

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc. - Studierende	
Versuch Nr.: W 12	Version 2019 (210819)
Kurzbezeichnung: Überföhrungszahlen	

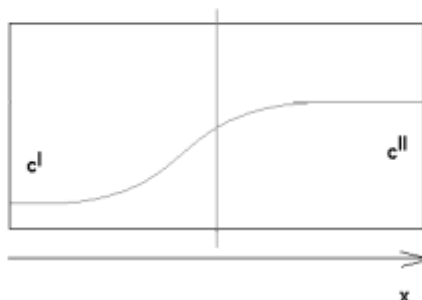
Bestimmung von Diffusionsspannungen, Überföhrungszahlen und Ionenbeweglichkeiten

Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Diffusionsspannungen, die an unterschiedlich konzentrierten Salzsäure-, Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen auftreten, sowie die Leitfähigkeiten der eingesetzten Elektrolytlösungen und berechnen Sie daraus die Überföhrungszahlen und Ionenbeweglichkeiten der jeweiligen Kat- und Anionen.

Grundlagen

Als einfaches Modell für das Zustandekommen einer Diffusionsspannung betrachten wir den Kontakt der Lösungsphase I und der Lösungsphase II, in der sich derselbe 1-1-wertige Elektrolyt mit unterschiedlichen Konzentrationen c befindet. Nach einiger Zeit wird sich das abgebildete Konzentrationsprofil einstellen.



Dabei diffundiert der Elektrolyt aus der Phase II in die Phase I, und je nach Ionenbeweglichkeit – wenn z.B. die Kationen schneller wandern können als die Anionen – kommt es zu einer gewissen Ladungstrennung, die zum Aufbau einer Galvanispannung zwischen den beiden Lösungsphasen führt (vgl. Anhang):

$$g_{I,II} = \frac{u^+ - u^-}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} = (t^+ - t^-) \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} \quad (1)$$

Im Experiment werden – um eine zufällige konvektive Vermischung zu verhindern – die beiden Lösungsphasen durch eine Zellophanmembran getrennt, was jedoch auf die Spannung ohne Einfluss bleibt, solange die Beweglichkeit der Ionen durch die Membran nicht behindert wird.

Werden in den beiden Lösungsphasen nun zwei gleichartige Elektroden 2. Art platziert, so wird die zwischen ihnen messbare Spannung $U_{I,II}$ in recht guter Näherung dieser Galvanispannung entsprechen:

$$U_{I,II} \approx (t^+ - t^-) \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} = (t^+ - t^-) 1,985 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K} T \lg \frac{c^{II}}{c^I} = g_{I,II}$$

Diese Beziehung kann man so umformen, dass die Differenz der Überföhrungszahlen als *Proportionalitätsfaktor* zwischen einem auf der bei T gemessen Spannung beruhenden Term und einem logarithmischen Konzentrationsterm auftritt:

$$\frac{U_{I,II}}{1,985 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K} T} \approx (t^+ - t^-) \lg \frac{c^{II}}{c^I} \quad (2)$$

Zur Berechnung der Ionenquivalentleitfhigkeiten und der Ionenbeweglichkeiten benötigt man nun noch die Grenzquivalentleitfhigkeit des Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung, die nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch aus Leitfähigkeiten bzw. quivalentfhigkeiten bei endlichen Konzentrationen ermittelbar ist:

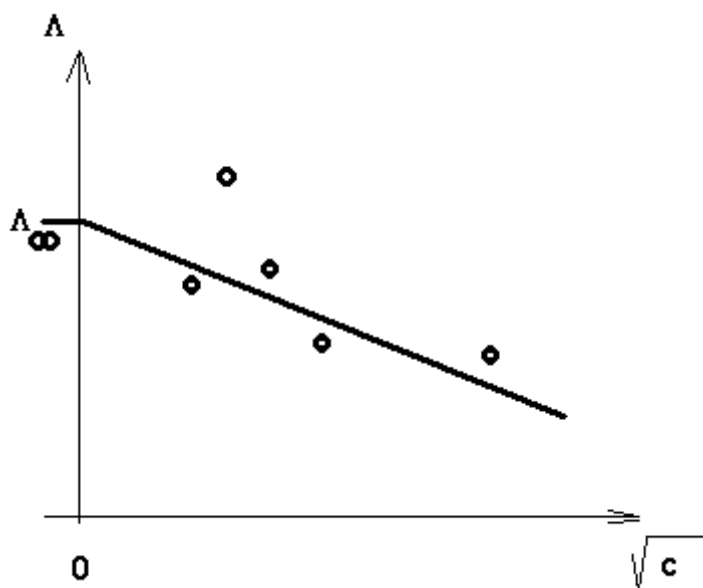


Abb.1: Bestimmung der Grenzquivalentleitfhigkeit starker Elektrolyte

Literatur:

- C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 6.1
- Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
- **K. Christopher, Diffusion potentials across an artificial membrane. Pages 334-342, in Tested studies for laboratory teaching, Volume 20 (S. J. Karcher, Editor). Proceedings of the 20th Workshop/Conference of the Association for Biology Laboratory Education (ABLE), 1999.**

Vorbereitungsfragen:

Was ist bei der Messung von Zellspannungen zu beachten?

Warum verwendet man zur Leitfähigkeitsmessung eine Wechselspannung?

Durchführung

0. Falls noch nicht geschehen, Messgerät "ProLab5000" einschalten (Knopf an der rechten Geräteseite)
Achtung: Von den 3 Anzeigen im Messgerät werden nur das Redoxpotential, die Leitfähigkeit und die hier angezeigte Temperatur abgelesen und notiert! Die pH-Anzeige ist unbeachtlich!
1. Aus den 0,1 M Stammlösungen sind die im Datenblatt aufgeführten Lösungen mit den geforderten Konzentrationen durch Verdünnung herzustellen. Vor Beginn sind die errechneten Volumina an erforderlicher Stammlösung vom Assistenten auf dem Datenblatt durch Unterschrift zu bestätigen!
2. Im Ausgangszustand ist die Diffusionsmesszelle mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Diffusionsmesszelle ausspannen, beide Kammern vollständig entleeren
3. Entsprechend den zu untersuchenden Lösungen sind die linke Kammer mit der zu vermessenden Konzentration c_I und die rechte Kammer mit der c_{II} -Lösung zweimal mit 1-2 ml der Lösungen zu spülen (Spüllösungen in das Rückstandsgefäß!)
4. Diffusionsmesszelle wieder einspannen und zuerst die c_I -Lösung in die linke, dann die c_{II} -Lösung in die rechte Kammer füllen, dabei muss die Membran am Ende blasenfrei von beiden Seiten mit Lösung bedeckt sein (erforderlichenfalls die Apparatur lösen und horizontal bewegen, bis die Luftblasen ausgetreten sind!)
5. Da das Aufbewahrungsgefäß mit 0,1 M KCl-Lösung gefüllt ist und sich beide Elektroden in der gleichen Lösung befinden, ist die am Messgerät angezeigte "Asymmetriespannung" (mit dem Vorzeichen) zu notieren und später korrigierend zu berücksichtigen!
6. Die Elektroden aus der Aufbewahrungsapparatur entnehmen, gründlich abspülen, abtrocknen und in die Diffusionsmesszelle einbauen. Dabei ist auf die jeweils richtige Messkammer zu achten, d.h. die Elektrode aus der linken Aufbewahrungskammer ist auch wieder in die linke Kammer der Diffusionsmessapparatur einzusetzen
7. Die angezeigte Spannung, die Leitfähigkeit und die vom Leitfähigkeitssensor angezeigte Temperatur ist nun 5x im Abstand von ca. 1 min zu messen und in das Datenblatt einzutragen
8. Bei den HCl- und KCl-Messungen ist die Leitfähigkeit der Lösung in der (rechten) Kammer mit der c_{II} -Lösung zu erfassen.
9. Elektroden wieder entfernen, gründlich säubern und 3.-8. so lange wiederholen, bis das Datenblatt abgearbeitet ist.
10. Zum Schluss ist die Diffusionsmessapparatur zu entleeren, mit dest. Wasser zu spülen, zu füllen und wieder einzuspannen.

Hinweise zur Auswertung

Für **HCl** ist $\frac{U_{I,II}}{1,985 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K} T}$ über den $\lg \frac{c^{II}}{c^I}$ aufzutragen, wobei man als Anstieg ($t^+ - t^-$) erhält.

Für **NaCl und KCl** errechnet man diese Differenz aus

$$(t^+ - t^-) \approx \frac{\left(\frac{U_{I,II}}{1,985 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K} T} \right)}{\lg \frac{c^{II}}{c^I}}$$

Die Summe der Überföhrungszahlen ergänzt sich definitionsgemäß zu 1: $t^+ + t^- = 1$
Damit ist die Berechnung der einzelnen Überföhrungszahlen möglich.

Zur Ermittlung der Grenzäquivalentleitfähigkeiten $\lambda_{\infty \text{HCl}}$, $\lambda_{\infty \text{NaCl}}$ und $\lambda_{\infty \text{KCl}}$ durch lineare Regression nach Abb. 1 werden die Äquivalentleitfähigkeiten aus den gemessenen Leitfähigkeiten (Leitwerten) G nach

$$\lambda = \frac{C G_{KA}}{[KA]}$$

berechnet und die Zellkonstante C aus der Leitfähigkeit der 0,1 M KCl-Lösung und dem Tabellenwert ihrer spezifischen Leitfähigkeit (s. weiter unten) ermittelt:

$$C = \frac{\kappa_{\text{Tab}}(0,1 \text{MKCl})}{G(0,1 \text{MKCl})}$$

Die Grenzäquivalentleitfähigkeiten lassen sich in die Ionenleitfähigkeiten zerlegen

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-},$$

und für diese gilt:

$$\lambda_{\infty+} = t_+ \lambda_{\infty}$$

$$\lambda_{\infty-} = t_- \lambda_{\infty}$$

Die Ionenbeweglichkeiten erhält man nun aus:

$$\lambda_{\infty+} = F_a u_+$$

$$\lambda_{\infty-} = F_a u_-$$

Die errechneten Ionenbeweglichkeiten können mit denen im angegebenen „Czeslik“-Kapitel verglichen werden.

Nachbereitungsfrage

Berechnen Sie aus den von Ihnen ermittelten Ionenbeweglichkeiten der HCl-Messreihe die hydratisierten Ionenradien für Cl⁻ nach dem Gesetz von Stokes:

$$r = \frac{F_a}{N_A u \delta \pi \eta}$$

Symbole

Symbol	Bezeichnung
g	Galvanispannung
u	Ionenbeweglichkeit
t	Überföhrungszahl
c	Konzentration
R	Gaskonstante
T	Temperatur
U	Spannung
F _a	Faraday-Konstante
κ	spezifische Leitfähigkeit
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Λ _∞	Grenzäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
z _e	elektrochemische Wertigkeit des Elektrolyten
C	Zellkonstante der Leitfähigkeitsmesszelle
G	Leitfähigkeit (Leitwert)
η	Viskosität (hier für Wasser)

Spezifische Leitfähigkeiten einer 0,1 M KCl-Lösung

θ in °C	κ _{Tab} in mS/cm f. eine 0,1 M KCl-Lösung
20	11,67
22	12,15
24	12,64
26	13,13
28	13,62
30	14,12

Anhang

Für die Wanderung der Anionen und Kationen gilt jeweils die Nernst-Planck-Gleichung, die die Diffusion von Ionen unter dem Einfluss der Gradienten des chemischen und des elektrischen Potentials beschreibt:

$$j_b^+ = -D^+ \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{F_a}{RT} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) c \right]$$

$$j_b^- = -D^- \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{F_a}{RT} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) c \right]$$

(Eigentlich müssten die Konzentrationen der Anionen bzw. der Kationen eingesetzt werden; doch kann man davon ausgehen, dass der Unterschied zur Konzentration des Gesamtelektrolyten c sicher vernachlässigt werden kann.)

Da die Elektroneutralität gewahrt bleibt, müssen die Flüsse der Anionen und Kationen gleichgroß sein:

$$j_b^+ = j_b^-$$

$$-D^+ \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{F_a}{RT} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) c \right] = -D^- \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{F_a}{RT} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) c \right]$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = - \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F_a} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = - \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial x} \right)$$

Nach formaler Integration über x kann die Galvanispannung errechnet werden:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = - \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F_a} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial x} \right)$$

$$\Delta \phi = \phi^{II} - \phi^I = - \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F_a} \Delta \ln c = - \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I}$$

$$g_{I,II} = -\Delta \phi = \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I}$$

(A1)

Man kann zeigen (s. Lehrbücher der Physik oder Skript PCII, Teil Stofftransport - LANGEVIN-Gleichung), dass die Diffusionskoeffizienten die hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f enthalten, die als Proportionalitätsfaktoren zwischen der Geschwindigkeit v eines Körpers in einer viskosen (flüssigen) Umgebung und der auf ihn einwirkenden Kraft F fungieren:

$$D = \frac{kT}{f}$$

$$F = fv$$

Die Ionenbeweglichkeiten u sind definitionsgemäß die Proportionalitätsfaktoren zwischen der Geschwindigkeit eines Ions in einer viskosen Umgebung und der Feldstärke, die die Ausübung der Kraft F auf das Ion bewirkt, wobei letztere wiederum von der Ladung des Ions abhängig ist, die im Falle einwertiger Ionen gleich der Elementarladung e ist:

$$v = uE$$

$$F = eE$$

Damit ist nun

$$\frac{F}{v} = f = \frac{e}{u}$$

und somit

$$D = u \frac{kT}{e}$$

Die Diffusionskoeffizienten sind also bei konstanter Temperatur den Ionenbeweglichkeiten direkt proportional, und der Proportionalitätsfaktor $\frac{kT}{e}$ lässt sich vollständig aus Gl. A1 herauskürzen, so dass Gl. 1 erhalten wird,

$$g_{I,II} = \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} = \frac{\cancel{u^+} \frac{kT}{e} - \cancel{u^-} \frac{kT}{e}}{\cancel{u^+} \frac{kT}{e} + \cancel{u^-} \frac{kT}{e}} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} = \frac{u^+ - u^-}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I}$$

wobei definitionsgemäß die Überföhrungszahlen als Anteil der Beweglichkeit des Einzelions an der Summe des Ionenbeweglichkeiten zu betrachten ist:

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-}$$

$$t^- = \frac{u^-}{u^+ + u^-}$$

$$g_{I,II} = \frac{u^+ - u^-}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} - \frac{u^-}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I} = (t^+ - t^-) \frac{RT}{F_a} \ln \frac{c^{II}}{c^I}$$

Nimmt man an, dass die Ionen kugelförmig seien, so gilt das Reibungsgesetz von STOKES:

$$F = fv = 6\pi\eta rv$$

$$f = 6\pi\eta r$$

Mit der weiter oben formulierten Beziehung zwischen f und u erhält man schließlich

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

$$r = \frac{e}{u6\pi\eta} = \frac{F_a}{N_A u6\pi\eta}$$

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc. - Studierende

Datenblatt Überföhrungszahlen

Gruppe:.....

Datum:.....

 Anmeldung nicht vergessen !**HCl**

c_I in mol/l	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
c_{II} in mol/l	0,0025	0,005	0,01	0,05	0,1
$U_{I,II}$ (0 min) in mV					
$U_{I,II}$ (1 min) in mV					
$U_{I,II}$ (2 min) in mV					
$U_{I,II}$ (3 min) in mV					
$U_{I,II}$ (4 min) in mV					
Leitfähigkeit G_{II} in S					
Äquivalentleitfähigkeit λ in $S\text{cm}^2/\text{mol}$					

NaCl

c_I in mol/l	0,001	0,001
c_{II} in mol/l	0,01	0,1
$U_{I,II}$ (0 min) in mV		
$U_{I,II}$ (1 min) in mV		
$U_{I,II}$ (2 min) in mV		
$U_{I,II}$ (3 min) in mV		
$U_{I,II}$ (4 min) in mV		

c in mol /l	G in S	λ in $S\text{cm}^2/\text{mol}$
0,001		
0,01		
0,1		

KCl

c_I in mol/l	0,001	0,001
c_{II} in mol/l	0,01	0,1
$U_{I,II}$ (0 min) in mV		
$U_{I,II}$ (1 min) in mV		
$U_{I,II}$ (2 min) in mV		
$U_{I,II}$ (3 min) in mV		
$U_{I,II}$ (4 min) in mV		

c in mol /l	G in S	λ in $S\text{cm}^2/\text{mol}$
0,001		
0,01		
0,1		

 $\theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$ $C = \dots\dots\dots \text{cm}^{-1}$ (Zellkonstante!)Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!