

## Faraday-Gesetze

### Theorie

Der englische Naturforscher Michael Faraday (1791-1867) fand 1833 experimentell zwei später nach ihm benannte Gesetze:

1. Faraday'sches Gesetz: „Die Masse eines elektrolytisch gebildeten Stoffes ist der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge direkt proportional.“ Gemäß mathematischer Diktion ist  $m_i = k \cdot Q$ , wobei gilt:

$$k = M_i \cdot \frac{1}{|z_i|} \cdot \frac{1}{F} \quad \text{und} \quad Q = \int_{t=0}^{t=t} I \, dt .$$

Dabei ist  $m_i$  die Masse des bei einer primären Elektrodenreaktion gebildeten oder in Lösung gegangenen Stoffes  $i$ ,  $M_i$  seine molare Masse,  $z_i$  die Ladungszahl der sich abscheidenden oder bildenden Ionen des Stoffes  $i$ ,  $Q$  die Ladung,  $I$  die Stromstärke und  $F = N_A \cdot e$  die Faradaykonstante mit dem Zahlenwert  $F = 96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Es ergab sich experimentell, dass zur Entladung von 1 Mol Wasserstoffionen, d.h.  $6,022 \cdot 10^{23}$  Ionen, eine Elektrizitätsmenge von 96484,56 C, dies entspricht 1 Farad, erforderlich war. Aus der Beziehung  $F = N_A \cdot e$  ergibt sich die Elementarladung zu  $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ; diese wurde jedoch erst im Jahre 1911 von dem amerikanischen Physiker Robert Andrew Millikan (1868-1953) experimentell durch seinen „Öltröpfchenversuch“ bestimmt. Da sich heute  $F$  und  $e$  sehr gut messen lassen, wird so die Avogadrokonstante bestimmt.

2. Faraday'sches Gesetz: „Die Massen der durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen Stoffe verhalten sich wie deren molare Äquivalentmassen.“ In mathematischer Diktion gilt demnach:

$$\frac{m_i}{m_j} = \frac{M_i^*}{M_j^*}, \quad \text{wenn} \quad M_i^* = \frac{M_i}{|z_i|} \quad \text{und} \quad M_j^* = \frac{M_j}{|z_j|} \quad \text{ist.}$$

## Versuch

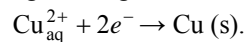
Ziel des Versuches war, die zwei Faraday-Gesetze quantitativ und qualitativ nachzuvollziehen; spezielle Aufgabe war die Bestimmung der Faradaykonstante und des Massenverhältnisses elektrolytisch gewonnenen Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kupfers bei jeweils gleicher Ladungsmenge, sowie der Vergleich der experimentell gewonnenen Werte mit den theoretischen Werten. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

### 1. Gesetz:

Zur Bestimmung der Faradaykonstante wurde ein Kupfer-Coulombmeter benützt, welches bei diesem Versuch aus einem Becherglas bestand, das mit einer gesättigten schwefelsauren wässrigen Kupfersulfatlösung gefüllt war, der vor Versuchsbeginn Methanol zugesetzt wurde um eine Oxidation des entstandenen Kupfers zu verhindern, und in der sich zwei Kupfer-Elektroden befanden. Die Kupferkathode wurde vor dem Versuch und jeweils einmal nach sechs aufeinanderfolgenden Elektrolyseschritten von jeweils 10 Minuten Dauer gewogen. Für die Masse Kupfer, die sich jeweils alle 10 Minuten neu gebildet haben sollte, gilt nach dem 1. Faraday'schen Gesetz:

$$m(\text{Cu}) = M(\text{Cu}) \cdot \frac{I \cdot t}{|z_{\text{Cu}}| \cdot F}$$

Festgelegt wurden die Stromstärke, konstant zu  $I=1,00$  A, und die Zeit, jeweils zu  $t=600$  s; die Masse an Kupfer wurde jeweils durch Differenz der gewogenen Massen der Kupferelektrode vor und nach der Elektrolyse bestimmt,  $|z_{\text{Cu}}|=2$  ergibt sich aus der Reaktionsgleichung:



Zur Bestimmung von  $F$  wurde  $m(\text{Cu})$  gegen  $Q$  aufgetragen und aus der Steigung die Faraday-Konstante zu  $F=95773,04 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt, dies entspricht einem relativen Fehler von 0,74%. Hauptbeitrag zum Fehler von  $F$  bringt die Wägung mit sich, jedoch wurde durch mehrmaliges Messen der Mittelwert dem Erwartungswert angenähert: Bei 600 C sollten theoretisch 0,198 g Kupfer abgeschieden werden, tatsächlich wurden durchschnittlich 0,199 g abgeschieden, das entspricht einem relativen Fehler von 0,5%. Zudem ist der Fehler durch das Amperemeter nicht zu vernachlässigen, sowie Verluste beim Abwaschen des Stabes nicht auszuschließen.

### 2. Gesetz:

Zur Bestimmung des Massenverhältnisses von elektrolytisch gebildetem Wasserstoff, Sauerstoff und Kupfer bei jeweils gleicher Ladungsmenge wurde ein Hoffmann'scher Zersetzungsgesetzapparat, der mit 0,2 molarer Schwefelsäure gefüllt war, in Reihe mit einem Coulombmeter geschaltet. Zur Sättigung der Lösung im Zersetzungsgesetzapparat mit den Elektrolyseprodukten wurde 5 Minuten ohne das Coulombmeter elektrolysiert, für die eigentliche Messung 58 Minuten mit einem Strom von 0,10 A. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Gasvolumina abgelesen, indem das Druckausgleichgefäß auf den jeweiligen Flüssigkeitsstand gebracht wurde, damit der Innendruck dem Außendruck entsprach. Mittels der Gleichung für ideale Gase wurden die Volumina in Massen umgerechnet. Die ideale Gasgleichung kann hier Verwendung finden, da Wasserstoff und Sauerstoff sich unter den im Versuch herrschenden Bedingungen näherungsweise wie ideale Gase verhalten. Aus dem 2. Faraday'schen Gesetz ergibt sich folgendes theoretisches Massenverhältnis:

$$m(\text{H}_2) : m(\text{O}_2) : m(\text{Cu}) = 1 : 7,94 : 31,53 = 1 : 8 : 32$$

Tatsächlich ergab sich durch die Messung folgendes Massenverhältnis:

$$m(\text{H}_2) : m(\text{O}_2) : m(\text{Cu}) = 0,00381 \text{ g} : 0,02875 \text{ g} : 0,121 \text{ g} = 1 : 7,55 : 31,76 = 1 : 8 : 32$$

Die große Abweichung zwischen berechneter und tatsächlicher Sauerstoffmenge von 5,2% lässt sich wie folgt erklären: In der Sauerstoffröhre ist wesentlich mehr Lösung enthalten, da weniger Gas entsteht, so dass sich dort viel mehr Gas lösen konnte, zudem wurden viele Gasblasen festgestellt, die an der Glaswand hafteten, aber nicht entfernt werden konnten.