**LICZBY PRZENOSZENIA**

**Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest teoretyczne i praktyczne opanowanie metody pomiaru liczb przenoszenia oraz poznanie zasad działania kulometrów. **Wprowadzenie**

Przepływ prądu przez elektrolit polega na wędrówce w polu elektrycznym jonów obydwu znaków, które niosą ładunek dodatni w stronę katody zaś ujemny w stronę anody. Szybkość poruszania się jonów zależy przede wszystkim od spadku potencjału elektrycznego przeliczonego na jednostkę odległości między elektrodami (gradient potencjału), sił wzajemnego oddziaływania elektrycznego jonów, mas i średnic jonów, stopnia ich solwatacji oraz od temperatury i lepkości cieczy.

Ładunek elektryczny *q* przenoszony przez jony jednego rodzaju w danej objętości elektrolitu jest proporcjonalny do liczby jonów w jednostce objętości (czyli stężenia *c*), ładunku jonu *z* oraz ruchliwości *u* definiowanej jako prędkość jonu w polu o jednostkowym gradiencie potencjału, czyli:

 (1)

gdzie: *k* - współczynnik proporcjonalności.

Całkowity ładunek elektryczny *Q* przenoszony przez wszystkie jony obecne w roztworze jest równy:

 (2)

 (2a)

Współczynnik proporcjonalności *k* jest jednakowy dla wszystkich jonów. Część ładunku przenoszona przez jony *i*-tego rodzaju wynosi zatem:

  (3)

Ułamek ten nazywany jest liczbą przenoszenia jonów danego rodzaju w da­nym elektrolicie i oznaczany symbolem *t*.

Suma liczb przenoszenia wszystkich jonów obecnych w roztworze jest równa jedności. W najprostszym przypadku, gdy w roztworze elektrolitu znajdują się kationy K+ i aniony A¯ pochodzące z dysocjacji jednej tylko substancji, odpowiednie liczby przenoszenia wynoszą:

  (3a)

oraz

  (3b)

Wartości iloczynów  i  dla tego typu elektrolitu są jednakowe, zatem:

 (4a)

oraz

 (4b)



W celu doświadczalnego wyznaczenia wartości liczb przenoszenia stosuje się metodę zaproponowaną przez Hittorfa, w której oznacza się zmiany stężenia elektrolitu w pobliżu elektrod. Badania tego typu dają dobre wyniki w przypadku roztworów rozcieńczonych, w których zaniedbywalne są takie zjawiska, jak wzajemne oddziaływanie jonów oraz zmiany stężeń wywołane np. konwekcją, dyfuzją czy mechanicznym mieszaniem.

Rozpatrzmy przykład elektrolizy roztworu azotanu(V) srebra AgNO3 pomiędzy elektrodami srebrnymi:

**anoda Ag / roztwór AgNO3 / katoda Ag.**

Na elektrodach zachodzą reakcje:

**Anoda (+): Ag**0 **→Ag+**(aq)**+ e– (utlenianie)**

**Katoda (-): Ag+** (aq) **+ e–→ Ag**0 **(redukcja)**

Liczba przenoszenia jonów srebra w tym roztworze wynosi 0.45 zaś jonów azotanowych 0.55. Jeżeli przez roztwór przepłynie ładunek równy stałej Faraday'a to w przestrzeni anodowej pojawi się 1 gramorównoważnik[[1]](#footnote-2) jonów srebra wskutek rozpuszczania się (utleniania) anody a jednocześnie wywędruje 0.45 gramorównoważnika tych jonów do przestrzeni katodowej. W tym samym czasie do przestrzeni anodowej przywędruje 0.55 gramorównoważnika jonów azotanowych. Sumarycznie ilość azotanu srebra w przestrzeni anodowej wzrasta o 0.55 gramorównoważnika.

W przestrzeni katodowej ubywa na skutek reakcji elektrodowej (redukcji) 1 gramorównoważnik jonów srebra oraz przybywa 0.45 gramorównoważnika tych jonów. Ilość jonów azotanowych zmniejsza się wskutek migracji o 0.55 gramorównoważnika. W związku z tym w przestrzeni katodowej ilość azotanu srebra zmniejsza się o 0.55 gramorównoważnika.

W celu oznaczenia liczb przenoszenia jonów niezbędna jest znajomość całkowitego ładunku przepływającego przez elektrolit. Ładunek ten mierzymy przy użyciu prostych przyrządów zwanych kulometrami połączonych szeregowo z elektrolizerem. Pomiar polega na oznaczeniu produktów elektrolizy zachodzącej w kulometrze. Do najpopularniejszych i najdokładniej­szych można zaliczyć kulometry jodkowy oraz srebrowy. W pierwszym przypadku oznacza się produkty reakcji wydzielania jodu z jodku potasu KI na elektrodzie platynowej poprzez zmiareczkowanie tio(II)siarczanem(VI) sodu Na2S2O3. W drugim oznacza się ilość srebra, która przeszła do roztworu w trakcie elektrolizy azotanu(V) potasu KNO3 przy użyciu anody ze srebra.

**Przyrządy i odczynniki:**

Naczynie elektrolityczne, kulometr srebrowy, zasilacz stabilizowany, miliamperomierz, elektrody srebrowe, szkło laboratoryjne, 0.05M AgNO3, ok. 20% KNO3, 2M HNO3, 0.1M NH4SCN, ok. 10% ałun żelazowo – amonowy.

**Wykonanie ćwiczenia**

Ćwiczenie polega na określeniu liczb przenoszenia jonów srebrowych oraz azotanowych metodą Hittorfa. Wykonuje się je przy użyciu aparatu przedstawionego na Rys.1.

**W celu wykonania ćwiczenia należy przeprowadzić następujące czynności:**

1. Przepłukać naczyńko elektrolityczne wodą destylowaną a następnie napełnić je 0.05 M roztworem AgNO3 i umieścić w nim elektrody srebrne.
2. Do kulometru nalać 20 %-wag. roztworu KNO3, tak aby jego poziom sięgał 2 cm poniżej elektrody platynowej. Następnie, za pomocą pipety, dotykając jej końcem ścianki naczynia, ostrożnie wlać 0.5 M roztwór HNO3. Nie wolno dopuścić do wymieszania się cieczy!
3. Po zmontowaniu obwodu elektrycznego i podłączeniu do źródła prądu ustalić w obwodzie natężenie prądu na poziomie ok. 6-7 mA. Elektrolizę AgNO3 prowadzić przez 2 godziny. Rejestrować natężenie prądu w funkcji czasu (sporządzić wykres zależności natężenia prądu od czasu podczas elektrolizy).
4. W tym czasie oznaczyć dokładnie stężenie roztworu AgNO3. W tym celu pobrać 10 ml roztworu wyjściowego do erlenmajerki i zmiareczkować 0.02M roztworem rodanku amonu NH4SCN metodą Volharda (opis poniżej).
5. Po skończonej elektrolizie zamknąć zawór znajdujący się w środkowej części elektrolizera, oddzielający część katodową od anodowej. Do cylindra miarowego zebrać anolit a po dokładnym zmierzeniu jego objętości i wymieszaniu pobrać 10 ml i oznaczyć stężenie srebra. Analogicznie oznaczyć stężenie srebra w katolicie.
6. Wyjąć elektrody z kulometru, przepłukać je woda destylowaną zbierając ciecz do erlenmajerki, do której przenieść następnie ilościowo całość roztworu z kulometru. Oznaczyć stężenie srebra.

**KAŻDE MIARECZKOWANIE POWTÓRZYĆ**

**CO NAJMNIEJ TRZYKROTNIE !!!**

**Oznaczanie srebra metodą Volharda [7].**

Metoda polega na zmiareczkowaniu roztworu soli srebra mianowanym roztworem rodanku amonu. Wskaźnikiem są jony żelaza(III), których dodaje się w postaci zakwaszonego rotworu ałunu lub azotanu(V) żelaza(III). W czasie miareczkowania wytwarza się biały osad rodanku srebra. Po strąceniu całej ilości srebra pierwsza kropla nadmiaru dodanego roztworu rodanku tworzy z jonami żelaza(III) czerwony kompleks . Analizowaną próbkę roztworu soli srebra (10ml) zadaje się 20ml 2M HNO3 oraz 2 ml roztworu ałunu żelazowo–amonowego[[2]](#footnote-3). Miareczkuje się 0.02M roztworem NH4SCN do wystąpienia trwałego, bladoczerwonego zabarwienia.

**Opracowanie wyników**

1. W tabeli zestawić objętości rodanku amonowego, zużyte na zmiareczkowa-nie 10 ml objętości roztworów katolitu i anolitu oraz objętość rodanku amonowego potrzebną do zmiareczkowania całości cieczy z kulometru. Określić niepewności pomiarowe.

|  |  |
| --- | --- |
| **Analizowany roztwór** | **Obj. zużytego 0.02M NH4SCN** |
| **V1** | **V2** | **V3** | **Vśr** |
| Wyjściowy roztwór AgNO3 (10 ml) |  |  |  |  |
| Katolit (10 ml) |  |  |  |  |
| Anolit ((10 ml) |  |  |  |  |
| Roztwór AgNO3 z kulometru (całość) |  | – | – | – |

Całkowita objętość anolitu: .................., ml

Całkowita objętość katolitu: .................., ml

1. Znając całkowitą objętość anolitu oraz objętości roztworu rodanku amonowego potrzebne do zmiareczkowania 10 ml roztworu wyjściowego AgNO3 i 10 ml anolitu, obliczyć objętość NH4SCN potrzebną do zmiareczkowania całości anolitu:

- przed elektrolizą, b = ........, ml

- po elektrolizie, c = .........., ml

1. Identyczne obliczenia przeprowadzić dla katolitu.
2. Obliczyć liczby przenoszenia jonów oraz niepewności pomiarowe na podstawie wyników miareczkowania anolitu.

Ilość rodanku amonowego zużyta do zmiareczkowania roztworu w kulometrze jest proporcjonalna do ilości rozpuszczonego srebra, a tym samym do całkowitego ładunku elektrycznego, który przepłynął przez roztwór. Znając objętość roztworu rodanku potrzebną do zmiareczkowania anolitu przed i po elektrolizie oraz wyniki miareczkowania płynu w kulometrze, można obliczyć objętość rodanku proporcjonalną do ładunku przeniesionego przez kationy.

Niech *a* ml roztworu rodanku odpowiada całkowitemu ładunkowi elektrycznemu (z miareczkowania cieczy w kulometrze). Objętość rodanku potrzebna do zmiareczkowania anolitu po elektrolizie *c*,odpowiada wówczas objętości rodanku potrzebnej do miareczkowania anolitu przed elektrolizą, *b*, powiększonej o objętość rodanku potrzebną do zmiareczkowania srebra pochodzącego z anody, *a*, oraz pomniejszonej o objętość rodanku konieczną do zmiareczkowania tej ilości srebra, która wyemigrowała z przestrzeni anodowej, *w*. Zależność powyższą można zapisać w postaci równania:

*c = b + a - w*

 stąd

*w = b + a - c*

Ponieważ *a* jest proporcjonalne do , zaś *w* jest proporcjonalne do  możemy zapisać:



natomiast



1. Obliczyć liczby przenoszenia jonów oraz niepewności pomiarowe na podstawie wyników miareczkowania katolitu. Wyprowadzić odpowiednie wzory.
2. Porównać otrzymane wyniki z danymi tablicowymi i przedyskutować różnice z punktu widzenia precyzji wykonania doświadczenia oraz źródeł możliwych błędów.

**Zagadnienia do opracowania**

1. Elektroliza, procesy elektrodowe, prawa elektrolizy.
2. Ruchliwość jonów, liczby przenoszenia: rzeczywista i pozorna.
3. Metody wyznaczania liczb przenoszenia.
4. Rodzaje i zasady działania kulometrów.

**Literatura**

1. *Chemia fizyczna.* Praca zbiorowa, PWN, W-Wa 1980.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, W-wa 1980.
3. Brdička R.: *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, W-wa 1970.
4. Barrow G.M.: *Chemia fizyczna*, PWN, W-wa 1978.
5. Koryta J., Dvorak J., Bohackova V.: *Elektrochemia*, PWN, W-wa 1980.
6. Sobczyk L., Kisza A.: *Chemia Fizyczna dla Przyrodników*.
7. Miczewski, J. Marczenko, Z., Chemia analityczna, PWN, Warszawa, 2002, t.2 .



 **Rys.1.** Zestaw do pomiaru liczb przenoszenia metoda Hittorfa.

**RUCHLIWOŚĆ JONÓW**

## Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ruchliwości oraz przewodnictwa jonowego wędrującego jonu i oszacowanie jego promienia.

# **Wprowadzenie**

Przewodzenie prądu elektrycznego w wodnych roztworach elektrolitów odbywa się dzięki wędrówce jonów. Prędkość wędrowania (unoszenia) jonów, *v*, jest wprost proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego *E*:

  (1)

przy czym

  (2)

gdzie Δ*V* jest różnicą potencjałów panującą między dwiema elektrodami umieszczonymi w odległości Δ*l*. Współczynnik proporcjonalności *u* w równaniu (1) nazywamy ruchliwością danego rodzaju jonów.

Z równania (1) i (2) wynika, że

  (3)

Ruchliwość można zatem zdefiniować jako prędkość wędrowania jonów w polu elektrycznym o gradiencie 1V/1cm lub 1V/1m. Powszechnie stosowanymi jednostkami ruchliwości są [cm2 V-1s-1 ] lub [m2V-1s-1]. Ruchliwość jonów jest ściśle związana z przewodnictwem równoważnikowym elektrolitów *Λ* (*Λ* = 1000 κ/*c*), gdzie κ ‑ przewodnictwo właściwe, *c* – stężenie molowe roztworu). W przypadkach elektrolitów mocnych

  (4)

gdzie *F* ‑ stała Faradaya, *uKi* ‑ ruchliwość i‑tego kationu, *uAi* ‑ ruchliwość i‑tego anionu. Dla elektrolitów słabych o stopniu dysocjacji *α*

  (5)

Stan całkowitego zdysocjowania mamy również niezależnie od rodzaju elektrolitu w przypadku nieskończenie dużych rozcieńczeń, dla których ruchliwości jonów przyjmują graniczne wartości *ui*∞. W tym przypadku:

  (6)

gdzie *Λ∞* ‑ graniczne przewodnictwo równoważnikowe.

Szybkość wędrowania jonów zależy nie tylko od natężenia pola elektrycznego *E* i stężenia elektrolitu, lecz również od właściwości wędrujących jonów, rozpuszczalnika i temperatury. Zarówno wpływ rodzaju rozpuszczalnika i temperatury na ruchliwość jonów można wytłumaczyć jakościowo, zakładając że do migracji jonów w roztworze stosuje się **prawo Stokesa**. Zgodnie z tym prawem, na kulkę o promieniu *r*, poruszającą się ze stałą prędkością *v* w ośrodku o współczynniku lepkości dynamicznej *η*, działa siła tarcia wewnętrznego *f*:

  (7)

Aby jon mógł poruszać się w polu elektrycznym ze stałą prędkością, siła elektrostatyczna, *f,*'

  (8)

gdzie *eo* ‑ ładunek elementarny (1.602 ⋅ 10-19 C) , *zi* ‑ wartościowość jonu, musi być równa sile tarcia, *f*, czyli

  (9)

Z równania (9) i (1) wynika, że

  (10)

Zatem wraz ze wzrostem temperatury ruchliwość jonów rośnie, ponieważ lepkość rozpuszczalnika maleje. W Tabeli 1 przedstawiono ruchliwości różnych rodzajów jonów w wodnych roztworach elektrolitów w temperaturze 298 K.

Najprostszą metodą określania ruchliwości jonów jest metoda ruchomej granicy, polegająca na obserwacji przemieszczania się w polu elektrycznym granicy styku dwóch roztworów. Metodę tę można z powodzeniem stosować w przypadku gdy jon, którego ruchliwość badamy, jest jonem barwnym.

**Przyrządy i odczynniki:**

U ‑ rurka do pomiaru ruchliwości jonów (rys.1), dwie elektrody grafitowe, zasilacz prądu stałego (zakres 0‑220V), 0.006 M KMnO4, 0.006 M KNO3

**Wykonanie ćwiczenia**

Roztworem 0,006 M KMnO4 napełnić lejek aparatu Burtona (rys.1), otworzyć ostrożnie kran, tak, aby barwny roztwór wypełnił rurkę lejka do prześwitu kranu. Wykorzystując drugie położenie kranu "na wylew", przemyć ramiona U-rurki wodą destylowaną a następnie od góry wlać roztwór 0.006 M KNO3. Ciecz bezbarwna powinna sięgać do około **1/3 wysokości ramion U-rurki**. Założyć elektrody grafitowe. Ostrożnie otworzyć kran doprowadzający roztwór KMnO4 z lejka. Szybkość dopływu powinna być tak dobrana, aby granica między roztworami była ostra. Nie można dopuścić do tworzenia się pęcherzyków powietrza. W momencie, gdy elektrody grafitowe zanurzą się w roztworze, zamknąć kran. Na podkładce za U‑rurką przykleić papier milimetrowy i zaznaczyć początkowe położenie granicy roztworów. Elektrody połączyć z zasilaczem, włączyć zasilacz i wybrać żądaną wartość napięcia. Notować w tabeli czas, po którym granica roztworów przesuwa się o kilka milimetrów. Wyniki nanosić na wykres h = f(t). Po skończonych pomiarach zmierzyć odległość między elektrodami.

**Tabela1**. Wyniki pomiarów położenia granicy roztworów dla przyłożonego napięcia U= .......[V]

|  |  |
| --- | --- |
| Czas, *t*,min | Położenie granicy roztworów w ramionach U-rurki |
| prawe, *h1*, cm | lewe, *h2*, cm | średnia, *(h1+h2)/2,*cm |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

**Opracowanie wyników**

1. Wykreślić zależność h1=f(t), h2=f(t) oraz (h1+h2)/2 = f(t), gdzie h1, h2 - przemieszczenia granicy roztworów w obu ramionach U-rurki.

Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć współczynnik kierunkowy prostej przedstawiającej zależność drogi (h) od czasu (t), tj. średnią prędkość przesuwania granicy dla każdego z przyłożonych napięć (v = dh/dt).

1. Wykreślić zależność v = f(E).

Metodą najmniejszych kwadratów wyliczyć ruchliwość jonów u = dv/dE. Obliczyć przewodnictwo jonowe jonów nadmanganianowych i porównać z danymi literaturowymi (np. Brdika R., Podstawy chemii fizycznej).

1. Obliczyć promień jonu nadmanganianowego i porównać go z danymi literaturowymi (jon MnO4- ma strukturę tetraedru a wartości promieni jonów Mn7+ i O2- wynoszą odpowiednio 0.046 nm i 0.14 nm wg Phys.Rev., 37 (1931) 1306).
2. Otrzymane wyniki zestawić w tabeli 2.

 **Tabela 2**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Napięcie[V] | Natężenie polaelektrycznego[V/cm] | Prędkośćwędrówki[cm/s] | Ruchliwość jonów[cm2/Vs] | Przewodnictwojonowe, [cm2/Ωmol] | Promień jonuMnO4−[cm] |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

**Zagadnienia do opracowania**

1. Przewodnictwo właściwe, równoważnikowe i jonowe.
2. Ruchliwość jonów i metody jej wyznaczenia.
3. Związek pomiędzy równoważnikowym przewodnictwem jonów a ich ruchliwością.
4. Zależność pomiędzy liczbami przenoszenia a ruchliwością jonów.
5. Wyznaczanie promienia jonowego na podstawie ruchliwości.
6. Wpływ hydratacji jonów na ich ruchliwość w roztworze wodnym.
7. Zależność ruchliwości jonów od ich masy, ładunku i objętości.

**Literatura**

1. Brdika R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN Warszawa 1970
2. *Chemia fizyczna*, Praca zbiorowa, PWN Warszawa 1966
3. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN Warszawa 1980
4. Barrow G.M., *Chemia fizyczna*, PWN Warszawa 1978

**Tabela 3** Ruchliwości jonów w wodnych roztworach elektrolitów,

w temperaturze 298 K.

|  |  |
| --- | --- |
| Jon | Ruchliwość,cm2V-1s-1 |
| **H+** | **36.3 ⋅ 10-4** |
| Li+ | 4.01 ⋅ 10-4 |
| K+ | 7.61 ⋅ 10-4 |
| Ag+ | 6.41 ⋅ 10-4 |
| NH4+ | 7.60 ⋅ 10-4 |
| **OH−** | **20.5 ⋅ 10-4** |
| Cl− | 7.91 ⋅ 10-4 |
| CH3COO− | 4.23 ⋅ 10-4 |
| SO4− | 8.27 ⋅ 10-4 |

**TABELA 4** Lepkość dynamiczna η wody w zakresie temperatur 286 ‑ 297 K

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Temperatura K | Lepkość cPuaz | TemperaturaK | Lepkość cPuaz |
| 286 | 1.2028 | 292 | 1.0290 |
| 287 | 1.1709 | 293 | 1.0050 |
| 288 | 1.1404 | 294 | 0.9810 |
| 289 | 1.1111 | 295 | 0.9579 |
| 290 | 1.0828 | 296 | 0.9258 |
| 291 | 1.0559 | 297 | 0.9142 |



**Rys.1.** Aparat Burtona

1. W niniejszej instrukcji stosowana jest tradycyjna nazwa „gramorównoważnik” jako synonim takiej jednostki chemicznej (elektrolitu), by po całkowitej dysocjacji 1 mola ładunek kationów (anionów) wynosił 1 F (96 485 C). Tak więc 1 gramorównoważnik AgNO3 = 1 mol AgNO3; 1 gramorównoważnik MgCl2 = 1/2 mola MgCl2; 1 gramorównoważnik CuSO4 = 1/2 mola CuSO4 [2]. [↑](#footnote-ref-2)
2. NH4[Fe(H2O)6](SO4)2·6H2O [↑](#footnote-ref-3)