

Knoch, Anastasiya

Datum der Durchführung:

Petri, Guido

17.11.2015

(Gruppe C11)

Praktikum „Physikalische Chemie“

IV Elektrochemie

„Ionenwanderung“

1. Aufgabenstellung

Es soll die Wanderungsgeschwindigkeit des Permanganats-Ions im elektrischen Feld, die Diffusionskonstante und der effektive Ionenradius bestimmt werden.

2. Theoretische Grundlagen

Die Bewegung des Ions wird vom elektrischen Feld beeinflusst, sodass das Ion sich in gerichteter Weise durch die Lösung bewegt. Bei der Anlegung an zwei Elektroden der Spannung spüren die Ionen in der Lösung ein elektrisches Feld E (Gl. 1):

$$|\vec{E}| = \frac{U}{l} \quad (1)$$

Hier ist E - Feldstärke in $V \cdot m^{-1}$; U - Angelegte Spannung in V ; l - Abstand zwischen den Elektroden in m .

Auf ein Ion mit der Ladung $z \cdot e_0$ wirkt in elektrischem Feld E eine elektrostatische Kraft F_{el} :

$$\vec{F}_{el} = z \cdot e_0 \cdot \vec{E} \quad (2)$$

Wobei ist e_0 – elektrische Elementarladung ($1,6 \cdot 10^{-23} C$) und z – Wertigkeit des Ions.

Durch diese Kraft wandern die negativ geladenen Anionen zur positiv geladenen Anode, während die positiven Kationen von der negativ geladenen Kathode angezogen werden. Bei der Bewegung des Ions durch die Lösung wirkt die Reibungskraft F_r der elektrostatischen Kraft des Feldes entgegen. Die Reibungskraft F_r ist proportional zu der Geschwindigkeit des Ions w (Gl. 3):

$$\vec{F}_r = -6\pi\eta r \cdot \vec{w} \quad (3)$$

Hierbei ist r – effektive Radius des Ions (der Radius des Ions mit seiner Solvathülle) in m ; η - Viskosität der Lösung in $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$; π ist gleich 3,14.

Nach kurzer Zeit stellt sich die Reibungskraft F_r mit der elektrostatischen Kraft F_{el} Gleichgewicht ein. Die beschleunigte elektrostatische Kraft F_{el} wird durch die verzögernde Viskosität ausgeglichen. In diesem Fall erreicht das Ion eine konstante Endgeschwindigkeit, nämlich die Wanderungsgeschwindigkeit w , die zur Feldstärke E proportional ist (Gl. 4):

$$w = u \cdot E \quad (4)$$

In der Gleichung 4 u ist die Proportionalitätsfaktor oder die Beweglichkeit des Ions und wird in $\frac{m^2}{s \cdot V}$ gemessen. Die Beweglichkeit der Ionen hängt direkt proportional von der Temperatur ab. Sie ist umgekehrt proportional dem effektiven Ionenradius und der Viskosität der Lösung, da mit der Steigung der Viskosität steigt die Reibung und somit die Ionenbeweglichkeit wird erniedrigt.

Auch ohne angelegte Spannung findet trotzdem eine Ionenwanderung statt. Da diese mit Hilfe des Konzentrationsgradienten transportiert werden (Diffusion). Die Ionenwanderung und

Diffusion eines Ions werden von der gleichen Reibungskraft beeinflusst, deswegen gibt es eine Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit u und Diffusionskonstante eines Ions D (Gl.5):

$$D = \frac{kT}{e_0 z} u \quad (5)$$

Hier ist k - Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); T - Temperatur in K; e_0 - Elementarladung ($1,6 \cdot 10^{-23} \text{ C}$); z - Wertigkeit des Ions.

3. Versuchsdurchführung

Für den Versuch wird es benötigt: eine Flachbett-Gelelektrophorese-Apparatur, 6 Glasplatten, ein Heizrührgerät, ein Erlenmeyerkolben, eine 10 ml Pipette, ein Peleusball, ein Rührfisch, eine Spritze, ein Lineal, ein Gleichspannungsgerät und eine Stoppuhr. Außerdem werden Kaliumnitrat-Lösung, Agarose, Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung und Permanganat-Lösung gebraucht.

Zuerst muss die Agarose-Trägerlösung vorbereitet werden. In einen Erlenmeyerkolben wird 100 ml 25 mM KNO_3 -Lösung pipettiert und anschließend erwärmt. Dann wird die eingewogene Masse der Agarose (1g) dazugegeben. Das Ganze soll ständig mit Hilfe vom Rührfisch gerührt werden. Nachdem die Lösung sich aufgeklärt hat, wird ein Tropfen der Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung hineingegeben. Das ist notwendig, damit später beim Versuch das Permanganat nicht reduziert wird. Die fertige Agarose-Lösung wird mit Hilfe der 10 ml Pipette gleichmäßig von Seite zu Seite auf die 6 Glasplatten aufgetragen. Sobald die Schicht der Agarose-Trägerlösung völlig erstarrt ist (nach ca. 5 Minuten), werden mit einem dünnen Spatel zwei parallel zueinander Taschen in der Mitte der ersten Glasplatte gestochen. Mit einer Spritze wird dann die Kaliumpermanganat-Lösung vorsichtig in die gestochene Tasche gefüllt. Nachdem die erste Glasplatte auf den Kühlblock (temperiert auf $18 \text{ }^\circ\text{C}$) gelegt wird und die Elektroden auf das Gel aufgesetzt und leicht reingedrückt werden, wird der Deckel der Kammer geschlossen und die Spannung (für die erste Glasplatte 20 V) angelegt. Der Versuch wird bei fünf unterschiedlichen Spannungen durchgeführt: 20 V, 40 V, 60 V, 80 V und 100V. Und schließlich wird den Versuch ohne Spannung (also 0 V) wiederholt.

Ist die Spannung angelegt beginnt die Ionenwanderung. Da Permanganat-Ionen gefärbt sind, kann diese Wanderung sehr gut beobachtet werden. Beim Versuch wird jede Minute (bei 0 V, 20 V und 40 V) und jede 30 Sekunden (bei 60V, 80V und 100V) 10 Minuten lang den rechten (x_{2r}) und den linken Rand (x_{2l}) der beiden gewanderten Flecken notiert (Abb.1)

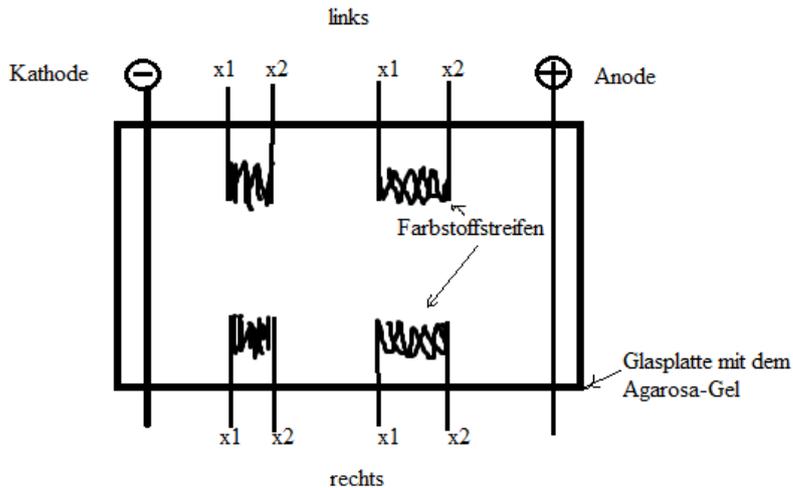


Abbildung 1: Die Aufnahme der Messergebnisse

4. Auswertung der Messergebnisse

Wanderungsgeschwindigkeit

Nach der Gleichung 6 wird die mittlere Koordinate des Streifens $\langle x \rangle$ zu jedem Messpunkt bei alle sechs Spannungen bestimmt:

$$\langle x \rangle = \frac{x_{2l} + x_{2r}}{2} \quad (6)$$

Wobei ist x_{2l} – die Koordinate der linken Rand in m und x_{2r} – die Koordinate der rechten Rand in m. Die ausgerechneten Werte werden in die Tabelle 1 eingetragen.

Dann wird die Wegstrecke ($\langle x(t) \rangle - \langle x(t=0) \rangle$) ausgerechnet (Tabelle 1) und graphisch als Funktion der Zeit t dargestellt (Graph 1). Die Steigung der Gerade ergibt die Wanderungsgeschwindigkeit w des Permanganat-Ions im elektrischen Feld.

Tabelle 1: Die Koordinaten der linken und der rechten Rand, die mittlere Koordinate des Streifens zu jedem Messpunkt, die Fehler des Mittelwertes

U, V	t,s	x_{2l} (linke Rand), m	x_{2r} (rechte Rand), m	$\langle x \rangle$, m	$\pm \Delta \langle x \rangle$, m	$\langle x(t) \rangle - \langle x(t=0) \rangle$, m	$\pm \Delta (\langle x(t) \rangle - \langle x(t=0) \rangle)$, m
0	0	0,115	0,111	0,113	0,002	0	0,002
	60	0,115	0,111	0,113	0,002	0	0,004
	120	0,116	0,112	0,114	0,002	0,001	0,004
	180	0,116	0,112	0,114	0,002	0,001	0,004
	240	0,116	0,112	0,114	0,002	0,001	0,004
	300	0,116	0,112	0,114	0,002	0,001	0,004
	360	0,116	0,113	0,1145	0,0015	0,0015	0,0035

	420	0,116	0,113	0,1145	0,0015	0,0015	0,0035
	480	0,116	0,113	0,1145	0,0015	0,0015	0,0035
	540	0,116	0,113	0,1145	0,0015	0,0015	0,0035
	600	0,117	0,114	0,1155	0,0015	0,00250	0,0045
20	0	0,064	0,064	0,064	0	0	0
	60	0,065	0,065	0,065	0	0,001	0
	120	0,066	0,065	0,0655	0,0005	0,0015	0,0005
	180	0,067	0,066	0,0665	0,0005	0,0025	0,0005
	240	0,068	0,067	0,0675	0,0005	0,0035	0,0005
	300	0,068	0,067	0,0675	0,0005	0,0035	0,0005
	360	0,069	0,068	0,0685	0,0005	0,0045	0,0005
	420	0,070	0,069	0,0695	0,0005	0,0055	0,0005
	480	0,070	0,070	0,07	0	0,006	0
	540	0,071	0,070	0,0705	0,0005	0,0065	0,0005
	600	0,072	0,071	0,0715	0,0005	0,0075	0,0005
40	0	0,066	0,064	0,065	0,001	0	0,001
	60	0,066	0,065	0,0655	0,0005	0,0005	0,0015
	120	0,069	0,066	0,0675	0,0015	0,0025	0,0025
	180	0,070	0,067	0,0685	0,0015	0,0035	0,0025
	240	0,071	0,068	0,0695	0,0015	0,0045	0,0025
	300	0,072	0,070	0,071	0,001	0,0060	0,002
	360	0,074	0,071	0,0725	0,0015	0,0075	0,0025
	420	0,075	0,073	0,074	0,001	0,0090	0,002
	480	0,077	0,074	0,0755	0,0015	0,0105	0,0025
	540	0,079	0,076	0,0775	0,0015	0,0125	0,0025
	600	0,080	0,078	0,079	0,001	0,0140	0,002
60	0	0,063	0,062	0,0625	0,0005	0	0,0005
	30	0,064	0,062	0,063	0,001	0,0005	0,0015
	60	0,065	0,063	0,064	0,001	0,0015	0,0015
	90	0,066	0,064	0,065	0,001	0,0025	0,0015
	120	0,067	0,065	0,066	0,001	0,0035	0,0015
	150	0,068	0,066	0,067	0,001	0,0045	0,0015
	180	0,069	0,067	0,068	0,001	0,0055	0,0015

	210	0,070	0,069	0,0695	0,0005	0,007	0,001
	240	0,071	0,070	0,0705	0,0005	0,008	0,001
	270	0,072	0,071	0,0715	0,0005	0,009	0,001
	300	0,074	0,072	0,073	0,001	0,0105	0,0015
	330	0,075	0,074	0,0745	0,0005	0,012	0,001
	360	0,076	0,075	0,0755	0,0005	0,013	0,001
	390	0,077	0,076	0,0765	0,0005	0,014	0,001
	420	0,079	0,077	0,078	0,001	0,0155	0,0015
	450	0,080	0,079	0,0795	0,0005	0,017	0,001
	480	0,082	0,080	0,081	0,001	0,0185	0,0015
	510	0,083	0,082	0,0825	0,0005	0,02	0,001
	540	0,084	0,083	0,0835	0,0005	0,021	0,001
	570	0,085	0,084	0,0845	0,0005	0,022	0,001
	600	0,086	0,085	0,0855	0,0005	0,023	0,001
80	0	0,063	0,064	0,0635	0,0005	0	0,0005
	30	0,071	0,066	0,0685	0,0025	0,005	0,003
	60	0,072	0,067	0,0695	0,0025	0,006	0,003
	90	0,073	0,069	0,0710	0,002	0,0075	0,0025
	120	0,075	0,070	0,0725	0,0025	0,009	0,003
	150	0,076	0,072	0,0740	0,002	0,0105	0,0025
	180	0,078	0,074	0,0760	0,002	0,0125	0,0025
	210	0,080	0,075	0,0775	0,0025	0,014	0,003
	240	0,082	0,077	0,0795	0,0025	0,016	0,003
	270	0,083	0,079	0,0810	0,002	0,0175	0,0025
	300	0,085	0,080	0,0825	0,0025	0,019	0,003
	330	0,087	0,082	0,0845	0,0025	0,021	0,003
	360	0,089	0,085	0,087	0,002	0,0235	0,0025
	390	0,090	0,086	0,088	0,002	0,0245	0,0025
99	0	0,063	0,062	0,0625	0,0005	0	0,0005
	30	0,064	0,064	0,064	0	0,0015	0,0005
	60	0,066	0,065	0,0655	0,0005	0,003	0,001
	90	0,067	0,067	0,067	0	0,0045	0,0005
	120	0,069	0,069	0,069	0	0,0065	0,0005

150	0,071	0,070	0,0705	0,0005	0,008	0,001
180	0,073	0,072	0,0725	0,0005	0,01	0,001
210	0,075	0,075	0,075	0	0,0125	0,0005
240	0,078	0,077	0,0775	0,0005	0,015	0,001
270	0,080	0,080	0,08	0	0,0175	0,0005
300	0,083	0,082	0,0825	0,0005	0,02	0,001
330	0,085	0,084	0,0845	0,0005	0,022	0,001

Bei der Berechnung der Fehler des Mittelwertes $\Delta\langle x \rangle$ wird zuerst nach der Gleichung 7 die Standardabweichung ausgerechnet:

$$\sigma = \sqrt{(x_{2l} - \langle x \rangle)^2 + (x_{2r} - \langle x \rangle)^2} \quad (7)$$

Der Fehler des Mittelwertes $\Delta\langle x \rangle$ ist dann (Gl.8):

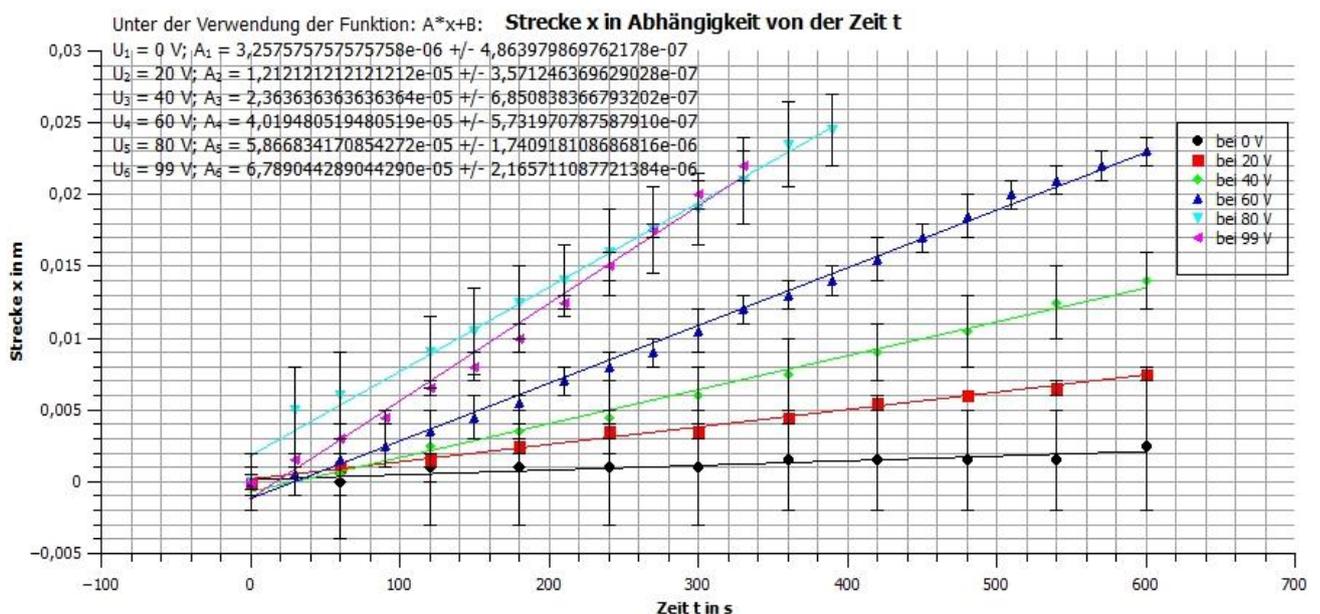
$$\Delta\langle x \rangle = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

Beispielrechnung der Fehler des Mittelwertes für die Mittelpunkt der Streifenbreite bei $U = 0$

V und $t = 0$ s: $\sigma = \sqrt{(0,115 - 0,113)^2 + (0,111 - 0,113)^2} = 0,0028$ m

$$\Delta\langle x \rangle = \frac{0,0028}{\sqrt{2}} = 0,002$$
 m

Die ausgerechneten Werte der Fehler des Mittelwertes sind in der Tabelle 1. Diese Werte werden sich in der Differenzbildung aus $(\langle x(t) \rangle - \langle x(t=0) \rangle)$ addieren (Tabelle 1). Alle Fehler des Mittelwertes werden als Fehlerbalken auf der Graph 1 dargestellt.



Graph 1: Auftragung von Wegstrecke $(\langle x(t) \rangle - \langle x(t=0) \rangle)$ gegen die Zeit t

Es wurden sechs Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit w in $m \cdot s^{-1}$ ermittelt (Tabelle 2).

Aus der Ergebnisse ist es zu sehen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit w mit steigender

Spannung zunimmt, was der Wirklichkeit entspricht, weil die Wanderungsgeschwindigkeit sowohl zur Spannung als auch zur Feldstärke direkt proportional ist.

Die Feldstärke E wird für jede angelegte Spannung und bei gemessenem Abstand zwischen den Elektroden (0,1 m) nach der Gleichung 1 berechnet und in die Tabelle 2 eingetragen.

Beispielrechnung für die Feldstärke bei der Spannung 20 V:

$$E_2 = \frac{U_2}{l} = \frac{20 \text{ V}}{0,1 \text{ m}} = (200 \pm 2) \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

Dazu wird der relative Fehler aus der Summe der relativen Fehler des Abstandes zwischen den Elektroden und der angelegten Spannung ausgerechnet:

$$\delta E_2 = \frac{\Delta E_2}{E_2} = \left(\frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta U}{U} \right) = \frac{0,001 \text{ m}}{0,1 \text{ m}} + \frac{1 \text{ V}}{20 \text{ V}} = 0,06$$

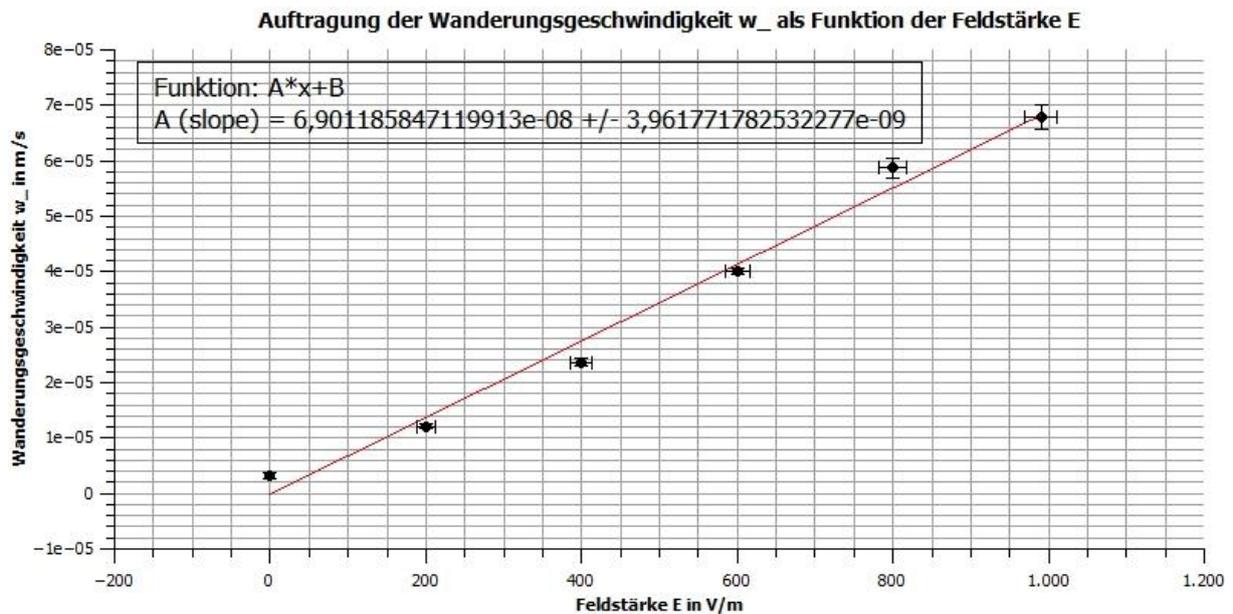
$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta E_2 = 0,06 \cdot 200 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} = 12 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

Die ausgerechneten Werte des absoluten Fehlers für die Feldstärke sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Graphisch bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten und ausgerechneten Feldstärke mit den absoluten Fehler

Feldstärke ($E \pm \Delta E$) in $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	Wanderungsgeschwindigkeit ($w. \pm \Delta w.$) in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0	$(3,26 \pm 0,486) \cdot 10^{-6}$
200 ± 12	$(1,21 \pm 0,036) \cdot 10^{-5}$
400 ± 14	$(2,36 \pm 0,069) \cdot 10^{-5}$
600 ± 16	$(4,02 \pm 0,057) \cdot 10^{-5}$
800 ± 18	$(5,87 \pm 0,174) \cdot 10^{-5}$
990 ± 20	$(6,79 \pm 0,217) \cdot 10^{-5}$

Um jetzt die Ionenbeweglichkeit u zu bestimmen, müssen die entstandenen Wanderungsgeschwindigkeiten w. gegen die Feldstärke E aufgetragen werden (Graph 2).



Graph 2: Auftragung von der Wanderungsbeweglichkeit w_+ gegen der Feldstärke E

Die Ionenbeweglichkeit u lässt sich als die Steigung der angepassten Gerade ergeben:

$$u = (6,90 \pm 0,396) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Diffusionskonstante

Zunächst wird die Diffusionskonstante D_r nach der Gleichung 5 bestimmt:

$$D_r = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 291,15 \text{ K}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1} \cdot 6,90 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} = (1,73 \pm 0,10) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Relativer Fehler: } \delta D_r = \frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta u}{u} = \frac{0,396}{6,90} = 0,057$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta D_r = 0,057 \cdot D_r = 0,057 \cdot 1,73 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 0,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Danach wird die Diffusionskonstante für 0 V und 40 V aus der effektiven Streifenbreite berechnet. Dafür wird zuerst die Streifenbreite des linken und rechten Randes nach der Gleichung 9 bestimmt und in die Tabelle 3 eingetragen.

$$\Delta x_{\text{links(bzw.rechts)}} = \frac{x_{2l(\text{bzw.}2r)} - x_{1l(\text{bzw.}1r)}}{2} \quad (9)$$

Hier sind x_{2l} und x_{1l} die Ränder des linken Farbstoffstreifens und x_{2r} und x_{1r} die Ränder des rechten Farbstoffstreifens. Daraus werden auch der Mittelwert Δx und die effektive Streifenbreite $\langle x^2 \rangle$ bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Die Streifenbreite des linken und des rechten Randes, Mittelwert und die effektive Streifenbreite

U, V	t, s	$\Delta x_{\text{links, m}}$	$\Delta x_{\text{rechts, m}}$	$\Delta x, \text{ m}$	$(\Delta x(t) - \Delta x(t=0)), \text{ m}$	$\langle \Delta x^2 \rangle \cdot 10^{-6}, \text{ m}^2$	$(\langle \Delta x^2 \rangle / 6) \cdot 10^{-7}, \text{ m}^2$
0	0	0,0025	0,002	0,00225	0	0	0

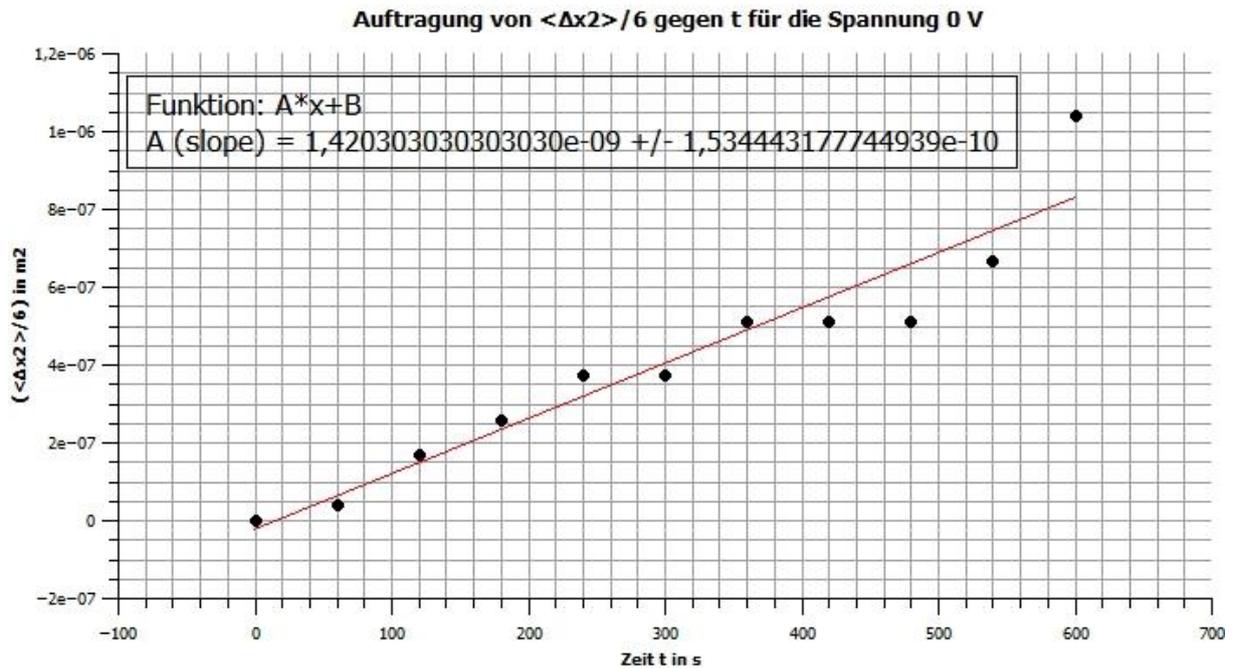
	60	0,003	0,0025	0,00275	0,0005	0,25	0,42
	120	0,0035	0,003	0,00325	0,001	1	1,67
	180	0,004	0,003	0,0035	0,00125	1,56	2,60
	240	0,004	0,0035	0,00375	0,0015	2,25	3,75
	300	0,004	0,0035	0,00375	0,0015	2,25	3,75
	360	0,004	0,004	0,004	0,00175	3,06	5,10
	420	0,004	0,004	0,004	0,00175	3,06	5,10
	480	0,004	0,004	0,004	0,00175	3,06	5,10
	540	0,0045	0,004	0,00425	0,002	4	6,67
	600	0,005	0,0045	0,00475	0,0025	6,25	10,42
40	0	0,003	0,003	0,003	0	0	0
	60	0,003	0,003	0,003	0	0	0
	120	0,004	0,003	0,0035	0,0005	0,25	0,42
	180	0,0045	0,0035	0,004	0,001	1	1,67
	240	0,005	0,004	0,0045	0,0015	2,25	3,75
	300	0,005	0,0045	0,00475	0,00175	3,06	5,10
	360	0,0055	0,004	0,00475	0,00175	3,06	5,10
	420	0,0055	0,0045	0,005	0,002	4	6,67
	480	0,006	0,0045	0,00525	0,00225	5,06	8,44
	540	0,0065	0,005	0,00575	0,00275	7,56	12,6
	600	0,006	0,005	0,0055	0,0025	6,25	10,4

Die Diffusionskonstante D kann gemäß der Gleichung 10 aus der Steigung graphisch bestimmt werden.

$$\frac{\langle x^2 \rangle}{\alpha} = 2 \cdot D \cdot t \quad (10)$$

Wobei ist $\langle x^2 \rangle$ - Effektive Streifenbreite in m; $\alpha = 6$ (Korrekturfaktor); t - Zeit in s.

Somit werden folgende 2 Graphen für jede Streifenbreite als Funktion der Zeit dargestellt (Graph 3 und Graph 4).



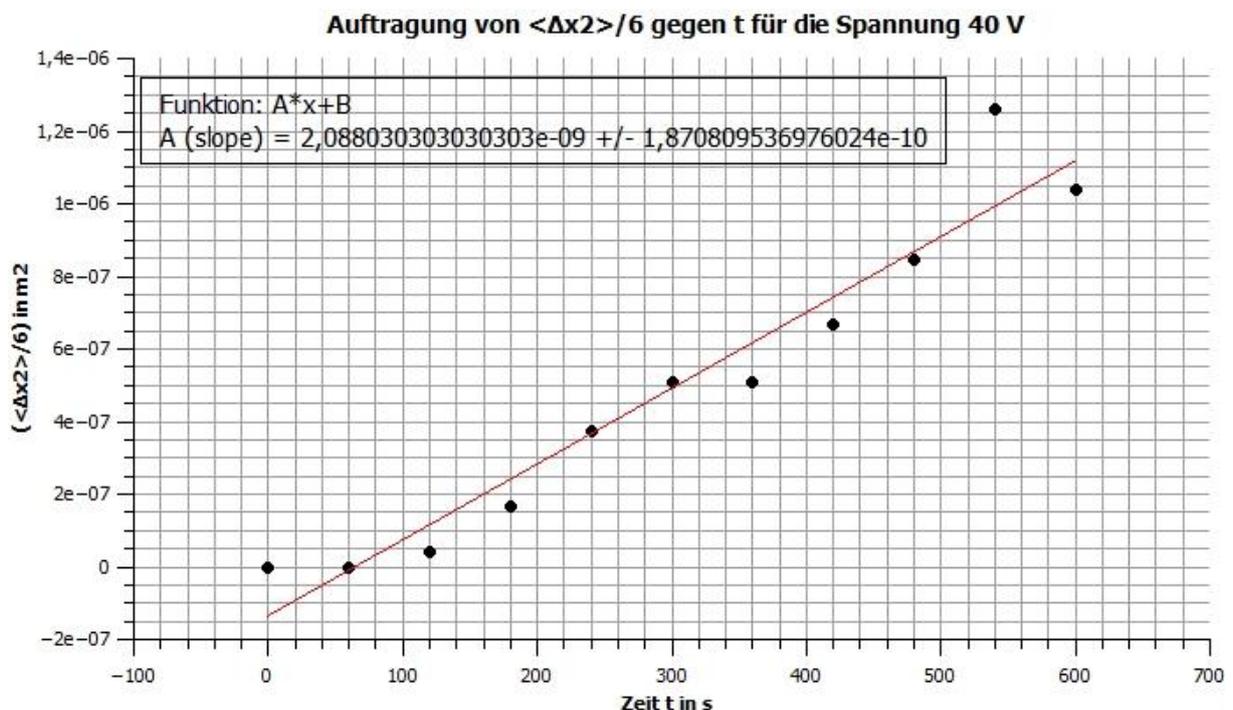
Graph 3: Auftragung von $\langle \Delta x^2 \rangle / 6$ gegen die Zeit t für die Spannung 0 V

Die ermittelte Steigung gleich $2 \cdot D_{0V}$ und beträgt $(1,42 \pm 0,153) \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Daraus kann die Diffusionskonstante berechnet werden:

$$2D_{0V} = (1,42 \pm 0,153) \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

$D_{0V} = (0,71 \pm 0,077) \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Fehler von D ergibt sich aus dem Fehler der Steigung:

Nach gleiche Weise wird die Diffusionskonstante für 40 V bestimmt.



Graph 4: Auftragung von $\langle \Delta x^2 \rangle / 6$ gegen die Zeit t für die Spannung 40 V

Aus dem Diagramm 4 ergibt sich $D_{40V} = (1,045 \pm 0,094) \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Für die ausgerechneten Diffusionskonstanten werden der Mittelwert und die zugehörige Abweichung ausgerechnet:

$$D_{\text{mittel}} = (0,878 \pm 0,168) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\sigma = \sqrt{\left((0,71 - 0,8775)10^{-9}\right)^2 + \left((1,045 - 0,8775)10^{-9}\right)^2} = 2,37 \cdot 10^{-10}$$

$$\Delta D_{\text{mittel}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{2,37 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}} = 1,68 \cdot 10^{-10}$$

Der Literaturwert für die Diffusionskonstante wird berechnet, indem in die Gleichung 5 der Literaturwert für die Ionenbeweglichkeit ($u = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[2] eingesetzt wird:

$$D_{\text{Literatur}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 291,15 \text{ K}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1} \cdot 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} .$$

Nach dem Vergleich der beiden Methoden für die Bestimmung der Diffusionskonstante ist es deutlich zu sehen, dass die Diffusionskonstante D_r ($(1,73 \pm 0,10) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), die nach der Gleichung 5 ausgerechnet wurde, dem Literaturwert sich mehr nähert als die Diffusionskonstante D_{mittel} ($(0,878 \pm 0,168) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), die aus der effektiven Streifenbreite bestimmt wurde. Das kann daran liegen, dass wegen der Diffusion die Grenzen der Bande oder des Flecks mit der Zeit schwieriger als am Anfang zu erkennen sind, was die genaue Ablesung der Koordinaten verfälscht hat.

Effektiver Ionenradius

Der effektive Ionenradius wird nach der Gleichung 11 berechnet:

$$r = \frac{kT}{D6\pi\eta} \quad (11)$$

Wobei ist k – Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$); T - Temperatur in K ; η - Viskosität in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; π ist gleich 3,14.

Für die Berechnung werden die Viskosität η ^[2] gleich $0,001 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ und der berechnete Diffusionskonstante D_r eingesetzt.

$$r = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 291,15 \text{ K}}{1,73 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 0,001 \frac{\text{kg}}{\text{ms}}} = (3,87 \pm 0,22) \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{Relativer Fehler: } \delta r = \frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta D}{D} = \frac{0,1}{1,73} = 0,057$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta r = 0,057 \cdot r = 0,057 \cdot 3,87 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Zusammenfassung

Es wurde die Wanderung der Permanganat-Ionen bei verschiedenen Feldstärken untersucht. Die Koordinaten der Wanderung der Permanganat-Ionen wurden für die Spannungsreihe 0 V, 20 V, 40 V, 60 V, 80 V und 99 V je 10 Minuten lang gesammelt (Tabelle 1) und als Funktion

der Zeit dargestellt (Graph 1). Aus der Steigung wurde die Wanderungsgeschwindigkeit der Permanganat-Ionen bestimmt (Tabelle 2). Da es eine direkt proportionale Abhängigkeit zwischen den Feldstärke E und die Wanderungsgeschwindigkeit w_{-} ist, wurde dann aus der graphischen Auftragung von w_{-} gegen E die Ionenbeweglichkeit u als die Steigung ermittelt (Graph 2). Der bestimmte Wert der Ionenbeweglichkeit ($u = (6,90 \pm 0,396) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) weicht von dem Literaturwert^[2] ($u = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ab. Das könnte durch ungenaue Ablesung der Daten entstehen. Dann wurde die Diffusionskonstante auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt. Zuerst wurde sie nach der Gleichung 5 berechnet ($D_r = (1,73 \pm 0,10) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Und dann wurde die Diffusionskonstante aus der effektiven Streifenbreite bestimmt ($D_{\text{mittel}} = (0,878 \pm 0,168) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Die Diffusionskonstante D_r weicht weniger von der Literaturwert ($D_{\text{Literatur}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ab. Das bedeutet, dass die Bestimmung der Diffusionskonstante nach der Gleichung 5 ist genauer als aus der effektiven Streifenbreite. Es wurde auch der effektiver Ionenradius ermittelt ($r = (3,87 \pm 0,22) \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

Quellen

- [1] P. W. Atkins: Physikalische Chemie. 4. Auflage, Wiley-VCH 1996. Kapitel 21 „Die Bewegung von Molekülen“, Abschnitte 2 und 3
- [2] Praktikumsskript; Versuch Ionenwanderung und Diffusion; **WS 2014**; *TU-Berlin*, S. 195-201