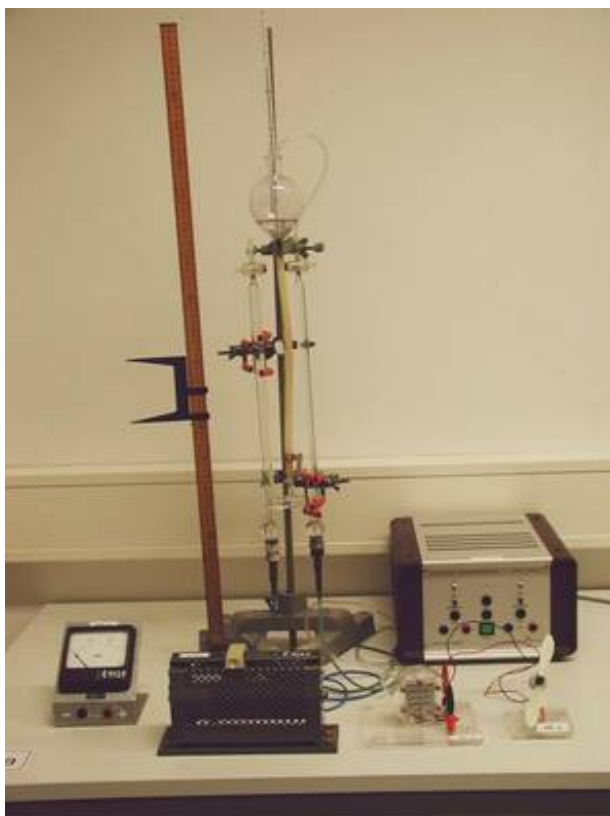


E-02 – Elektrolyse von Wasser

Bestimmung der Faraday-Konstanten

(Version 4 – 16. April 2019)

Wasserstoff gilt als ein bedeutender Energieträger der Zukunft. Er kann umweltfreundlich gewonnen werden und besitzt, bezogen auf die Masse, die höchste Energiedichte aller Brennstoffe.



Während sich elektrische Energie nur schwierig speichern lässt, was besonders für Elektrizität aus erneuerbaren Energiequellen mit typischerweise stark schwankender Produktion eine große Herausforderung darstellt, lässt sich Wasserstoff als Energieträger leicht in großen Mengen speichern. In sogenannten *Power-to-Gas*-Anlagen wird im industriellen Maßstab Wasserstoff durch Elektrolyse aus Wasser gewonnen. Neben Nutzfahrzeugen bieten mittlerweile auch verschiedene Hersteller PKWs mit Brennstoffzellenantrieb an, die Wasserstoff als Energieträger nutzen.

In diesem Praktikumsversuch wird anhand der Elektrolyse von Wasser die Faraday-Konstante bestimmt, welche die abgeschiedene Stoffmenge mit der elektrischen Ladung in Beziehung setzt und als Produkt aus Elementarladung und Avogadrozahl eine fundamentale Bedeutung besitzt. Als beispielhafte Anwendung soll mithilfe des in diesem Versuch gewonnenen Wasserstoffs über eine Brennstoffzelle ein Elektromotor angetrieben werden.

Die Elektrolyse von Wasser

In Flüssigkeiten wird der Leitungsmechanismus nicht durch Elektronen getragen, wie es z. B. in Metallen der Fall ist, sondern durch Ionen. Eine elektrisch leitfähige Flüssigkeit bezeichnet man als *Elektrolyt*. Legen wir an den Elektrolyten eine Spannung an, so werden die negativ geladenen *Anionen* zur positiven Elektrode, der *Anode* gezogen, und die positiv geladenen *Kationen* zur negativ geladenen *Kathode*.

In Wasser liegt stets ein Teil der Moleküle in ionisierter Form als H_3O^+ - und OH^- -Ionen vor. Diesen Prozess bezeichnet man als *Autoprotolyse*. Bei der Elektrolyse von Wasser werden die Ionen an der Anode oxidiert bzw. an der Kathode reduziert und es entstehen Sauerstoff und Wasserstoff. In diesem Versuch verwenden wir mit H_2SO_4 *angesäuertes* Wasser. Die Schwefelsäure liegt im Wasser ebenso in dissoziierter Form vor, d. h. sie ist in Ionen aufgespalten.

Vorbereitung: Warum wird hier kein reines Wasser benutzt? Wie viele H_3O^+ -Ionen liegen in *neutralem* Wasser (pH-Wert 7) vor? Sind das eher viele oder wenige? Wie lauten die chemischen Reaktionsgleichungen der Redoxreaktion bei der Elektrolyse von Schwefelsäure in wässriger Lösung?

Berechnung der Faraday-Konstanten

Faraday beobachtete die folgenden der Elektrolyse zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten:

1. Die bei der Elektrolyse abgeschiedene Stoffmenge ist proportional zur durch den Elektrolyten fließenden Ladung.
2. Die abgeschiedene Masse eines bestimmten Stoffes ist proportional zur seiner molaren Masse und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Ladungsmenge Q , welche zum Abscheiden der Masse m eines Stoffes mit der molaren Masse M_r und der Wertigkeit z benötigt wird, gegeben ist durch:

$$Q = F \frac{m}{M_r} z$$

mit der *Faraday-Konstanten* F . Zur Bestimmung der Faraday-Konstanten aus dem Experiment wird demnach die abgeschiedene Masse bzw. die Stoffmenge $n = \frac{m}{M_r}$ benötigt, die sich aus dem idealen Gasgesetz (dessen Gültigkeit in unserem Experiment angenommen werden darf) bestimmen lässt. Hier geht wiederum der *Partialdruck* des abgeschiedenen Gases ein, welcher sich aus dem Luftdruck, dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule, sowie dem Dampfdruck des angesäuerten Elektrolyten ergibt (s. Anhang).

Vorbereitung: Aus dem Faradayschen Gesetz sowie der allgemeinen Gasgleichung soll der Ausdruck für die Faraday-Konstante aus dem Strom, der Zeit, in der der Strom fließt, dem abgeschiedenen Gasvolumen und dessen Partialdruck hergeleitet werden. Beachte: die abgeschiedenen Gase H_2 und O_2 bilden *zweiatomige* Moleküle!

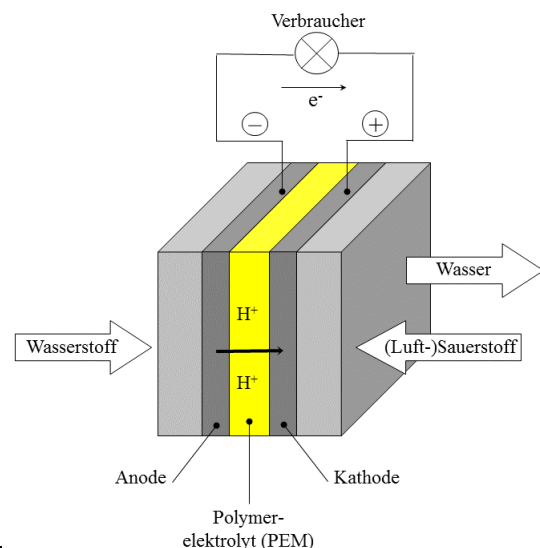
Welche Messgrößen werden benötigt, um die unterschiedlichen Teildrücke zu bestimmen, aus denen sich der Partialdruck des abgeschiedenen Gases berechnet?

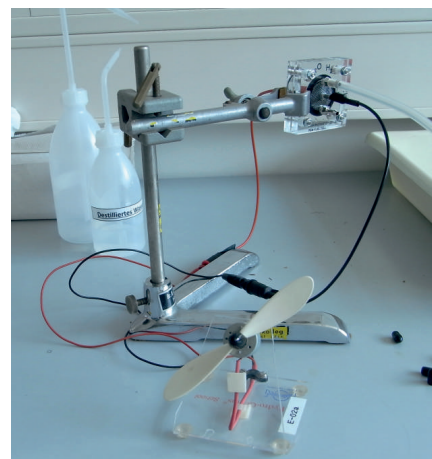
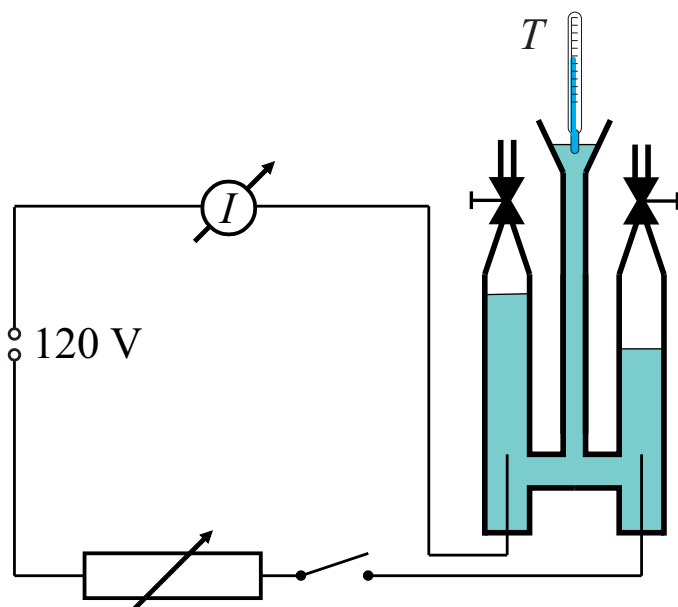
Welchen Literaturwert findet man für die Faraday-Konstante?

Funktionsweise einer Brennstoffzelle

In Brennstoffzellen läuft der umgekehrte Prozess zur Elektrolyse ab, wobei Elektrizität frei wird. An der Anode werden H_2 -Moleküle unter Abgabe von Elektronen zu positiv geladenen Wasserstoffionen H^+ oxidiert (s. Abbildung). Die Wasserstoffionen diffundieren durch eine ionenleitende Kunststoffolie (PEM = **P**roton **E**xchange **M**embran) zur Kathode. Dort wird Sauerstoff aus der Umgebungsluft unter Aufnahme von Elektronen reduziert und reagiert mit den Wasserstoffionen zu Wasser. Werden Anode und Kathode durch einen elektrischen Leiter verbunden, so fließt ein Strom. Die Protonen (Wasserstoffionen) nehmen die Abkürzung durch die PEM, die Elektronen müssen außen herum laufen und verrichten dabei Arbeit.

Für den Betrieb muss die Membran der Brennstoffzelle mit reinem Wasser benetzt sein (s. u.).





Versuchsaufbau

Der Versuch ist nach dem Vorbild des Hofmannschen Wasserzersetzungsapparates aufgebaut, s. schematische Abbildung (links). Der Elektrolyt befindet sich in einem gläsernen Gefäß, das an der Unterseite die Anschlüsse für Anode und Kathode besitzt. Über den Elektroden führt das Gefäß jeweils röhrenförmig nach oben, damit Sauerstoff und Wasserstoff getrennt gesammelt werden können. Die beiden Röhren sind mit einer Skala zur Messung des abgeschiedenen Gasvolumens in Einheiten von cm^3 versehen und nach oben hin mit Hähnen verschlossen, mit deren Hilfe das Gas abgelassen werden kann. **Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in die Hähne gelangt.** In der Mitte befindet sich als Reservoir und Druckausgleichsgefäß eine dritte Röhre, die oben offen ist. Ein Thermometer im Reservoir misst die Temperatur des Elektrolyten. An der Wand des Labors befindet sich ein Barometer zur Messung des Luftdrucks.

Als Stromquelle dient ein Gleichspannungsnetzgerät mit einer Spannung von 120 V. Die Stromstärke kann über einen regelbaren Schiebewiderstand eingestellt werden und wird mit einem Amperemeter gemessen. Zum Starten und Stoppen der Messung kann der Stromkreis durch einen Schalter geschlossen und unterbrochen werden.

Vorsicht – Das Netzgerät erst einschalten, wenn der Aufbau abgeschlossen ist – Keine offenen Kabelenden berühren!

Die Brennstoffzelle ist auf dem Foto (rechts) gezeigt. Vor der Benutzung wird durch die Gaseinlässe auf beiden Seiten ein wenig destilliertes Wasser aus einer Spritzflasche eingefüllt, um die Membran zu benetzen. Überschüssiges Wasser wird mit einer leeren Flasche wieder herausgeblasen. Der Gaseinlass an der mit " H_2 " beschrifteten Seite wird über einen Kunststoffschlauch mit dem Hahn verbunden, an welchem der Wasserstoff abgelassen wird. Zur Demonstration der Funktionsweise wird die Zelle an einen Verbraucher angeschlossen, hier ein Elektromotor.

Achtung – die Brennstoffzelle darf nicht angeschlossen werden, wenn am Hahn Flüssigkeit zu sehen ist! Bereits kleine Mengen der Elektrolytlösung können als Dampf in die Zelle eindringen und greifen die Membran an.

Messung

- Mittels des Schiebewiderstands wird eine mittlere Stromstärke (≤ 300 mA) eingestellt, mit der die Elektrolyse genügend schnell abläuft, ohne dabei den Elektrolyten zu stark zu erwärmen. Die Stromstärke kann mit der Zeit driften, daher sollte sie regelmäßig kontrolliert und ggf. nachgeregelt werden.
- Zunächst wird die Lösung mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff gesättigt, indem einige cm^3 Gas erzeugt werden. Dieses wird wieder bis knapp unter den Hahn abgelassen und anschließend ein geeignetes "Restvolumen" erzeugt, das als Ausgangspunkt zum Beginn der Messung dient. Dieses Vorgehen muss nach jedem Umpolen wiederholt werden.
Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in die Hähne gelangt.
- *Gleichzeitig* mit dem Schließen des Schalters wird die Zeitmessung gestartet. Man lässt die Elektrolyse für einige Minuten laufen, bis mindestens einige cm^3 O_2 entstanden sind, und nimmt die Zeit, wenn der Schalter wieder geschlossen wird. Während der Messung muss die Stromstärke konstant gehalten und dazu ständig kontrolliert und ggf. nachgeregelt werden. Insbesondere muss die Temperatur des Elektrolyten unmittelbar beim Stoppen der Messung protokolliert werden, da sie schnell wieder sinken könnte, falls sich der Elektrolyt während der Messung stark erwärmt haben sollte.
- Man wartet nach Stoppen der Reaktion, bis keine Gasbläschen mehr aufsteigen, und protokolliert dann die beiden abgeschiedenen Gasvolumina, sowie die Höhe der Wassersäule in allen drei (!) Röhren. Anschließend wird die Temperatur erneut geprüft und ggf. notiert. Für die Auswertung muss man evtl. eine geeignete *mittlere* Temperatur während des Messvorgangs benutzen.
- Man kann nun die abgeschiedenen Gase entweichen lassen und eine weitere Messung beginnen, wobei die Polarität des Aufbaus umgekehrt werden soll.
Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in die Hähne gelangt! Bevor umgepolt wird sollte das restliche Gasvolumen so gering wie möglich sein.
Alternativ kann man die Messung erneut bei gleicher Polarität starten, *ohne* vorher das Gas abzulassen, und somit die abgeschiedene Gasmenge entsprechend vergrößern. Dies verringert die relative Messunsicherheit der Volumina und der Füllstände, geht allerdings mit einer (moderaten) Vergrößerung der Messunsicherheit für die Zeit einher. Insgesamt sollen mindestens vier verschiedene Messungen gemacht werden.
- Nach der letzten Messung, bzw. sobald sich ca. 50 cm^3 H_2 gesammelt haben, wird dieser in die Brennstoffzelle geleitet. Mit dem so erzeugten Strom wird ein Elektromotor betrieben.

Achten Sie darauf, dass die Elektrolytlösung beim Öffnen der Hähne nicht in die Hahnfettung oder gar die Brennstoffzelle gelangt!

Vorbereitung: An welcher der beiden Elektroden scheidet sich der Wasserstoff ab?
Woran kann man *sehen*, in welcher Röhre sich der Wasserstoff befindet?

Auswertung

Die Faraday-Konstante wird mittels des in der Vorbereitung hergeleiteten Ausdrucks bestimmt:

1. jeweils aus den mindestens vier Einzelmessungen der Wasserstoffvolumina;
2. jeweils aus den mindestens vier Einzelmessungen der Sauerstoffvolumina;
3. aus dem *gewichteten* Mittelwert der Einzelmessungen für Wasserstoff bzw. Sauerstoff;
4. aus dem *gewichteten* Mittelwert der beiden im vorherigen Schritt erhaltenen Werte.

Diskussion und Fazit

Das Versuchsprotokoll soll mit der Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse sowie einem Fazit abgeschlossen werden. Welche Erkenntnisse hat dieses Experiment geliefert? Nebenfachstudenten sollen einen Bezug herstellen zu ihrem Hauptfach, Lehramtsstudenten zur Erfahrungswelt eines Schülers.

Anhang

- Der Dampfdruck der Elektrolytlösung ist um den Faktor 0,94 geringer als der Druck des gesättigten Wasserdampfs (s. Tabelle).
- Die *relative* Dichte der Elektrolytlösung bezüglich Wasser (s. Tabelle) beträgt 1,01.

Dampfdruck $p_v(T)$ und Dichte $\rho(T)$ von Wasser:

$T/^\circ\text{C}$	p_v/Pa	$\rho_{\text{Wasser}}/[\text{g}/\text{cm}^3]$	$T/^\circ\text{C}$	p_v/Pa	$\rho_{\text{Wasser}}/[\text{g}/\text{cm}^3]$
0	611	0.999840	26	3361	0.996786
1	656	0.999899	27	3565	0.996516
2	705	0.999940	28	3780	0.996236
3	757	0.999964	29	4005	0.995948
4	813	0.999972	30	4243	0.995650
5	872	0.999964	31	4493	0.995344
6	935	0.999940	32	4756	0.995030
7	1005	0.999902	33	5031	0.994705
8	1072	0.999849	34	5320	0.994373
9	1148	0.999781	35	5624	0.994036
10	1227	0.999700	36	5943	0.993686
11	1312	0.999605	37	6277	0.993331
12	1401	0.999498	38	6627	0.992968
13	1497	0.999378	39	6995	0.992598
14	1597	0.999245	40	7379	0.992220
15	1704	0.999101	41	7781	0.991830
16	1817	0.998944	42	8203	0.991440
17	1937	0.998776	43	8643	0.991040
18	2063	0.998597	44	9104	0.990630
19	2196	0.998407	45	9587	0.990220
20	2337	0.998206	46	10089	0.989800
21	2487	0.997994	47	10617	0.989370
22	2643	0.997772	48	11167	0.988930
23	2809	0.997540	49	11745	0.988490
24	2984	0.997299	50	12347	0.988040
25	3168	0.997047			