

Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz

&

Institut für Physik der Universität Graz

LABORÜBUNGEN 2: ELEKTRIZITÄT, MAGNETISMUS, OPTIK

Übungsnummer: PHYC03UF

Übungstitel: Silbercoulometer und Elektrolyse

Betreuer: Ulrich Brossmann

Gruppennummer: 1

Name: PHILIPP Maximilian

Name: STARK Matthias

Mat. Nr.: 11839611

Mat. Nr.: 12004907

Datum der Übung: 26 November

WS 2021/2022

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	3
1.1	Silbercoulometer	3
1.2	Elektrolyse	3
2	Grundlagen	4
2.1	Silbercoulometer	4
2.1.1	Elektrolyse und Faraday'sches Gesetz	4
2.1.2	Methode zur Bestimmung von F	5
2.2	Elektrolyse	5
3	Versuchsanordnung	7
3.1	Silbercoulometer	7
3.2	Elektrolyse	8
4	Geräteliste	10
5	Versuchsdurchführung & Messergebnisse	10
5.1	Silbercoulometer	10
5.2	Elektrolyse	12
6	Auswertung	14
6.1	Silbercoulometer	15
6.2	Elektrolyse	16
7	Diskussion	19
7.1	Silbercoulometer	19
7.2	Elektrolyse	20
8	Zusammenfassung	21
8.1	Silbercoulometer	21
8.2	Elektrolyse	21
9	Anmerkungen	21

1 Aufgabenstellung

1.1 Silbercoulometer

- Bestimmen Sie die Faraday-Konstante mit Hilfe eines Silbercoulometers. Man wähle $I = 100 \text{ mA}$, $t = 60 \text{ min}$.
- Berechnen Sie die Größe der Elementarladung e ($L = 6,024 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$).
- Es ist eine Fehlerabschätzung durchzuführen!

1.2 Elektrolyse

- Es ist die Dichte der verdünnten Schwefelsäure im Hoffmann'schen Wasserzersetzungsapparat mit dem Aräometer (Senkspindel) zu bestimmen.
- Die durch die Elektrolyse bei verschiedenen Stromstärken und Zeitspannen (Mittelung der Stromstärke über die Zeit!) entstehenden Wasserstoffmengen sind zu messen. Im speziellen bei $I = 300 \text{ mA}$, $t = 10 \text{ min}$.
- Aus der abgeschiedenen Masse des Wasserstoffes soll die Faradaykonstante, das elektrochemische Äquivalent und die Größe der Elementarladung e ermittelt werden.
- Unsicherheitsanalyse.

2 Grundlagen

2.1 Silbercoulometer

2.1.1 Elektrolyse und Faraday'sches Gesetz

Die Elektrizitätsleitung in einem Elektrolyten (Lösung oder Schmelze eines heteropolaren Stoffes) erfolgt durch Wanderung der frei beweglichen Ionen im elektrischen Feld \mathbf{E} (Abbildung 1). Ein Ion, welches durch Aufnahme oder Abspaltung von z Elektronen aus dem neutralen Atom oder Molekül entstanden ist, nennt man z -wertig negativ (Anion), respektive positiv (Kation). Ein z -wertiges Ion transportiert z positive oder negative Elementarladungen e . An den Elektroden werden diese abgegeben, d.h. es entsteht hier ein neutrales Teilchen, das sich entweder als solches abscheidet oder mit dem Lösungsmittel oder mit dem Elektrodenmaterial chemisch reagiert (Sekundärreaktion).[4]

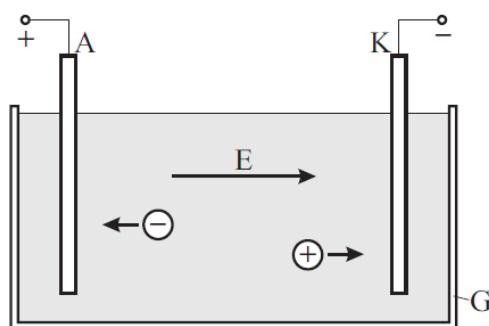


Abbildung 1: Ionentransport im Elektrolyten im elektrischen Feld. A Anode, K Kathode

Bei jeder Elektrolyse treten also an den Elektroden chemische Vorgänge auf. Hierbei muss die Zahl n der entladenen z -wertigen Ionen, und damit auch die Zahl der entstehenden Atome oder Moleküle, der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge q proportional sein. Es ist:

$$q = nez \quad (1)$$

Wählt man für n die Zahl der Moleküle pro Mol, also die Loschmidt'sche Zahl L , so ergibt sich

$$Q = Lez \quad \hat{=} \quad \frac{Q}{z} = Le =: F = \frac{ez}{z} \quad (2)$$

mit ez der Ladung eines z -wertigen Ions.

Die Größe $Q/z = F$ ist eine von der Art des Elektrolyten unabhängige Konstante, da sie das Produkt zweier universeller Konstanten L und e ist. Sie heißt Faraday-Konstante. F ist nach Gl. (2) diejenige Elektrizitätsmenge, die beim Durchgang durch einen Elektrolyten 1 Mol eines 1-wertigen oder den z -ten Teil eines Moles einer z -wertigen Ionensorte abscheidet. Die experimentelle Bestimmung von F gestattet bei bekannter Loschmidt'scher Zahl L die Elektronenladung e zu berechnen oder umgekehrt.

2.1.2 Methode zur Bestimmung von F

Man schickt durch einen Elektrolyten während der Zeit t einen genau gemessenen Strom I , also eine genau bekannte Elektrizitätsmenge q , und bestimmt die Menge m eines an einer Elektrode abgeschiedenen Reaktionsproduktes mit dem Molekulargewicht M , bzw. die von einer Elektrode abtransportierte Stoffmenge.

Ist das Ion, dessen Entstehung und Entladung zur Bildung des Stoffes führt, z -wertig, so ergibt sich das Faraday'sche Gesetz

$$q = It = \frac{m}{M} F z \quad (3)$$

oder:

$$F = \frac{ItM}{mz} \quad (4)$$

Für die Bestimmung von F nach Gl. (4) wählt man Elektrolysen, die eindeutige und stabile Reaktionsprodukte ergeben, deren Menge auf einfache Weise exakt bestimmt werden kann (Edelmetallniederschläge). Ist F bekannt, so lässt sich umgekehrt aus der Menge des transportierten Stoffes die durch den Elektrolyten geflossene Elektrizitätsmenge ermitteln. Entsprechend werden derartige Apparate als Coulometer bezeichnet. Hält man die Stromstärke durch ein Coulometer zeitlich konstant, so lässt sich der Betrag von F durch eine Wägung und eine Zeitmessung sehr exakt angeben.

Wird, wie im Hoffmann'schen Zersetzungssapparat, Gas abgeschieden, muss die Masse über die Gasgleichung bestimmt werden. Eingesetzt in Gl. (4) ergibt sich für das Experiment nach Abbildung 4 mit p_L dem Luftdruck, p_D dem Dampfdruck der Lösung, V dem Gasvolumen, T der Gastemperatur, ρ der Dichte der Lösung, h der Höhendifferenz (s. Abbildung 4), g der Erdbeschleunigung und R der allgemeinen Gaskonstanten:

$$F = \frac{ItRT}{zV(p_L + \rho gh - p_D)} \quad (5)$$

Die Größe z bezeichnet hier die Anzahl der pro Gasmolekül transportierten Elementarladungen.

2.2 Elektrolyse

Die chemische Zersetzung einer Flüssigkeit beim Durchgang eines elektrischen Stromes heißt Elektrolyse. Derartige stromleitende Flüssigkeiten nennt man Elektrolyte. Bei diesen sind im Gegensatz zu den Metallen (Ladungsträger sind freie Elektronen) positive und negative Ionen Träger des elektrischen Stromes. Die Ionen entstehen beispielsweise durch Dissoziation verschiedener Verbindungen (z.B. H_2SO_4) in Lösungsmitteln (z.B. H_2O). Beim Anlegen einer Spannung an die Elektroden wandern die positiven Ionen zur Kathode (Kationen), die negativen Ionen zur Anode (Anionen).

Ist eine Ionenart z -wertig, so trägt jedes ihrer Ionen die z -fache Elementarladung e . Werden also n Ionen abgeschieden, so geben sie insgesamt die Ladung

$$Q = nze \quad (6)$$

ab. Misst man eine konstante Stromstärke I über einen Zeitraum t , so muss die Ladung andererseits gleich dem Produkt von I und t sein:

$$Q = \int Idt = It \quad (I = \text{const}) \quad (7)$$

Hat ein Ion die Masse $m_x = m_A/N_A$, so wird insgesamt die Masse

$$m = nm_x \quad (8)$$

abgeschieden. m_A ist die Molmasse, m_x die absolute Atommasse, $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ [3] Teilchen die Avogadro'sche oder Loschmidt'sche Zahl.

Benutzt man in Gl. (8) für n Gl. (6), und drückt dort Q durch Gl.(7) aus, so erhält man

$$m = It \frac{m_x}{ze} \quad (9)$$

Der in Gl. (9) auftretende Faktor $m_x/(ze)$ wird auch elektrochemisches Äquivalent C genannt,

$$C = \frac{m_x}{ze} = \frac{m_x N_A}{ze N_A} = \frac{m_A}{zF} \quad (10)$$

woraus nach Erweiterung mit der Avogadrokonstanten N_A ersichtlich ist, dass die mit $F = eN_A$ definierte Größe eine Konstante sein muss (Faradaykonstante, 1 $F = 96524$ As/mol). Gl. (9) enthält die Aussage des sogenannten 1. Faraday'schen Gesetzes:

Die an einer Elektrode abgeschiedene Stoffmenge ist der durch den Elektrolyten hindurchgegangen Elektrizitätsmenge, d.h. dem Produkt aus Stromstärke und Zeit, proportional.

Ausgehend von Gl. (10) kann das 2. Faraday'sche Gesetz formuliert werden:

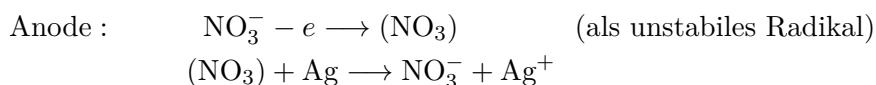
Die elektrochemischen Äquivalente zweier Stoffe verhalten sich wie ihre chemischen Äquivalente.

(Unter chemischem Äquivalent, Grammäquivalent oder valarer Masse versteht man die Molmasse m_A , dividiert durch die Wertigkeit der Ionenart).[4]

3 Versuchsanordnung

3.1 Silbercoulometer

Das Ag-Coulometer ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Anode A und die Kathode sind aus Feinsilber. Als Elektrolyt dient Silbernitrat AgNO_3 . Silbernitrat dissoziiert in Ag^+ und NO_3^- . Die Vorgänge an den Elektroden sind:[4]



Die mittlere Konzentration der AgNO_3 -Lösung ändert sich demnach während der Elektrolyse nicht. Daher bleibt die Anzahl der Ladungsträger während der Messung konstant. Es ändert sich jedoch die Beweglichkeit der Ionen durch Erwärmung des Elektrolyten. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit zu, dadurch sinkt der Widerstand des Elektrolyten. Damit die Stromstärke während der Messung konstant bleibt, muss daher die Widerstandsabnahme durch Verringern der Spannung kompensiert werden. Abbildung 2 zeigt die Messschaltung.

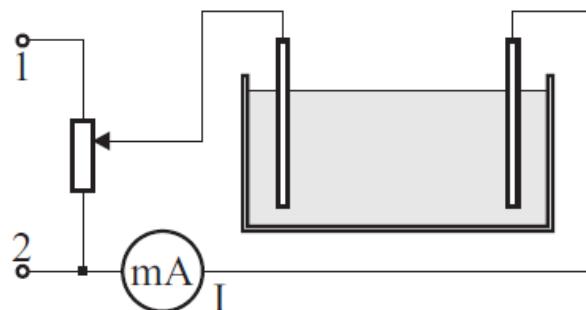


Abbildung 2: Messschaltung zur Elektrolyse. An die Punkte 1 und 2 wird eine Gleichspannung gelegt.

Das Gewicht der Elektroden ist vor Beginn und nach Beendigung der Elektrolyse im trockenen Zustand mit einer analytischen Waage möglichst exakt zu bestimmen. Nicht sämtliche transportierte und neutralisierte Ionen bleiben an der Kathode haften. Etliche Silberatome sinken zu Boden (Schlammbildung). Auch in Form kleiner Kristalle abgelagertes Silber mit geringer Haftung an der Kathode löst sich los, und geht, durch die Schwerkraft bedingt, zu Boden. Das Gewicht der Kathode vor und nach der Elektrolyse ist daher kein genaues Maß für alle transportierten Ionen. Da aber alle transportierten Ionen tatsächlich aus der Anode stammen, ist der Anodengewichtsunterschied ein gutes Maß für den Materietransport.

Das Einlegen und Entfernen der Elektroden in und aus dem Elektrolyten darf nur unter Aufsicht des Praktikumsleiters durchgeführt werden, da die AgNO_3 - Lösung an vielen Stoffen, vor allem an organischen Substanzen, Zersetzung verursacht. Auf der Haut erzeugt AgNO_3 - Lösung schwarze, schwer entfernbare Flecken.

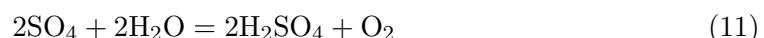
Der tatsächliche Aufbau ist in folgender Abbildung ersichtlich:



Abbildung 3: Versuchsaufbau des Silbercoulometers

3.2 Elektrolyse

Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure. In wässriger Lösung sind positive H^+ - Ionen und negative SO_4^{2-} - Ionen vorhanden. Bei Anlegen einer Spannung nehmen die H^+ - Ionen an der Kathode Elektronen auf, werden neutral und frei, den SO_4^{2-} - Ionen werden an der Anode negative Ladungen entzogen. Sie setzen sich mit dem Lösungsmittel wieder zu H_2SO_4 um, wobei an der Anode der freiwerdende Sauerstoff austritt:



Das Experiment wird mit dem Hofmann'schen Zersetzungssapparat durchgeführt, bei dem beide Gase getrennt aufgefangen werden können.

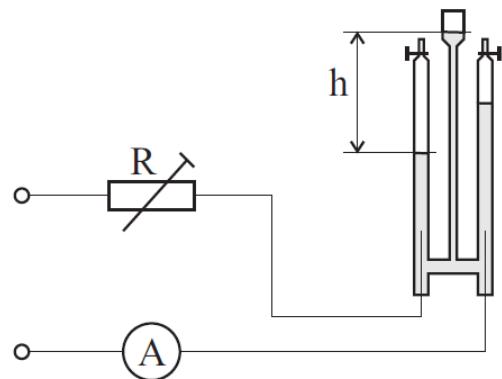


Abbildung 4: Schaltung zum Hoffmann'schen Wasserzersetzungssapparat. R bezeichnet dabei den Stellwiderstand, A das Amperemeter

Der tatsächliche Aufbau ist in folgender Abbildung ersichtlich:

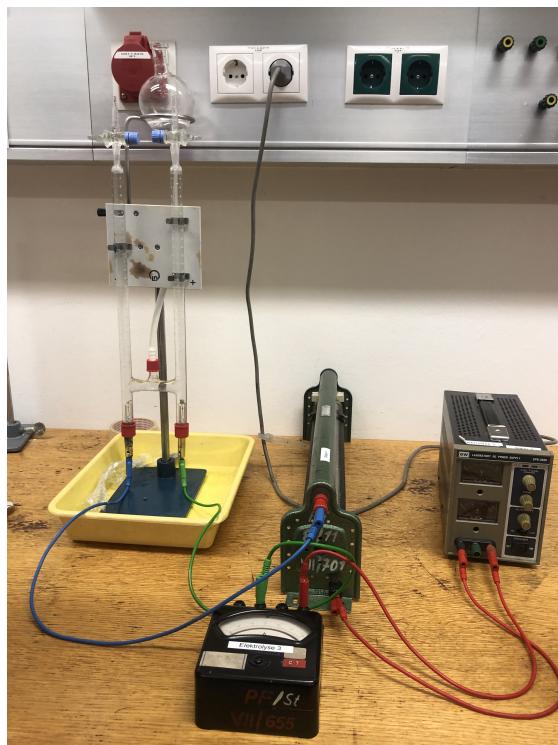


Abbildung 5: Versuchsaufbau für die Elektrolyse

[4]

4 Geräteliste

Für die Messungen wurden folgende Geräte verwendet:

Tabelle 1: Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller
Gefäß für Silbercoulometer	G17	
AgNO ₃		
Elektroden	Silber	
“Power Supply“	GPR-1830	GW
Widerstand	5700 Ω	R
Amperemeter	VII/1041/3	
Kabel	Bananenstecker	
Waage	P163	Mettler
Stoppuhr	Smartphone	
Schleifpapier		
Gefäß für Elektrolyse		
H ₂ SO ₄		
Widerstand	75 Ω	R
Senkspindel		

5 Versuchsdurchführung & Messergebnisse

Zunächst wird die Raumtemperatur und der aktuelle Luftdruck gemessen, die für den gesamten Versuch benötigt werden. Dadurch ergeben sich folgende Werte:

$$T = (22 \pm 1)^\circ$$
$$p = (95\,800 \pm 800) \text{ Pa}$$

Dabei ist anzumerken, dass der Luftdruck im Laufe des Versuchs um 200 Pa gesunken ist. Dies ist aber aufgrund der hohen Unsicherheit vernachlässigbar.

5.1 Silbercoulometer

Zunächst werden die Elektroden mit dem Schleifpapier abgeschmiegelt, um diese von den Resten aus den vorherigen Versuchen zu befreien. Zusätzlich ist darauf zu achten, dass die Aufhängung der Elektroden lang genug ist, um in die Flüssigkeit zu hängen.

Nun werden die Elektroden abgewogen und die entsprechenden Werte in Tabelle 2 notiert. Bei der Waage der Marke Mettler ist darauf zu achten, dass diese richtig auf “Tara“ gestellt ist, wie in Abbildung 6 sichtbar, um einen, so zu Stande kommenden systematischen Fehler zu vermeiden. Die Unsicherheit der Masse entsteht durch die Auflösung der Waage und beträgt daher 0,001 g.



Abbildung 6: “Tara“- Stellung der Waage

Nun werden die Elektroden, wie in Abbildung 3 sichtbar in die AgNO_3 Lösung gehängt und der “Power Supply“ eingeschalten. Zeitgleich dazu wird auch die Smartphone-Stoppuhr gestartet, um die genaue Zeit festzustellen. Mithilfe des in Serie geschalteten Amperemeters kann überprüft werden, dass der fließende Strom stets einen konstanten Wert von (100 ± 4) mA beträgt.

Über die Dauer des Versuchs sinkt, durch die Erwärmung der Flüssigkeit, der Widerstand der AgNO_3 Lösung, wie bereits in den Grundlagen erwähnt, weshalb auch die Spannung angepasst werden muss, um einen konstanten Strom zu gewähren.

Nach einer Versuchszeit von (3600 ± 1) s wird der Strom abgeschaltet und die Elektroden vorsichtig aus der Lösung entfernt. Dabei ist vor allem darauf zu achten, möglichst keine Ablagerungen der Kathode zu verlieren. Dies ist leider nicht gelungen und der Dendrit, welcher entstanden und in Abbildung 7 ersichtlich ist, konnte leider nicht mit “geborgen“ werden. Der “Anodenschlamm“ wird nun vorsichtig abgewischt und die beiden Elektroden trockengeföhnt, um sicherzustellen, dass kein Wasser mit gewogen wird. Die Silberablagerungen an der Kathode sind in Abbildung 8 ersichtlich.

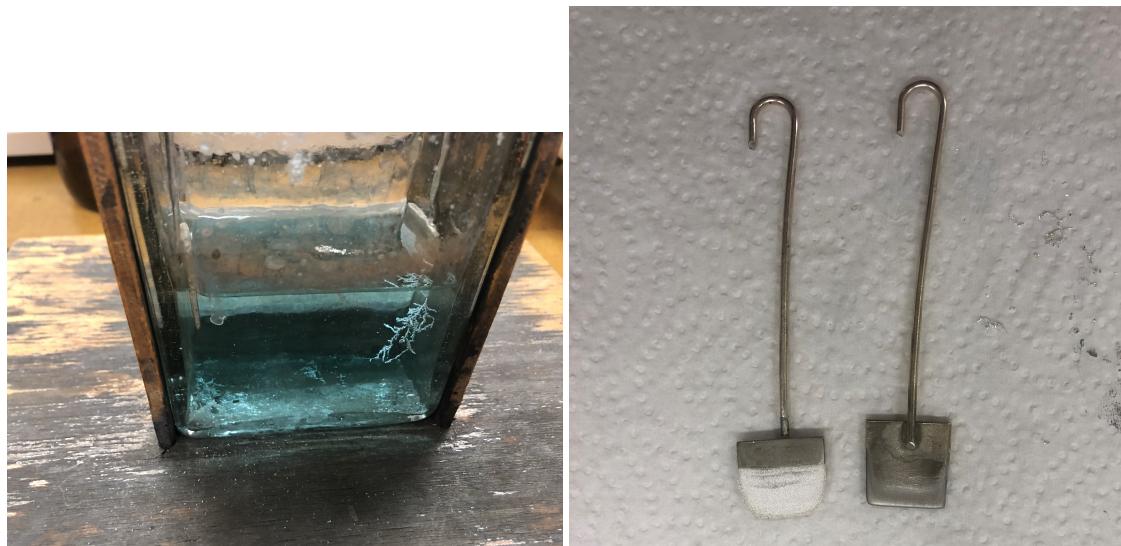


Abbildung 7: gebildeter Dendrit an der Kathode
Abbildung 8: Silberablagerungen sichtbar auf der Kathode (links)

Die erhaltenen Massen vor und nach dem chemischen Prozess sind in folgender Tabelle angeführt:

Tabelle 2: abgelesene Massen der Elektroden

A ... Anode

K ... Kathode

m_v ... abgelesene Masse vor dem Prozess

m_n ... abgelesene Masse nach dem Prozess

	m_v / g	m_n / g
A	$10,832 \pm 0,001$	$10,474 \pm 0,001$
K	$8,438 \pm 0,001$	$8,691 \pm 0,001$

5.2 Elektrolyse

Beim zweiten Teil des Versuchs muss die Dichte der H_2SO_4 Lösung bestimmt werden. Dazu wird diese in ein Gefäß gefüllt und eine passende Senkspindel in dieses gelegt, sodass die Senkspindel, wie in Abbildung 9 ersichtlich, schwimmt und die Spindel nicht zu Boden sinkt. Die verschiedenen Senkspindeln in Abbildung 10 sind mit einer unterschiedlichen Menge an Blei gefüllt, sodass die Dichte der Lösung anhand der entsprechenden Skala auf der Senkspindel an der Position des Lösungsstands abgelesen werden kann.

Dadurch ergibt sich folgende Dichte ρ :

$$\rho = (1110 \pm 4) \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

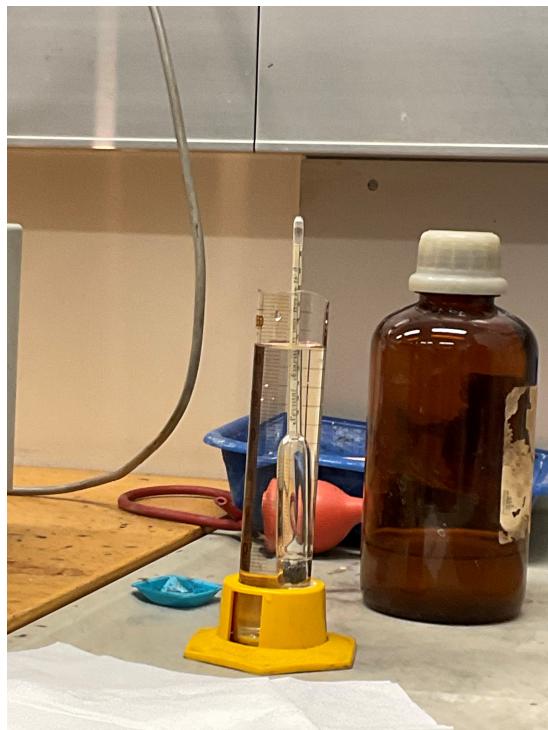


Abbildung 9: passende Senkspindel, die in der Flüssigkeit schwimmt



Abbildung 10: verschiedene Senkspindeln

Nun wird der Versuch, wie in Abbildung 5 ersichtlich, aufgebaut.

Zunächst wird die Stromversorgung kurz eingeschalten, um dafür zu sorgen, dass der Flüssigkeitsstand in beiden Röhrchen auf einen Wert sinkt, der mithilfe der Skala abgelesen werden kann. Dies wird nun durchgeführt und die so erhaltenen Werte in folgender Tabelle 3 notiert. Nun wird die Elektrolyse für eine Zeit von $t = (600 \pm 1)$ s bei einem konstanten Strom von $(0,300 \pm 0,004)$ A, der mithilfe des in Serie geschalteten Amperemeters überprüft wird, durchgeführt. Die Zeit wird, wie zuvor, mithilfe der Smartphone Stoppuhr überprüft.

Nun werden erneut die Werte des Flüssigkeitsstands abgelesen und in folgender Tabelle notiert. Auch wird die Höhendifferenz zwischen dem Ausgleichsbehälter und der Flüssigkeitshöhe zwischen den beiden Röhren mit einem Lineal ermittelt. Da dies bei der entsprechenden Versuchsanordnung nur äußerst ungenau möglich ist, wird die Ungenauigkeit auf 1 cm geschätzt.

Tabelle 3: abgelesene Daten der Elektrolyse bei einer Zeit von (600 ± 1) s und einem Strom von $(0,300 \pm 0,004)$ A

V_0 ... Volumen vor der Elektrolyse
 V_e ... Volumen nach der Elektrolyse
 h ... Höhendifferenz
 L ... Linkes Röhrchen
 R ... Rechtes Röhrchen

	V_0 / mL	V_e / mL	h / cm
L	$5,5 \pm 0,4$	$30,2 \pm 0,4$	24 ± 1
R	$2,8 \pm 0,4$	$14,8 \pm 0,4$	16 ± 1

Der gesamte Versuch wird nun erneut für eine Zeit von $t = (540 \pm 1)$ s und einen Strom von $(0,400 \pm 0,004)$ A wiederholt, was folgende Werte aus Tabelle 4 liefert.

Tabelle 4: abgelesene Daten der Elektrolyse bei einer Zeit von (540 ± 1) s und einem Strom von $(0,400 \pm 0,004)$ A

V_0 ... Volumen vor der Elektrolyse
 V_e ... Volumen nach der Elektrolyse
 h ... Höhendifferenz
 L ... Linkes Röhrchen
 R ... Rechtes Röhrchen

	V_0 / mL	V_e / mL	h / cm
L	$3,4 \pm 0,4$	$32,6 \pm 0,4$	23 ± 1
R	$3,2 \pm 0,4$	$18,0 \pm 0,4$	14 ± 1

6 Auswertung

Um zu sehen wie sich die Unsicherheit der Messungen bis in die Ergebnisse fortplanzt, ist Gleichung 12 verwendet worden. Die Grundlagen dieser Gleichung stammen von den Powerpointfolien von GUM.[5] Die Verallgemeinerung ist von Wikipedia entnommen worden [1]. Für die Auswertung ist die Programmiersprache Python im speziellen das Packet `scipy`, zur Hilfe genommen worden.

$$V_y = J(x) \cdot V_x \cdot J^T(x) \quad (12)$$

Wobei V_y und V_x die Kovarianzmatrizen von den Vektoren \mathbf{y} und \mathbf{x} sind. \mathbf{x} ist der Vektor der Eingangsvariablen und \mathbf{y} ist der Vektor der Ausgangsvariablen. J ist die Jakobimatrix der vektorwertigen Funktion $\mathbf{y} = \vec{F}(\mathbf{x})$. So lassen sich die Komponenten der Matrix relativ einfach anschreiben $J_{ij}(x) = \frac{\partial y_i}{\partial x_j}(x)$. Damit man die Unsicherheit der einzelnen Variablen y_i bekommt, muss nur die Quadratwurzel des i-ten Diagonalelementes der \mathbf{y} -Kovarianzmatrix genommen werden $u_i = \sqrt{\text{diag}(V_y)_i}$. Da in diesem Experiment meistens nur skalare Funktionen untersucht werden, vereinfacht sich die Gleichung 12 dramatisch und die Unsicherheit der Variable y lässt sich einfach so berechnen:

$$u_y = \sqrt{\text{grad}y^T \cdot V_x \cdot \text{grad}y} \quad (13)$$

6.1 Silbercoulometer

Um die Faraday-Konstante zu bestimmen, muss zunächst die Massendifferenz der Elektroden vor und nach dem Prozess bestimmt werden. Mit den Werten aus Tabelle 2 entstehen so folgende Werte für die Massendifferenz:

Tabelle 5: erhaltene Massendifferenzen, dabei wurden für die Unsicherheit noch $\pm 0,05$ g für die Unsicherheit aufgrund des Massendefekts berücksichtigt

$\Delta m \dots$ berechnete Massendifferenz bei der Anode und Kathode

$dm \dots$ entsprechende Unsicherheit der Massendifferenz bei der Anode und Kathode

Elektrode	$\Delta m / \text{g}$	dm / g
Anode	0.3580	0.0015
Kathode	0.2530	0.0015

Dabei ist besonders zu beachten, dass für die weitere Berechnung nur die Massendifferenz der Anode berücksichtigt wird, da der Dendrit an der Kathode leider abgebrochen ist und so nicht mit gewogen werden konnte. Weiters gibt es auch einen Teil des Niederschlags, der sich am Boden absetzt und so ebenfalls nicht bestimmt werden kann. Zudem wird eine Massen Unsicherheit, aufgrund des Massendefekts durch Säubern und etwaigen anderen mechanischen Verarbeitungsschritten, erhöht, wodurch die Unsicherheit der Masse auf einen Wert von $\pm 0,05$ g geschätzt wird.

Für die molare Masse von Silber wird folgender Wert angenommen: [2]

$$M_{\text{Ag}} = 107,868 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (14)$$

Unter Verwendung von Gleichung 15 und da im entsprechenden Versuch $z = 1$ ergeben sich schließlich die Werte aus Tabelle 6

$$F = \frac{ItM_{\text{Ag}}}{\Delta mz} \quad (15)$$

Tabelle 6: erhaltene Werte für die Faraday-Konstanten mit dem zusätzlichen Massendefekt mit den Werten der Anode und Kathode

$F \dots$ erhaltene Faraday- Konstante

Elektrode	$F / \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
Anode	$(1,08 \pm 0,17) \cdot 10^5$
Kathode	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^5$

Verwendet man nun, wie oben erwähnt, den Wert der Kathode erhält man folgenden Wert für die Elementarladung e :

$$e = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

6.2 Elektrolyse

Der gesamt Druck setzt sich aus dem Umgebungsdruck p_0 dem hydrostatischen Druck der Wassersäule $p_h = \rho gh$ und dem Dampfdruck der Schwefelsäure ρ_D . Der hydrostatische Druck ist für jede Konstante sofort anhand der entsprechenden Gleichung 5 mittels den gemessenen Höhen berechnet worden.

Durch Messung der Dichte kann die Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung bei einer Raumtemperatur von $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$ durch zweifache (zuerst durch die Temperatur, dann durch die Dichte) lineare Interpolation der Tabellenwerte bestimmt werden. Durch erneute linearen Interpolation der Konzentration und der Temperatur kann nun der Dampfdruck anhand der folgenden Tabellenwerte bestimmt werden. Die Werte finden man in der Folgenden Tabelle aus Abbildung 11 und Abbildung 12. [4]

Tabelle 14. $x_1 \text{ H}_2\text{O}$, Wasser;
Berechnung nach der

x_1	x_2	Gesamtdruck						
		0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C
0,10	0,02	4,53	6,38	8,87	12,3	16,6	22,4	29,8
0,20	0,044	4,17	5,92	8,20	11,3	15,4	20,7	27,7
0,30	0,073	3,55	5,02	7,00	9,64	13,2	17,7	23,7
0,35	0,090	3,21	4,53	6,32	8,73	11,9	16,0	21,6
0,40	0,109	2,67	3,80	5,32	7,36	10,1	13,6	18,3
0,45	0,131	2,04	2,90	4,07	5,65	7,76	10,5	14,2
0,50	0,155	1,60	2,29	3,23	4,50	6,21	8,53	11,4
0,55	0,183	1,10	1,59	2,25	3,16	4,38	6,01	8,15
0,60	0,216	0,698	1,01	1,45	2,05	2,87	3,96	5,42
0,65	0,254	0,381	0,560	0,811	1,26	1,66	2,29	3,16
0,70	0,300	0,156	0,234	0,347	0,507	0,733	1,04	1,47
0,75	0,355	0,0561	0,0857	0,129	0,192	0,282	0,408	0,585
0,80	0,424	0,0147	0,0232	0,0362	0,0536	0,0841	0,126	0,185
0,85	0,510	0,00415	0,00670	0,0107	0,0167	0,0257	0,0394	0,0586
0,90	0,623	—	0,00118	0,00193	0,00311	0,00493	0,00771	0,0108
0,95	0,777	—	—	—	—	—	—	—

Azeotroper Punkt $x_1 = 0,925, 335^\circ\text{C}; 760 \text{ Torr}$

$1 \text{ Torr} = 133,3 \text{ Pa}$

Abbildung 11: vorliegende Tabelle 1

Gew.% H_2SO_4	Dichte in $g cm^{-3}$ bei								
	0° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	50° C	75° C	100° C
2	1,0148	1,0138	1,0129	1,0117	1,0103	1,0089	1,0008	0,9869	0,9705
5	1,0363	1,0344	1,0330	1,0317	1,0300	1,0280	1,0192	1,0052	0,9888
10	1,0736	1,0700	1,0680	1,0661	1,0638	1,0615	1,0517	1,0371	1,0205
15	1,1113	1,1069	1,1043	1,1020	1,0996	1,0970	1,0858	1,0703	1,0538
20	1,1503	1,1450	1,1421	1,1394	1,1360	1,1337	1,1216	1,1053	1,0885
25	1,1909	1,1844	1,1812	1,1781	1,1750	1,1717	1,1589	1,1421	1,1250
30	1,2321	1,2252	1,2220	1,2185	1,2150	1,2112	1,1979	1,1804	1,1630
35	1,2745	1,2671	1,2637	1,2600	1,2562	1,2528	1,2381	1,2202	1,2027
40	1,3174	1,3101	1,3066	1,3029	1,2990	1,2954	1,2809	1,2626	1,2445
45	1,3628	1,3551	1,3512	1,3475	1,3437	1,3400	1,3250	1,3066	1,2885
50	1,4109	1,4030	1,3990	1,3950	1,3910	1,3871	1,3719	1,3531	1,3348
55	1,4615	1,4533	1,4491	1,4452	1,4411	1,4371	1,4216	1,4021	1,3835
60	1,5152	1,5067	1,5022	1,4982	1,4940	1,4900	1,4737	1,4538	1,4343
65	1,5709	1,5620	1,5576	1,5532	1,5490	1,5449	1,5279	1,5070	1,4874
70	1,6287	1,6196	1,6150	1,6105	1,6061	1,6016	1,5840	1,5624	1,5417
75	1,6872	1,6781	1,6734	1,6691	1,6642	1,6598	1,6415	1,6188	1,5965
80	1,7480	1,7373	1,7320	1,7271	1,7220	1,7170	1,6971	1,6727	1,6492
85	1,8005	1,7894	1,7839	1,7787	1,7731	1,7679	1,7468	1,7211	1,6966
90	1,8359	1,8250	1,8196	1,8143	1,8090	1,8039	1,7830	1,7578	1,7331
95	1,8543	1,8439	1,8387	1,8336	1,8285	1,8233	1,8040	1,7801	1,7570
100	1,8511	1,8408	1,8357	1,8305	1,8257	1,8207	1,8013	1,7789	1,7578

Abbildung 12: vorliegende Tabelle 2

Daraus ergibt sich schließlich folgender Dampfdruck:

$$\rho_D = (18,1 \pm 1,1) \text{ Torr} = (2400 \pm 140) \text{ Pa} \quad (16)$$

Weiters müssen noch die Volumsdifferenzen aus den Werten von Tabelle 3 und Tabelle 4 gebildet werden, wodurch folgende Werte entstehen:

Tabelle 7: Volumsdifferenzen aus den Elektrolysen

L ... linkes Rohr

R ... rechtes Rohr

ΔV_1 ... erhaltene Volumsdifferenz bei Versuch 1

ΔV_2 ... erhaltene Volumsdifferenz bei Versuch 2

	$\Delta V_1 / \text{mL}$	$\Delta V_2 / \text{mL}$
L	24,7 \pm 0,4	29,2 \pm 0,4
R	12,0 \pm 0,4	14,8 \pm 0,4

Setzt man nun alle erhaltenen Werte in mit den zugehörigen Strömen und Zeiten in Gleichung 5 ein so erhält man schließlich folgende Werte für die Faraday-Konstanten:

Tabelle 8: erhaltene Werte für die Faradaykonstanten

H₂ ... Wasserstoff

O₂ ... Sauerstoff

F₁ ... erhaltene Faraday-Konstante aus Versuch 1

F₂ ... erhaltene Faraday-Konstante aus Versuch 2

Gase	F ₁ / $\frac{\text{C}}{\text{mol}}$	F ₂ / $\frac{\text{C}}{\text{mol}}$
H ₂	(9,3 ± 0,3) · 10 ⁴	(9,5 ± 0,3) · 10 ⁴
O ₂	(9,7 ± 0,4) · 10 ⁴	(9,4 ± 0,4) · 10 ⁴

Schließlich wird aus diesen vier Werte für die Faradaykonstante der Mittelwert gebildet, was folgenden Wert liefert. Für die Unsicherheit wurde dabei der Student t Faktor für ein 1- σ und n=4 Messwerte berücksichtigt:

$$F = (9,47 \pm 0,07) \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad (17)$$

Unter Verwendung von Gleichung 10 und dem zuvor ermittelten Mittelwert der Faradaykonstante aus Gleichung 17 kann mit der molaren Masse von Sauerstoff (M_{H} , z=2) und Wasserstoff (M_{O} , z=1), die im folgenden ersichtlich sind, das entsprechende elektrochemische Äquivalent berechnet werden, was folgende Werte aus Tabelle 9 ergibt.

$$M_{\text{H}} = 1,00784 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [2]$$

$$M_{\text{O}} = 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [2]$$

Tabelle 9: bestimmte elektrochemische Äquivalente

H₂ ... Wasserstoff

O₂ ... Sauerstoff

C ... bestimmtes elektrochemische Äquivalent

Gase	C / $\frac{\text{g}}{\text{As}}$
H ₂	(1,07 ± 0,02) · 10 ⁻⁵
O ₂	(8,4 ± 0,3) · 10 ⁻⁵

Unter Verwendung des zuvor bestimmten Mittelwerts für die Faraday Konstante lässt sich die Elementarladung nach folgender Gleichung 18 bestimmen.

$$e = \frac{F}{N_A} \quad (18)$$

Dies liefert schlussendlich folgenden Wert für die Elementarladung:

$$e = (1,57 \pm 0,04) \cdot 10^{-19} \text{ As} \quad (19)$$

7 Diskussion

7.1 Silbercoulometer

Da der Massendefekt durch Mechanischen Verarbeitungsschritte und dem Abbrechen des Kristalls nicht genau bestimmt werden konnte, musste eine größere Unsicherheit verwendet werden um die Elementarladung zu bestimmen, wodurch das Fehlerintervall, des Ergebnisses größer wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden den entsprechenden Literaturwerten gegenübergestellt.

$$F_{Literatur} \approx 9,65 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$
$$F_{Anode} = (10,6 \pm 1,1) \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$e_{Literatur} \approx 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ As}$$
$$e_{Anode} = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

Betrachtet man die erhaltenen Werte wird deutlich, dass die Literaturwerte im Fehlerintervall enthalten sind, welches jedoch, wie bereits zuvor erwähnt, verkleinert werden hätte müssen, um bessere Aussagen anhand des Versuchs treffen zu können.

Weiters ist festzuhalten, dass die Silbernitratlösung mit Kupfernitrat verunreinigt war, was klar an der Farbe der Flüssigkeit (bläulich) erkennbar war. Dies beeinträchtigt die Reaktion und somit das Resultat dieses Experiments. Diese Verunreinigung lässt sich auf die Lötstelle bei den Anoden und Kathoden zurückführen.

Ein Verbesserungsvorschlag wäre statt Verlötzungen diese Stellen eine Punktschweißung durchzuführen.

Weiters sollte der Massendefekt genauer bestimmt werden, indem der Niederschlag und die abgebrochenen Teile bei der Kathode berücksichtigt werden, indem das Gewicht des Gefäßes vor und nach der Messung bestimmt wird und so anhand der Gewichtszunahme die Masse der Niederschläge ermittelt werden kann. Auch hätte die Anode gründlicher abgebürstet werden sollen um auch die gelösten Rückstände die noch draufgeklebt sind, zu entfernen.

7.2 Elektrolyse

Zunächst werden die erhaltenen Ergebnisse aus den Versuch den entsprechenden Literaturwerten gegenübergestellt.

$$F_{\text{Literatur}} = 9,648\,533\,212\,33 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}} [3]$$
$$F = (9,47 \pm 0,06) \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$C_{\text{Wasserstoff,Literatur}} = 0,010\,44 \frac{\text{mg}}{\text{C}} [2]$$
$$C_{\text{Sauerstoff,Literatur}} = 0,082\,91 \frac{\text{mg}}{\text{C}} [2]$$
$$C_{\text{Wasserstoff}} = (1,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{C}}$$
$$C_{\text{Sauerstoff}} = (8,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{C}}$$

$$e_{\text{Literatur}} \approx 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ A s} [3]$$
$$e = (1,57 \pm 0,04) \cdot 10^{-19} \text{ A s}$$

Anhand der aufgelisteten Werte wird deutlich, dass die Literaturwerte der elektrochemischen Äquivalente und der Elementarladung beinahe in den Fehlerintervallen der erhaltenen Werte enthalten sind. Der ermittelte Wert der Faraday-Konstanten liegt nur knapp nicht im Fehlerintervall. Allerdings ist dabei anzumerken, dass bei der Student t Verteilung nur von einem einfachen σ Intervall bei der Berechnung des Mittelwerts der Faraday -Konstanten ausgegangen wurde.

Aufgrund Gleichung 5 und aufgrund der verschiedenen Größenordnungen der einzelnen Therme, wird sichtbar, dass sich vor allem der Fehler des Volumens maßgeblich auf die Unsicherheit auswirkt und besonders der Fokus der Genauigkeit auf die Bestimmung dieses Werts gerichtet werden sollte.

Ein Verbesserungsvorschlag hierzu wäre, ein computerunterstütztes Messverfahren zu verwenden, um die genauen Volumina festzustellen, da das manuelle Ablesen der Werte von der Skala, besonders durch den leichten Kapillareffekt der Flüssigkeit in der Röhre, eine potentielle Fehlerquelle darstellt.

8 Zusammenfassung

Im Folgenden sind die erhaltenen Ergebnisse nochmals aufgelistet:

8.1 Silbercoulometer

Für die Faraday - Konstante F wurde anhand des Silbercoulometer folgender Wert bestimmt. Dabei ist anzumerken, dass hier nur der bestimmte Wert der Anode aufgelistet wird, da der entsprechende Wert der Kathode, aus bereits angesprochenen Gründen, nicht aussagekräftig ist.

$$F = (10,6 \pm 1,1) \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

Für die Elementarladung e , wurde anhand dieser Konstanten folgender Wert Berechnet:

$$e = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

8.2 Elektrolyse

Zunächst wird die Dichte der H_2SO_4 Lösung bestimmt, was folgenden Wert liefert:

$$\rho = (1110 \pm 4) \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Anhand der Elektrolysen wurde folgender Wert für die Faraday-Konstante bestimmt:

$$F = (9,47 \pm 0,06) \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

Für die elektrochemischen Äquivalente ergeben sich folgende Werte:

$$C_{\text{Wasserstoff}} = (1,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{C}}$$
$$C_{\text{Sauerstoff}} = (8,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{C}}$$

Für die Elementarladung e ergibt sich folgender Wert:

$$e = (1,57 \pm 0,04) \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

9 Anmerkungen

Die ersten 3 Kapitel, sowie die dazugehörigen Abbildungen, wurden nicht von den Autoren persönlich erstellt, sondern sind schon im Zuge der Aufgabenstellung, in Form einer PDF, bereitgestellt und davon entnommen worden. [4]

Literatur

- [1] *Fehlerfortpflanzung*. de. Page Version ID: 205827844. Nov. 2020. URL: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Fehlerfortpflanzung&oldid=205827844> (besucht am 08.05.2021).
- [2] Horst Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Hanser Fachbuchverlag, 8. Okt. 2014. 711 S. ISBN: 3446442189. URL: https://www.ebook.de/de/product/23173597/horst_kuchling_taschenbuch_der_physik.html.
- [3] David B Newell und Eite Tiesinga. *The international system of units (SI)*: Techn. Ber. Aug. 2019. DOI: 10.6028/nist.sp.330-2019.
- [4] *Silbercoulometer / Elektrolyse*. de. Version 5. Oktober 2021. Petersgasse 16, 8010 Graz, Institut für Experimentalphysik Technische Universität Graz, 2021.
- [5] Braunschweig Wolfgang Kessel. *Die ISO/BIPM-GUM Sicht: Schätzwert & Messunsicherheit*. 2004.

Abbildungsverzeichnis

1	Ionentransport im Elektrolyten im elektrischen Feld. A Anode, K Kathode	4
2	Messschaltung zur Elektrolyse. An die Punkte 1 und 2 wird eine Gleichspannung gelegt.	7
3	Versuchsaufbau des Silbercoulometers	8
4	Schaltung zum Hoffmann'schen Wasserzersetzungsapparat. R bezeichnet dabei den Stellwiderstand, A das Ampermeter	9
5	Versuchsaufbau für die Elektrolyse	9
6	“Tara“- Stellung der Waage	11
7	gebildeter Dendrit an der Kathode	12
8	Silberablagerungen sichtbar auf der Kathode (links)	12
9	passende Senkspindel, die in der Flüssigkeit schwimmt	13
10	verschiedene Senkspindeln	13
11	vorliegende Tabelle 1	16
12	vorliegende Tabelle 2	17

Tabellenverzeichnis

1	Verwendete Geräte	10
2	abgelesene Massen der Elektroden A ... Anode K ... Kathode m_v ... abgelesene Masse vor dem Prozess m_n ... abgelesene Masse nach dem Prozess	12
3	abgelesene Daten der Elektrolyse bei einer Zeit von (600 ± 1) s und einem Strom von $(0,300 \pm 0,004)$ A V_0 ... Volumen vor der Elektrolyse V_e ... Volumen nach der Elektrolyse h ... Höhendifferenz L ... Linkes Röhrchen R ... Rechtes Röhrchen	14

4	abgelesene Daten der Elektrolyse bei einer Zeit von (540 ± 1) s und einem Strom von $(0,400 \pm 0,004)$ A $V_0 \dots$ Volumen vor der Elektrolyse $V_e \dots$ Volumen nach der Elektrolyse $h \dots$ Höhendifferenz $L \dots$ Linkes Röhrchen $R \dots$ Rechtes Röhrchen	14
5	erhaltene Massendifferenzen, dabei wurden für die Unsicherheit noch $\pm 0,05$ g für die Unsicherheit aufgrund des Massendefekts berücksichtigt $\Delta m \dots$ berechnete Massendifferenz bei der Anode und Kathode $dm \dots$ entsprechende Unsicherheit der Massendifferenz bei der Anode und Kathode	15
6	erhaltene Werte für die Faraday-Konstanten mit dem zusätzlichen Massendefekt mit den Werten der Anode und Kathode $F \dots$ erhaltene Faraday- Konstante	15
7	Volumsdifferenzen aus den Elektrolysen $L \dots$ linkes Rohr $R \dots$ rechtes Rohr $\Delta V_1 \dots$ erhaltene Volumsdifferenz bei Versuch 1 $\Delta V_2 \dots$ erhaltene Volumsdifferenz bei Versuch 2	17
8	erhaltene Werte für die Faradaykonstanten $H_2 \dots$ Wasserstoff $O_2 \dots$ Sauerstoff $F_1 \dots$ erhaltene Faraday-Konstante aus Versuch 1 $F_2 \dots$ erhaltene Faraday-Konstante aus Versuch 2	18
9	bestimmte elektrochemische Äquivalente $H_2 \dots$ Wasserstoff $O_2 \dots$ Sauerstoff $C \dots$ bestimmtes elektrochemische Äquivalent	18