

E2 – Überführung (wandernde Grenzflächen)

1. Aufgabenstellung:

Bei diesem Versuch sollen die Ionenbeweglichkeit und ein Näherungswert für den Ionenradius des Permanganat-Anions MnO_4^- ermittelt werden. Mittels eines vorgegebenen Literaturwertes der Beweglichkeit der K^+ -Ionen sind die Überführungszahlen t_+ und t_- zu bestimmen. Mit t ist die mittlere Konzentration in der wandernden Schicht zu berechnen.

2. Theoretische Grundlagen:

Verschiedene Ionen wandern unter gleichen Bedingungen im elektrischen Feld mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, tragen also in unterschiedlichem Ausmaß zur insgesamt transportierten Ladung bei. Bei gleicher Ionenladung ist dies durch die unterschiedliche Größe der Ionen zu erklären.

Bei Elektrolyten (Leiter 2. Ordnung) liegt die Anzahl der Ladungsträger pro Volumen nicht fest, sondern kann durch Veränderung der Elektrolytkonzentration in weiten Bereichen variiert werden.

Man könnte nun annehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit proportional der Elektrolytkonzentration wäre. Durch Division der Leitfähigkeit durch die Konzentration erhält man die konzentrationsunabhängige, stoffspezifische molare Leitfähigkeit Λ . Trägt man diese jedoch gegen die Konzentration auf, so erhält man nicht die im Idealfall zu erwartende Gerade mit der Steigung $m = 0$. Für die Abweichung vom idealen Verhalten gibt es zwei Gründe:

- a) Zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen bestehen Anziehungskräfte, die selbst bei kleinen Konzentrationen nicht vernachlässigbar sind. Diese behindern die Ionenbeweglichkeit.
- b) Der Zerfall des Elektrolyten in Ionen ist nicht vollständig, sondern es liegt ein Dissoziationsgleichgewicht vor. Je höher die Gesamtkonzentration ist, desto geringer ist dann der Dissoziationsgrad.

Bei sogenannten starken Elektrolyten ist die Abnahme der molaren Leitfähigkeit mit steigender Konzentration allein durch den ersten Effekt bedingt, bei schwachen Elektrolyten wird er durch den zweiten völlig überdeckt.

2.1. Berechnung der Ionenbeweglichkeit

Die Ionenbeweglichkeit u_i berechnet sich gemäß der folgenden Formel:

$$u_i = v_i \cdot \frac{l}{U}$$

- mit: v_i : Geschwindigkeit des Ions
 l : Abstand der Elektroden ($l = 10 \text{ cm}$)
 U : Spannung

2.2. Berechnung des Ionenradius

Einen Näherungswert für den Ionenradius r des Permanganat-Ions erhält man aus der folgenden Formel:

$$r = \frac{|z|e}{6\pi\eta u}$$

mit: z : Ladungszahl des Permanganat-Ions (-1)
 e : Elementarladung
 η : Viskosität der Lösung
 u : Ionenbeweglichkeit

2.3. Berechnung der Ionenbeweglichkeit von K^+

Die Ionenbeweglichkeit von K^+ errechnet sich gemäß der im Praktikumsprotokoll angegebenen Formel:

$$u_{K^+} = 0,000013698 \cdot T + 0,000416886$$

mit T : Temperatur in °C
 $[u_{K^+}] = \text{cm}^2/\text{Vs}$

2.4. Berechnung der Überföhrungszahlen

Die Überföhrungszahlen t_+ und t_- berechnen sich gemäß:

$$t_{+/-} = \frac{u_{+/-}}{u_+ + u_-}$$

2.5. Berechnung der mittleren Konzentration

Die mittlere Konzentration c berechnet sich anhand folgender Formel:

$$c = \frac{t_- \cdot Q}{V \cdot F}$$

mit: Q : Ladungsmenge
 V : Volumen der K_2SO_4 -Lösung
 F : Faraday-Konstante; $F = 96485 \text{ C/mol}$

2.6. Berechnung von Q

Die Ladungsmenge Q berechnet sich folgendermaßen:

$$Q = \int_0^{t_E} I dt$$

mit t_E : Zeitpunkt, an dem die Messung beendet wurde
 I: Stromstärke

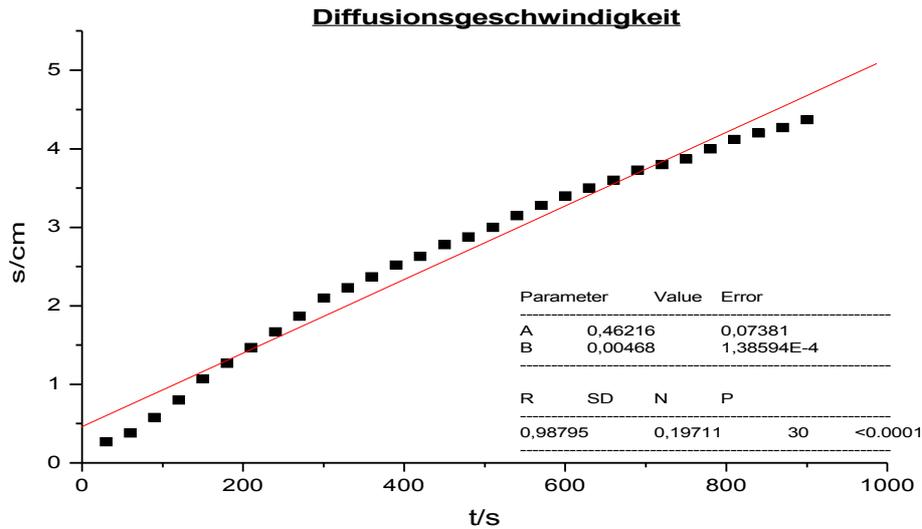
3. Auswertung:

3.1. Diffusionsgeschwindigkeit:

Zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit des Permanganat-Ions wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ohne äußeres Feld gemessen.

t/s	s ₁ /mm	s ₂ /mm	s ₃ /mm	s _m /cm
30	2,0	3,0	3,0	0,27
60	3,0	5,0	3,5	0,38
90	5,0	8,0	4,5	0,58
120	7,0	10,0	7,0	0,80
150	10,0	12,0	10,0	1,07
180	11,0	14,0	13,0	1,27
210	12,0	16,0	16,0	1,47
240	14,0	18,0	18,0	1,67
270	15,0	20,0	21,0	1,87
300	16,0	23,0	24,0	2,10
330	17,0	24,0	26,0	2,23
360	18,0	25,0	28,0	2,37
390	19,5	26,0	30,0	2,52
420	20,0	27,0	32,0	2,63
450	21,5	28,0	34,0	2,78
480	22,0	29,0	35,5	2,88
510	23,0	30,0	37,0	3,00
540	24,0	31,5	39,0	3,15
570	25,0	33,0	40,5	3,28
600	26,0	34,0	42,0	3,40
630	26,5	35,5	43,0	3,50
660	27,0	37,0	44,0	3,60
690	28,0	38,0	46,0	3,73
720	28,5	38,5	47,0	3,80
750	29,0	39,0	48,0	3,87
780	30,0	40,0	50,0	4,00
810	31,0	41,5	51,0	4,12
840	31,5	42,5	52,0	4,20
870	32,0	43,0	53,0	4,27
900	32,5	44,5	54,0	4,37

Trägt man den Mittelwert s_m gegen die Zeit auf, so erhält man mittels linearer Regression eine Gerade, deren Steigung der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen entspricht.



Die Steigung gibt die Diffusionsgeschwindigkeit an:

$$v_{\text{Diff}} = (0,00468 \pm 0,00014) \text{ cm/s} = (4,68 \pm 0,14) \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

3.2. Ionenbeweglichkeit von K⁺:

An Hand der Formel aus 2.3. ergibt sich für die Ionenbeweglichkeit des K⁺ bei 21 °C der Wert:

$$u_+ = 0,000705 \text{ cm}^2/\text{Vs} = 7,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

3.3. U = 120 V

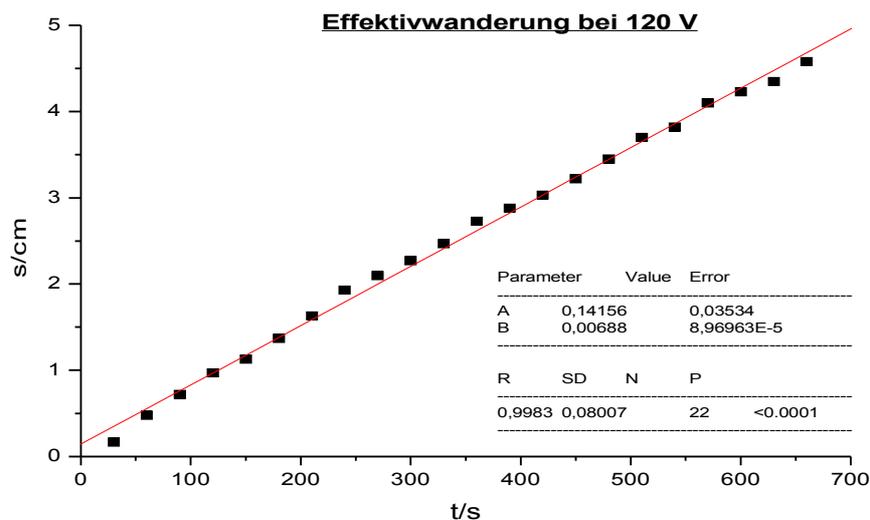
3.3.1. Wanderungsgeschwindigkeit:

Bei einer angelegten Spannung von 120 V erhält man folgende Tabelle:

t/s	s ₁ /mm	s ₂ /mm	s ₃ /mm	s _m /cm	s _{eff} /cm
30,0	3,0	6,0	4,0	0,43	0,17
60,0	6,0	11,0	9,0	0,87	0,48
90,0	12,0	15,0	12,0	1,30	0,72
120,0	17,0	21,0	15,0	1,77	0,97
150,0	22,0	25,0	19,0	2,20	1,13
180,0	25,0	30,0	24,0	2,63	1,37
210,0	30,0	36,0	27,0	3,10	1,63
240,0	35,0	41,0	32,0	3,60	1,93
270,0	38,0	45,0	36,0	3,97	2,10
300,0	43,0	50,0	38,0	4,37	2,27
330,0	46,0	53,0	42,0	4,70	2,47
360,0	50,0	57,0	46,0	5,10	2,73
390,0	53,0	60,0	49,0	5,40	2,88
420,0	56,0	63,0	51,0	5,67	3,03
450,0	59,0	66,0	55,0	6,00	3,22
480,0	63,0	69,0	58,0	6,33	3,45

510,0	65,0	73,0	63,0	6,70	3,70
540,0	68,0	75,0	66,0	6,97	3,82
570,0	72,0	78,5	71,0	7,38	4,10
600,0	74,0	82,0	73,0	7,63	4,23
630,0	76,0	84,5	75,0	7,85	4,35
660,0	79,0	88,5	78,0	8,18	4,58

Die Effektivwanderung ergibt sich aus dem Mittelwert der Ionenwanderung bei 120 V abzüglich dem Mittelwert der Ionenwanderung ohne angelegte äußere Spannung und wird im folgenden Diagramm gegen die Zeit aufgetragen.



Für die Steigung der Fitgerade und somit für die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich also:

$$v_{120V} = (0,00688 \pm 0,00009) \text{ cm/s} = (6,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

3.3.2. Ionenbeweglichkeit:

Mit der Formel aus 2.1. errechnet sich die folgende Ionenbeweglichkeit:

$$u = 0,000575 \text{ cm}^2/\text{Vs} = 5,75 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$$

3.3.3. Überführungszahlen:

Mit der Formel aus 2.4. und den Ergebnissen aus 3.2. und 3.3.2. berechnet sich die Überführungszahl von MnO_4^- zu:

$$t = 0,449$$

Mit $t_+ + t_- = 1$ ergibt sich damit für die Überführungszahl von K^+ :

$$t_+ = 0,551$$

3.3.4. Ionenradius:

Mit der Ionenbeweglichkeit lässt sich ferner ein Näherungswert für den Ionenradius des Permanganat-Ions angeben. Mit der Gleichung aus 2.2. und $\eta(20\text{ °C}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ kg/ms}$ ergibt sich für den Ionenradius:

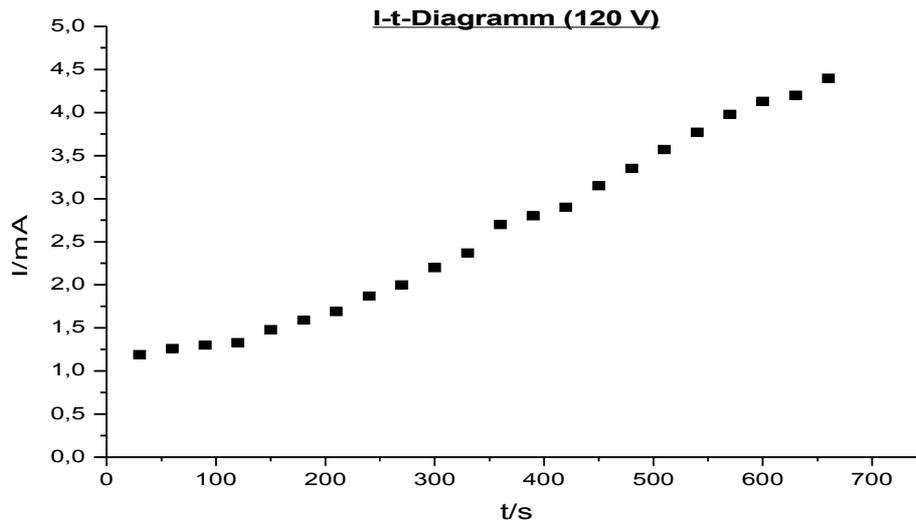
$$r = 1,478 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

3.3.5. Berechnung der mittleren Konzentration der Permanganatschicht:

Zur Berechnung der mittleren Konzentration benötigt man neben dem Volumen noch die Ladungsmenge. Diese erhält man, wenn man die mittlere Stromstärke gegen die Zeit aufträgt und anschließend durch graphische Integration die Ladungsmenge bestimmt. Trägt man Stromstärke und Zeit in einer Tabelle auf, so erhält man:

t/s	I ₁	I ₂	I ₃	I _m /mA
30	1,2	1,2	1,2	1,2
60	1,3	1,3	1,3	1,3
90	1,3	1,3	1,3	1,3
120	1,3	1,4	1,3	1,3
150	1,5	1,5	1,5	1,5
180	1,6	1,6	1,6	1,6
210	1,7	1,7	1,7	1,7
240	1,9	1,9	1,9	1,9
270	2,2	1,8	2,0	2,0
300	2,2	1,9	2,5	2,2
330	2,4	2,4	2,4	2,4
360	2,7	2,7	2,7	2,7
390	2,8	2,8	2,8	2,8
420	2,9	2,9	2,9	2,9
450	3,2	3,2	3,1	3,2
480	3,4	3,3	3,4	3,4
510	3,6	3,6	3,6	3,6
540	3,8	3,8	3,8	3,8
570	4,0	4,0	4,0	4,0
600	4,1	4,1	4,1	4,1
630	4,2	4,2	4,2	4,2
660	4,4	4,4	4,4	4,4

Graphische Auftragung des Mittelwerts von I gegen t liefert:



Nun kann man mittels Integration die Fläche unterhalb der I-t-Kurve bestimmen, womit sich für die Ladung ergibt:

$$Q = 1,633 \text{ C}$$

Das zur Berechnung noch benötigte Volumen ergibt sich durch Mittelung der bei den drei Versuchen eingesetzten Volumina:

V_1	4,8
V_2	4,7
V_3	5,0
V_m	4,8

Setzt man nun diese Größen in die Formel aus 2.5. ein, so ergibt sich für die mittlere Konzentration:

$$c = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3.4. U=130

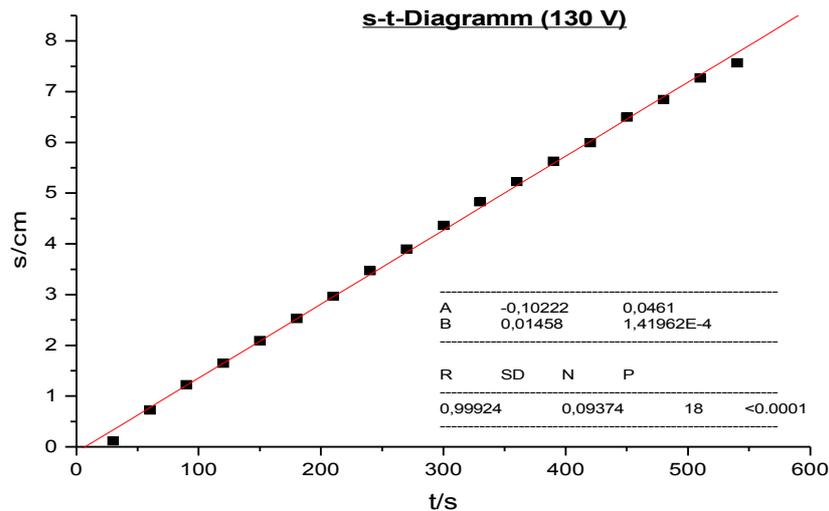
3.4.1. Wanderungsgeschwindigkeit

Bei einem äußeren Feld von 130 V erhält man für die zurückgelegte Strecke in Abhängigkeit von der Zeit folgende Werte:

t/s	s_1 /mm	s_2 /mm	s_3 /mm	s_m /cm	s_{eff} /cm
30	3,0	4,5	4,0	0,40	0,13
60	6,0	11,0	13,0	1,30	1,03
90	10,0	18,0	17,0	1,70	1,43
120	15,5	22,0	20,0	2,00	1,73
150	19,0	28,0	24,0	2,40	2,13
180	22,0	33,0	29,0	2,90	2,63
210	27,0	36,0	34,0	3,40	3,13
240	32,0	41,0	39,0	3,90	3,63
270	36,0	46,0	43,0	4,30	4,03
300	41,0	51,0	47,0	4,70	4,43
330	47,0	55,0	51,0	5,10	4,83

360	50,0	60,0	55,0	5,50	5,23
390	54,0	64,0	59,0	5,90	5,63
420	58,0	67,0	63,0	6,30	6,03
450	63,0	74,0	66,0	6,60	6,33
480	65,5	79,0	69,0	6,90	6,63
510	70,0	84,0	72,0	7,20	6,93
540	73,0	88,0	74,0	7,40	7,13

Die Effektivwanderung ist hierbei der Mittelwert der zurückgelegten Strecke bei 130 V abzüglich des Mittelwerts der Diffusionswanderstrecke. Hier ergibt sich folgendes Diagramm:



Für die Steigung der Fitgerade und somit für die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich also:

$$v_{130V} = (0,01458 \pm 0,00014) \text{ cm/s} = (1,458 \pm 0,014) \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

3.4.2. Ionenbeweglichkeit:

Mit der Formel aus 2.1. errechnet sich die folgende Ionenbeweglichkeit:

$$u = 0,001122 \text{ cm}^2/\text{Vs} = 11,22 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$$

3.4.3. Überföhrungszahlen:

Mit der Formel aus 2.4. und den Ergebnissen aus 3.2. und 3.4.2. berechnet sich die Überföhrungszahl von MnO_4^- zu:

$$t = 0,614$$

Mit $t+t_+=1$ ergibt sich damit für die Überföhrungszahl von K^+ :

$$t_+ = 0,386$$

3.4.4. Ionenradius:

Mit der Ionenbeweglichkeit lässt sich ferner ein Näherungswert für den Ionenradius des Permanganat-Ions angeben. Mit der Gleichung aus 2.2. und $\eta(20\text{ °C})=1,00\cdot 10^{-3}\text{ kg/ms}$ ergibt sich für den Ionenradius:

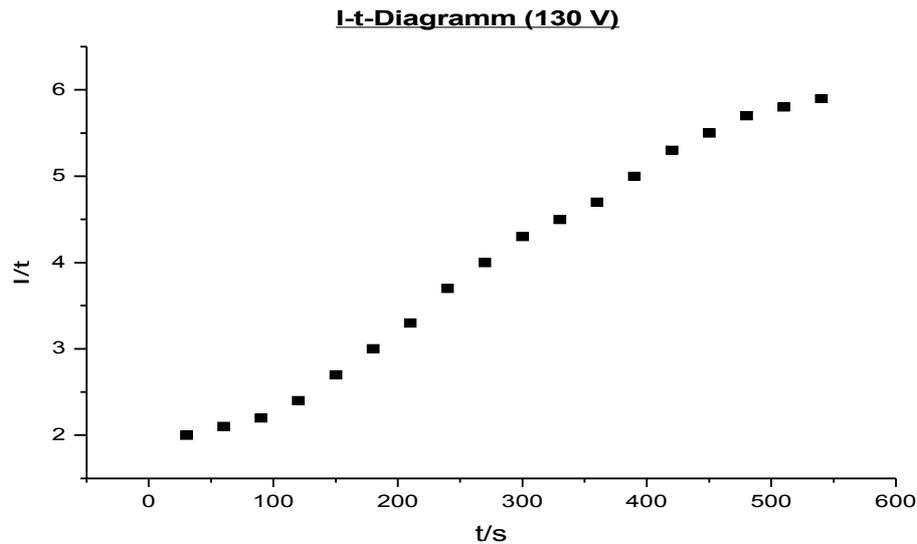
$$r = 0,757 \cdot 10^{-10}\text{ m}$$

3.4.5. Berechnung der mittleren Konzentration der Permanganatschicht:

Zur Berechnung der mittleren Konzentration benötigt man neben dem Volumen noch die Ladungsmenge. Diese erhält man, wenn man die mittlere Stromstärke gegen die Zeit aufträgt und anschließend durch graphische Integration die Ladungsmenge bestimmt. Trägt man Stromstärke und Zeit in einer Tabelle auf, so erhält man:

t/s	I ₁	I ₂	I ₃	I _m /mA
30	2,2	1,7	2,1	2,0
60	1,8	2,4	2,2	2,1
90	2,1	2,2	1,9	2,1
120	2,4	2,4	2,4	2,4
150	2,7	2,7	2,7	2,7
180	3,0	3,0	3,0	3,0
210	3,3	3,3	3,4	3,3
240	3,7	3,7	3,7	3,7
270	3,4	4,0	4,0	3,8
300	4,3	4,3	4,3	4,3
330	4,5	4,5	4,5	4,5
360	4,8	4,7	4,7	4,7
390	5,0	5,0	5,0	5,0
420	5,3	5,3	5,3	5,3
450	5,5	5,5	5,5	5,5
480	5,7	5,7	5,7	5,7
510	5,8	5,8	5,8	5,8
540	5,9	5,9	5,9	5,9

Graphische Auftragung des Mittelwerts von I gegen t liefert:



Nun kann man mittels Integration die Fläche unterhalb der I-t-Kurve bestimmen, damit ergibt sich für die Ladung:

$$Q = 2,044 \text{ C}$$

Das zur Berechnung noch benötigte Volumen ergibt sich durch Mittelung der bei den drei Versuchen eingesetzten Volumina:

V_1	4,8
V_2	4,9
V_3	5,1
V_m	4,9

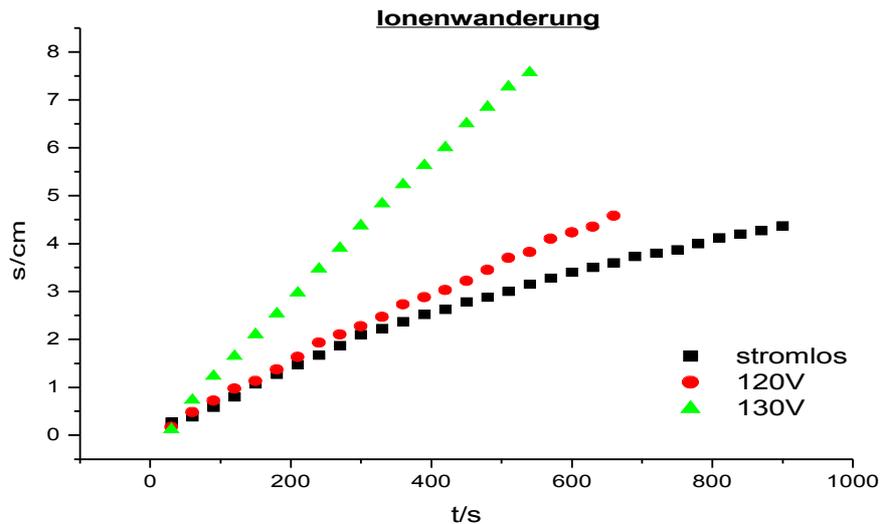
Setzt man nun diese Größen in die Formel aus 2.5. ein, so ergibt sich für die mittlere Konzentration:

$$c = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

In der folgenden Tabelle sind noch einmal sämtliche Ergebnisse zusammengestellt:

U / V	v / 10^{-4} m/s	u / 10^{-8} m ² /Vs	r / 10^{-10} m	t	t ₊	c / 10^{-3} mol/l
0	0,47	-	-	-	-	-
120	0,69	5,75	1,478	0,449	0,551	1,57
130	1,46	11,22	0,757	0,614	0,386	1,51

Trägt man die zurückgelegte Strecke des Permanganat-Ions bei den verschiedenen Spannungen in einem Diagramm gegen die Zeit t auf, so erhält man folgendes Bild:



Wie man der Grafik entnehmen kann, wandert das Ion also um so schneller, je höher die angelegte Spannung ist.

4. Diskussion der Ergebnisse:

Die von uns erhaltenen Ergebnisse besagen, dass der Ionenradius bei einer angelegten äußeren Spannung von 130 V etwa doppelt so groß ist, wie bei 120 V. Dies kann jedoch nicht der Tatsache entsprechen, da bei beiden Versuchen die gleiche Substanz verwendet wurde und der Ionenradius nur von den verwendeten Ionen abhängt. In unserem Fall müssen also die Ionen bei beiden angelegten Spannungen gleich groß sein. Da dies nicht der Fall ist, haben wir aus den erhaltenen Ionenradien den Mittelwert gebildet, um möglichst nah an den tatsächlichen Radius der Permanganat-Ionen zu gelangen.

Der mittlere Radius beträgt $1,1175 \cdot 10^{-10}$ m.

Der Fehler ist schon in der Effektivwanderung vorhanden. In dem Diagramm zur Ionenwanderung müsste der Abstand zwischen den beiden Kurven mit angelegter äußerer Spannung kleiner sein als der Abstand zwischen den Kurven zu $U = 120$ V und ohne angelegter Spannung.

Wenn die ermittelte Wanderungsgeschwindigkeit bei einer angelegten Spannung von 130 V etwa $0,075 \cdot 10^{-4}$ m/s betragen würde, ergäben sich auch für die restlichen Berechnungen annehmbare Werte:

U / V	v / 10^{-4} m/s	u / 10^{-8} m ² /Vs	r / 10^{-10} m	t	t ₊	c / 10^{-3} mol/l
0	0,47	-	-	-	-	-
120	0,69	5,75	1,478	0,449	0,551	1,57
130	0,75	5,77	1,473	0,450	0,550	1,97

Lediglich bei den berechneten Konzentrationen treten dann größere Abweichungen auf.

5. Fehlerquellen:

- Beim Ansetzen der K_2SO_4 -Lösung können Verdünnungsfehler auftreten. Diese dürften die Ergebnisse jedoch – im Vergleich zu den anderen Fehlerquellen – kaum beeinträchtigen.
- Bei den Messungen mit $U = 120V$ bzw. $U = 130 V$ sollte die Spannung eigentlich konstant sein, allerdings stieg sie im Verlauf der Messungen jeweils um ca. $0,7 V$ an.
- An der Anode kam es während der Messung zu Blasenbildung. Dies dürfte die Messungen insofern beeinträchtigen, da so der Stromfluss behindert wird.
- Die Farbgrenze verläuft nicht gleichmäßig, sondern schräg/verschoben. Dies macht das Ablesen der zurückgelegten Strecke schwieriger und führt zu Messfehlern.
- Der Millimeterpapierstreifen, den wir unter der Kammer angeklebt hatten, verschob sich beim Ausspülen und wurde schlechter lesbar. So dass sich eventuell Ablesefehler ergeben könnten.
- Bei der Bestimmung der Ladung können auch gewisse Abweichungen auftreten. Die obigen Werte haben wir mittels Integration der Kurven in Microcal Origin erhalten. Errechnet man den Wert jedoch mittels Integration der Gleichung der Fitkurve im Bereich von 0 bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Messung beendet wurde, ergeben sich andere Ladungsmengen. Bei $U = 120 V$ erhält man über Origin z. B. den Wert $Q = 1,663 C$. Berechnet man jedoch die Fläche unterhalb des 3. Polynoms, so erhält man eine Ladung von Q