{2, \text{Ende}} = \underline{24,8 \pm 0,2 \text{ ml}}$

(Zimmertemperatur: $(24,5 \pm 0,3^\circ \text{C})$)


15.9.23

3 Auswertung

3.1 Bestimmung der Faraday-Konstante durch Abschneidung

Wir schreiben zuerst die chemische Reaktion:



Die Differenz der Masse bevor und nach dem Experiment sowie ihre Fehler Δm ($x \in \{1, 2\}$) werden durch folgende Gleichungen beschrieben :

$$m = |m_x - m'_x| \quad (25)$$

$$\Delta m = \sqrt{(\Delta m_x)^2 + (\Delta m'_x)^2} = \sqrt{2} \cdot \Delta m_x \quad (26)$$

$\Delta m_x = 0,0005g$ aufgrund dieser Ablesegenauigkeit der Auflösung und der dynamischen Schwankung der Waage.

Nach unserem Messprotokoll:

$$\implies m = (0,6484 \pm 0,0007)g \quad m' = (0,6780 \pm 0,0007)g \quad (27)$$

wobei m die Massendifferenz der Kathode, m' die Massendifferenz der Anode.

Wir berechnen zwei Mal die Faraday-Konstante, einmal mit m und einmal mit m', nach Gl.(15):

$$\Rightarrow F = \frac{It}{zm} M_{mol} \quad (28)$$

$$\Rightarrow \Delta F = F \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2} \quad (29)$$

Der Versuchsdauer $t = (2100 \pm 8)s$, die Stromstärke $I = (0,90 \pm 0,02)A$, die Molmasse M_{Mol} von Kupfer können wir aus Literatur ablesen $M_{Mol} = 63,55g/mol$ und die Wertigkeit $z=2$

Nun setzen wir alle Werte in die Gl.(28), (29) ein und bekommen die Zwei Faraday-Konstante:

$$\underline{\underline{F_1 = (9,2620 \pm 0,2091) \cdot 10^4 C/mol}} \quad (30)$$

$$\underline{\underline{F'_1 = (8,8576 \pm 0,1999) \cdot 10^4 C/mol}} \quad (31)$$

Die Indizes F_1, F'_1 beziehen sich auf die Indizes der Massen, mit denen diese Werte berechnet wurden. F_1 steht für die Kathode, 2 steht für die Anode.

Im Vergleich zu dem Literaturwert der Faraday-Konstante $F_{Lit} = (9,648455 \pm 0,000027) \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ möchten wir noch die relative Fehler sowie die Fehlerabweichung berechnen um zu sehen, wie stark unsere Ergebnisse von dem Literaturwert abweichen:

$$\frac{|F_{Lit} - F_1|}{\sqrt{(\Delta F_{Lit})^2 + (\Delta F_1)^2}} \approx 1,85\sigma \quad (32)$$

$$\frac{|F_{Lit} - F'_1|}{\sqrt{(\Delta F_{Lit})^2 + (\Delta F'_1)^2}} \approx 3,96\sigma \quad (33)$$

$$\frac{|F_{Lit} - F_1|}{F_{Lit}} \approx 0,04 \quad (34)$$

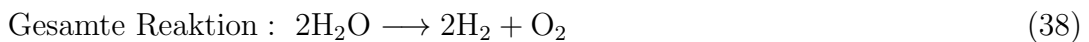
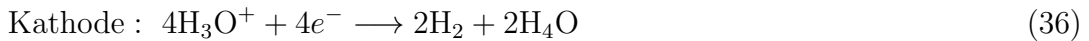
$$\frac{|F_{Lit} - F'_1|}{F_{Lit}} \approx 0,08 \quad (35)$$

Mit nur $1,85\sigma$ ist die Fehlerabweichung der ersten Faraday-Konstante F_1 gar nicht signifikant, während die zweite ausgerechnete Konstante eine Fehlerabweichung $\geq 3\sigma$ aufweist und von dem Literaturwert abweicht. Allerdings wegen der ziemlich kleinen relativen Fehler der beiden Konstante sind unsere Ergebnisse zum großen Teil akzeptabel erscheinen.

3.2 Bestimmung der Faraday-Konstante durch Wasserzer- setzung

In den folgenden Berechnungen bezieht sich der Index H auf die Messung mit Wasserstoff und der Index O auf die Messung mit Sauerstoff.

Die chemische Reaktion lautet:



Es ist auf dem Foto (Abbildung 6) unten zu erkennen, dass die Gasvolumina von Sauerstoff und Wasserstoff, die das Ergebnis der Prozesse (19) und (20) sind, sich in etwa um den vorhergesagten Faktor $V_H = 2V_O$ unterscheiden (ohne die größere Größe der O_2 -Moleküle zu berücksichtigen).

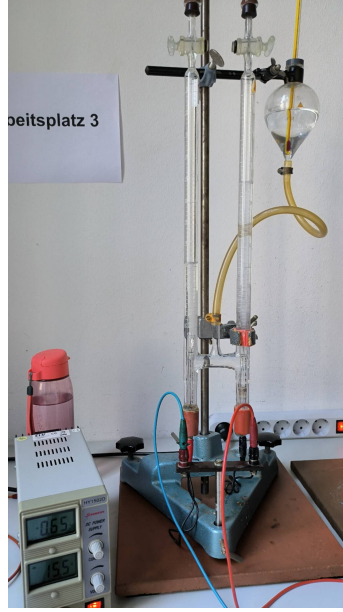


Abbildung 6: Hoffman-Apparat Links: Wasserstoff, rechts: Sauerstoff

Jetzt benutzen wir die Gl.(23) um die Faraday-Konstante zu bestimmen:

$$F = \frac{It}{zV} \cdot \frac{p_0}{p_L - 0,9p_D^{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{mol}^0 = \frac{It}{zV} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{mol}^0 \quad (39)$$

$$(40)$$

Der Fehler ΔF von der Faraday-Konstante wird durch Gauß-Fehlerfortpflanzung mit partiellen Ableitungen ausgerechnet:

$$\Delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial I} \Delta I\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial t} \Delta t\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial p} \Delta p\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \Delta V\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \Delta T\right)^2} \quad (41)$$

Die partiellen Ableitungen sind:

$$\frac{\partial F}{\partial I} = \frac{t}{zV} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{mol}^0 \quad (42)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{I}{zV} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{mol}^0 \quad (43)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p} = \frac{It}{zV} \cdot \frac{-p_0}{p^2} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{mol}^0 \quad (44)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{It}{zV^2} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_{mol}^0 \quad (45)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{It}{zV} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{1}{T_0} \cdot V_{mol}^0 \quad (46)$$

$$(47)$$

V ist die Änderung des Gasvolumens in den Röhren: $V = |V_{nach} - V_{vor}|$.

$$V_O = V_{1,Ende} - V_1' = 34,6 \text{ mL} \quad V_H = V_{2,Ende} - V_2' = 14,0 \text{ mL} \quad (48)$$

Der Fehler von Volumen lautet:

$$\Delta V = \sqrt{(\Delta V_{vor})^2 + (\Delta V_{nach})^2} = \sqrt{2 \underbrace{\Delta V_{vor}}_{=0,2\text{ml}}} \approx 0,3 \text{ mL} \quad (49)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{V_H = (34,6 \pm 0,3) \text{ mL}}} \quad \underline{\underline{V_O = (14,0 \pm 0,3) \text{ mL}}} \quad (50)$$

Da Druck $p = p_L - 0,9p_D^{\text{H}_2\text{O}}$ lässt sich der Fehler Δp schreiben als:

$$\Delta p = \sqrt{(\Delta p_L)^2 + (0,9\Delta p_D^{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (51)$$

Am Anfang des Experiments nehmen wir die Temperatur einfach als Zimmertemperatur ist $T_z = (24,5 \pm 0,3)^\circ\text{C}$ an. Nach dem Experiment beträgt die Temperatur im Apparat $T_e = (26,9 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. Aus der Perspektive der chemischen Bindungsenergie erkennen wir, dass die Wasserelektrolysereaktion eine endotherme Reaktion ist, d.h. die Außenwelt muss Energie bereitstellen, um die Reaktion stattfinden zu lassen. Da die Gesamtbindungsenergie des Produkts geringer ist als die des Reaktanten, wird die Stabilität des Produkts verringert. Die Erhöhung der Temperatur findet statt, weil Während des Erregungsprozesses der Stromkreisleiter ein Teil der elektrischen Energie nach dem Jouleschen Gesetz in Wärme umgewandelt wird. Gleichzeitig erzeugt der Elektrolyseprozess von Wasser, wie in (1.2.2) erwähnt, auch viele Nebenreaktionen, von denen einige exotherme Reaktionen sind.

Aus dem Anhang der Versuchsanleitung finden wir: $p_{D,i} = 23,57 \text{ Torr}$, $p_{D,f} = 26,74 \text{ Torr}$, wobei $p_{D,i}$ dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der zu Beginn des Experiments gemessenen Temperatur (T_z) entspricht und $p_{D,f}$ dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der nach Abschluss des Elektrolyseprozesses (T_e) finden wir: $p_{D,i} = 23,57 \text{ Torr}$, $p_{D,f} = 26,74 \text{ Torr}$, wobei $p_{D,i}$ gemessenen Temperatur entspricht. Der Fehler, der durch graphische Ablesegenauigkeit entstanden sind, $\Delta p_{D,i} = \Delta p_{D,f} = 0,40 \text{ Torr}$

Für weitere Berechnungen werden wir den Mittelwert dieser beiden Werte verwenden und als Fehler die Differenz zwischen dem Mittelwert und den von uns gemessenen Werten annehmen:

$$T = \frac{T_z + T_e}{2} = 25,70^\circ\text{C} \quad \Delta T = \frac{\Delta T_z + \Delta T_e}{2} = 0,25^\circ\text{C} \quad (52)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{T = (299,85 \pm 0,25) \text{ K}}} \quad (53)$$

Um Gl. (39)-(41) benutzen zu können, brauchen wir noch den Druck sowie seinen Fehler zu ermitteln:

Der Luftdruck $p_L = (1011,4 \pm 1,0) \text{ mbar}$, für Sättigungsdampfdruck des Wassers gilt:

$$p_D^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{D,i} + p_{D,f}}{2} = 25,16 \text{ Torr} \approx 33,54 \text{ mbar} \quad (54)$$

$$\Delta p_D^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta p_{D,i} + \Delta p_{D,f}}{2} = 0,40 \text{ Torr} \approx 0,53 \text{ mbar} \quad (55)$$

$$\implies p_D = (33,54 \pm 0,53) \text{ mbar} \quad (56)$$

Daher bekommen wir den Druck $p = p_L - 0,9 p_D^{\text{H}_2\text{O}}$ und den Fehler durch Gl.(51):

$$p = 1011,4 \text{ mbar} - 0,9 \cdot 33,54 \text{ mbar} \approx 981,21 \text{ mbar} \quad (57)$$

$$\Delta p = \sqrt{(1,0)^2 + (0,9 \cdot 0,53)^2} \approx 1,23 \text{ mbar} \quad (58)$$

$$\implies \underline{\underline{p = (981,21 \pm 1,23) \text{ mbar}}} \quad (59)$$

Deswegen wir setzen jetzt alle benötigte Werte $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $p_0 = 1013,25 \text{ mbar}$, $I = (0,63 \pm 0,01) \text{ A}$, $t = (441 \pm 8) \text{ s}$, $z_O = 4$, $z_H = 2$, $V_O = (14,0 \pm 0,3) \text{ mL}$, $V_H = (34,6 \pm 0,3) \text{ mL}$, $p = (981,21 \pm 1,23) \text{ mbar}$, $T = (299,85 \pm 0,25) \text{ K}$, $V_{mol}^0 = 22,414 \text{ L/mol}$ in die Gl.(21)-(22) ein:

$$\implies \underline{\underline{F_O = (12,6057 \pm 0,4070) \cdot 10^4 \text{ C/mol}}} \quad (60)$$

$$\implies \underline{\underline{F_H = (10,2012 \pm 0,2618) \cdot 10^4 \text{ C/mol}}} \quad (61)$$

$$(62)$$

Zum Schluss möchten wir wieder einen Vergleich machen, indem wir die relativen Fehler sowie die Fehlerabweichung berechnen:

$$\frac{|F_{Lit} - F_O|}{\sqrt{(\Delta F_{Lit})^2 + (\Delta F_O)^2}} \approx 7,27\sigma \quad (63)$$

$$\frac{|F_{Lit} - F_H|}{\sqrt{(\Delta F_{Lit})^2 + (\Delta F_H)^2}} \approx 2,11\sigma \quad (64)$$

$$\frac{|F_{Lit} - F_O|}{F_{Lit}} \approx 0,31 \quad (65)$$

$$\frac{|F_{Lit} - F_H|}{F_{Lit}} \approx 0,06 \quad (66)$$

Wir haben festgestellt, dass die Bestimmung der Faraday-Konstanten durch die Volumendifferenz bei der Wasserzersetzung mit Sauerstoff eine erheblich größere Abweichung aufweist. Die Fehlerabweichung von $7,27\sigma$ deutet bereits auf eine signifikante Abweichung hin, die sogar größer als 3σ ist, und eine relative Abweichung von etwa 10% zeigt.

Im Gegensatz dazu zeigt die Bestimmung der Faraday-Konstanten durch die Volumendifferenz bei der Wasserzersetzung mit Wasserstoff eine bessere Genauigkeit und kleinere Fehlerabweichung. Es gibt mehrere Gründe, die diese Unterschiede erklären könnten, die wir in der folgenden Diskussion erläutern werden.

4 Zusammenfassung und Diskussion

4.1 Zusammenfassung

Farraday-Konstante [C/mol]	Abschneidung	Zersetzung	Literaturwert
$F_1 \ \& \ F_O \cdot 10^4$	$9,2620 \pm 0,2091$	$12,6057 \pm 0,4070$	$9,648455 \pm 0,000027$
$F'_1 \ \& \ F_H \cdot 10^4$	$8,8576 \pm 0,1999$	$10,2012 \pm 0,2618$	$9,648455 \pm 0,000027$

4.2 Diskussion

In diesem Experiment wurde die Faraday-Konstante mithilfe von Messdaten aus zwei verschiedenen Elektrolyseprozessen ermittelt. Im ersten Teil des Versuchs wurde der Strom 35 Minuten lang durch Kupfersulfat geleitet, und die Massendifferenz der beiden Elektroden wurde vor und nach dem Experiment separat gemessen. Anschließend wurde eine Wasserelektrolyse durchgeführt, und das erzeugte Gasvolumen wurde anhand der Beobachtung der Anode und der Kathode bestimmt. In der ersten Messphase gab es eine geringfügige Abweichung vom Literaturwert, während im zweiten Teil des Experiments die berechnete Faraday-Konstante stark vom Literaturwert abwich und diejenige, die auf Sauerstoff basiert, sogar eine Abweichung von $7,27\sigma$ aufwies.

Als Ursache für die größere Abweichung der Werte im Abschnitt 3.2 vom Literaturwert nehmen wir systematische Fehler an. Erstens reagiert der während der Elektrolyse freigesetzte Sauerstoff teilweise mit Schwefelsäure zu Perschwefelsäure, wodurch die gemessene Sauerstoffmenge etwas geringer ist als erwartet. Aufgrund dieser Tatsache, und da das Volumen im Nenner der Berechnung steht, führt das kleinere Gasvolumen zu einer größeren berechneten Faraday-Konstanten. Die aus der Wasserstoffmenge berechnete Faraday-Konstante ist daher genauer als die Berechnung anhand der gemessenen Sauerstoffmenge. Zweitens treten bei der Wasserelektrolyse, wie bereits in Abschnitt 1.2.2 erläutert, viele Nebenreaktionen gleichzeitig auf, was bedeutet, dass die elektrische Energie nicht vollständig in chemische Energie umgewandelt werden kann. Dies führt dazu, dass die während des Experiments verbrauchte elektrische

Energie, um das Gasvolumen zu erzeugen, tatsächlich kleiner ist als $Q = It$. Daher verwenden wir in unseren Berechnungen eine größere It , was wiederum zu einer größeren berechneten Konstanten führt, da $Q = It$ im Zähler steht. Auf der anderen Seite führt eine der Nebenreaktionen zur Bildung von Wasserstoffperoxid, das unter sauren und erhitzten Bedingungen stark katalysiert wird zu zersetzen, wodurch eine geringe Menge Sauerstoff erzeugt wird. Dieser Sauerstoff wird wahrscheinlich in der Kathode gespeichert, was zu Abweichungen bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts führt.

Drittens ist es möglich, dass Fehler bei der Messung des Stroms oder des Volumens aufgetreten sind, zum Beispiel durch Schwankungen im Stromfluss, da der Strom keineswegs konstant ist. Bei der Volumenmessung besteht auch die Möglichkeit, dass unsere Sichtlinie nicht exakt mit der unteren Oberfläche der konkaven Flüssigkeitsoberfläche ausgerichtet war, was zu Abweichungen in den Ergebnissen führte. Viertens, eigentlich haben wir nach dem Experiment die Flüssigkeitsspiegel im Messrohr und im Ausgleichsgefäß gar nicht auf der gleichen Höhe gebracht (wir haben leider vergessen, es können Sie aus Abb. 6 sehen), ist der hydrostatische Druck wegen des Höhenunterschieds nicht vernachlässigbar. Deswegen bei Berechnung der Druck sollen wir statt Gl. (21) die noch zusätzlich ein P_H Term berücksichtigen.

Es ist auch möglich, dass die vereinfachende Annahme, dass H_2 und O_2 als ideale Gase behandelt werden können, einen solchen Fehler verursacht hat. Die Moleküle können näherungsweise nicht als ein ideales Gasteilchen betrachtet werden, weil sie setzt sich nicht aus dem einzigen ATOM zusammen und besitzt auch ein unvernachlässigbar molekulares Volumen. Wir hätten den Druck möglicherweise mit der van-der-Waals-Gleichung berechnen können anstelle des idealen Gasgesetzes. Die Van-der-Waals-Gleichung enthält, über die allgemeine Gasgleichung hinausgehend, zwei Parameter für die abstoßenden und die anziehenden Kräfte zwischen den Gasteilchen. Diese sind charakteristisch für das jeweilige Gas. Damit führt sie zu einem einfachen und näherungsweise quantitativen Verständnis der Verflüssigung und vieler weiterer Eigenschaften, in denen die realen Gase vom idealen Gas abweichen:

Die Van-der-Waals-Gleichung lautet:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad \text{bzw.} \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (67)$$

oder gleichbedeutend

$$\Leftrightarrow \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (68)$$

V_m bezeichnet sich als das molare Volumen ($V_m = V/n$), a die Kohäsionsdruck(-parameter), b Kovolumen aus Avogadrokonstante N_A mal Volumen eines einzigen Moleküls V_M , $b = N_A V_M$.

In der ersten Messung könnte eine mögliche Fehlerquelle die Reinigung der Elektroden gewesen sein. Es ist möglich, dass wir bei diesem Prozess versehentlich etwas Kupfer weggespült haben, was zu einer falschen Bestimmung des Massenunterschieds führte. Die in Abschnitt 3.1 ermittelten Werte für F sind kleiner als der Literaturwert, und da $F \propto \frac{1}{m}$ gilt, könnte eine Messung des Massenunterschieds, die größer ist als der tatsächliche Massenunterschied, eine mögliche Erklärung für die Abweichungen sein.

Die Fehler hätten kleiner sein können, wenn der Fehler ΔI kleiner gewesen wäre, da $\frac{\Delta I}{I}$ den größten Beitrag zum relativen Fehler in den Gleichungen (14) und (22) leistet. Dies hätte durch die Verwendung einer genauer geregelten Stromversorgung oder häufigeres Nachjustieren des Stroms alle 30 Sekunden erreicht werden können. Außerdem schlagen wir vor, dass bei der Messung des Kupferblechvolumens das gesamte Gerät zur Massenbestimmung in ein Inertgas- oder Edelgassystem eingeschlossen werden könnte, da das Kupferblech an der Stelle, an der Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf in der Luft ausreichen, basisches Kupfercarbonat bildet, was als Patina bekannt ist. Dadurch nimmt die Kupfermasse während des Messvorgangs langsam um 0,001 zu.

Im Allgemeinen waren die berechneten Werte zufriedenstellend, und das Experiment kann gut verwendet werden, um die Faraday-Konstante zu bestimmen, wenn eine hohe Genauigkeit nicht unbedingt erforderlich ist.