

Ćwiczenie 4

OZNACZANIE LICZB PRZENOSZENIA JONÓW K^+ ORAZ OH^-

Zagadnienia: przewodnictwo elektryczne wodnych roztworów elektrolitów, elektroliza, prawa Faradaya dotyczące elektrolizy, równania chemiczne reakcji elektrodowych, bilans materiałowy dla procesu elektrolizy, liczby przenoszenia, ruchliwość jonów.

Przepływ prądu przez elektrolit opiera się na migracji jonów obu znaków w polu elektrycznym. Ruchliwość jonu (u [$m^2/V \cdot s$]) scharakteryzować można jako szybkość jonu (s [m/s]), poruszającego się w polu elektrycznym o danym natężeniu (E [V/m]) w kierunku działania sił pola:

$$u = \frac{s}{E}. \quad (1)$$

Szybkość poruszania się jonów zależy od wielu czynników, przede wszystkim od zmiany potencjału elektrycznego na jednostkę odległości między elektrodami (nazywany gradientem potencjału), ale również od oddziaływań międzyjonowych, mas i rozmiarów jonów, stopnia ich solwatacji, temperatury oraz lepkości cieczy.

Ładunek elektryczny q [C], przenoszony przez jony jednego typu w określonej objętości elektrolitu, jest związany ze stężeniem tych jonów (c [M]), ich ładunkiem elementarnym (z_+e lub z_-e , odpowiednio dla ładunku przeniesionego przez kationy lub aniony) oraz ruchliwością (u). Rozważając wymianę takiego ładunku elektrycznego w czasie Δt przez dowolny, prostopadły do kierunku przepływu prądu przekrój A , roztworu elektrolitu o jednowartościowych kationach oraz anionach, w polu elektrycznym o natężeniu E otrzymujemy:

$$q_+ = z_+e \cdot c \cdot s \Delta t A \quad \text{oraz} \quad q_- = z_-e \cdot c \cdot s \Delta t A, \quad (2)$$

Podstawiając s z równania (1), przenoszony przez jony ładunek przyjmuje postać:

$$q_+ = z_+e \cdot u \cdot c \cdot E \Delta t A \quad \text{oraz} \quad q_- = z_-e \cdot u \cdot c \cdot E \Delta t A,$$

Stosunek ładunku elektrycznego przeniesionego przez dany rodzaj jonów, do sumarycznego ładunku, jaki przepłynął przez roztwór nosi nazwę liczby przenoszenia jonu, t :

$$t_+ = \frac{|q_+|}{Q} \quad \text{oraz} \quad t_- = \frac{|q_-|}{Q}, \quad (3)$$

w związku z czym suma liczb przenoszenia wszystkich jonów obecnych w roztworze jest równa jedności

$$t_+ + t_- = \frac{|q_+| + |q_-|}{Q} = 1 \quad (4)$$

Zgodnie z pierwszym prawem Faradaya, całkowity ładunek elektryczny Q przeniesiony w czasie t , przewodzony z natężeniem prądu I przez roztwór można rozdzielić na dwie części: ładunek przeniesiony przez kationy q_+ , oraz ładunek przeniesiony przez aniony q_- ,

$$Q = It = \sum |q_+| + |q_-|. \quad (5)$$

Co więcej, podstawiając do wzoru (5) stałą Faradaya definiowaną jako całkowity ładunek Q na całkowitą liczbę moli elektronów (n), która przepłynęła przez układ

$$F = \frac{Q}{n}, \quad (6)$$

równanie 5 oraz wielkości ładunków przeniesionych przez kationy i aniony, q_+ i q_- , zapisać można jako:

$$q_+ = z_+ \cdot n_+ \cdot F, q_- = z_- \cdot n_- \cdot F, \quad (7)$$

gdzie n_+ i n_- to liczby moli jonów kationów (o ładunku z_+) i anionów (o ładunku z_-), które przewędrowały do katody i anody, zaś

$$n = z_+ \cdot n_+ + z_- \cdot n_- \quad (8)$$

jest całkowitą liczbą moli ładunku, który przepłynął przez układ. Dla liczb przenoszenia jonów otrzymujemy następujące wyrażenia:

$$t_+ = \frac{|z_+|n_+}{n}, t_- = \frac{|z_-|n_-}{n} \quad (9)$$

Zwykle liczby przenoszenia nie wykazują istotnej zależności od stężenia, o ile elektrolit jest całkowicie zdysocjowany. Jednak, czasami można zauważyć bardzo silną zależność liczb przenoszenia od stężenia. W takich przypadkach, często zachodzi proces tworzenia kompleksów kationów soli z anionami. Na przykład, gdy w stężonym roztworze chlorku niklu(II), NiCl_2 powstają kompleksy NiCl^+ , część anionów chlorkowych wędruje razem z kationami do obszaru katodowego, co skutkuje zmniejszeniem efektywnej liczby przenoszenia jonów chlorkowych. Czasem zaobserwować można gwałtowny spadek liczby przenoszenia kationu wraz ze wzrostem stężenia soli, a nawet ujemne wartości liczb przenoszenia przy odpowiednio dużym stężeniu soli. W takich sytuacjach kation tworzy z anionami kompleksy naładowane ujemnie, które wędrują w kierunku anody. Takie zjawisko można zaobserwować na przykład podczas elektrolizy stężonego roztworu chlorku cynku, ZnCl_2 .

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest teoretyczne i praktyczne opanowanie metody pomiaru liczb przenoszenia.

Odczynniki

- 0.1 M roztwór wodny wodorotlenku potasu, KOH
- 0.1 M roztwór wodny siarczanu(VI) sodu, Na_2SO_4
- 0.1 M roztwór wodny kwasu solnego, HCl

Wykonanie ćwiczenia

Całkowitą liczbę moli ładunku wyznacza się w kulometrze (I), a następnie oblicza się całkowity ładunek, który przepłynął przez roztwór w czasie elektrolizy. Wielkości n^+ i n^- wyznacza się w naczyniu

elektrolitycznym Hittorfa (II) mierząc stężenia elektrolitu w sąsiedztwie elektrod po zakończonej elektrolizie. Warunkiem jest, że wykluczone zostanie mieszanie się elektrolitu w poszczególnych przestrzeniach elektrodowych, i że elektrody nie będą reagować z elektrolitem lub też z produktami elektrolizy.

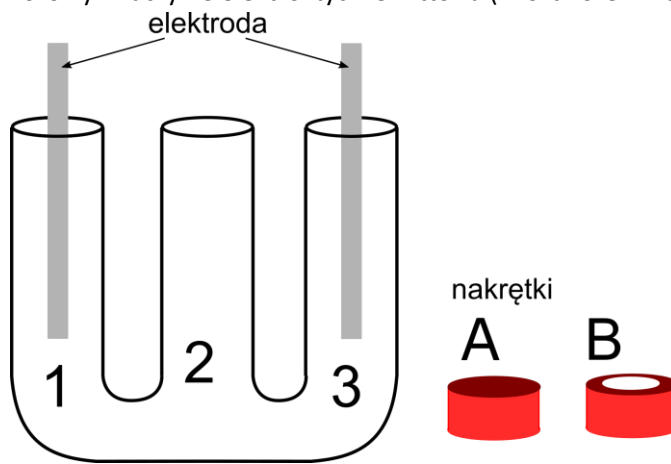
I. Kulometr wodorowo-tlenowy tzw. „aparat Hoffmana” (z roztworem siarczanu(VI) sodu, Na_2SO_4)

- Przed przystąpieniem do elektrolizy, należy usunąć gazy zawarte w kulometrze wodorowo-tlenowym. Poziomy menisków roztworu w obu częściach aparatu powinny być na tej samej wysokości, w górnej części w przedziale od 2 do 6 ml. Należy zapisać tę wartość. Instrukcje dotyczące otwierania i zamykania kranów w górnej części aparatu zostaną udzielone przez prowadzącego.

Po elektrolizie:

- Określić objętość wydzielonego wodoru (V_H). Wartość V_H jest określona przez różnicę między poziomami menisku przed i po elektrolizie.

II. Elektrolizer trójkomorowy - naczynie elektrolityczne Hittorfa (z roztworem KOH).



Rys 1. Schemat naczynia Hittorfa

- Przed użyciem naczynia Hittorfa, należy je przemyć wodą destylowaną, a następnie przepłukać roztworem 0,1 M KOH, wlewając do każdej z komór (1), (2) i (3) po około 5 cm^3 tego roztworu.
- Następnie, do części środkowej (2) należy dolać 10 cm^3 roztworu 0,1 M KOH, który będzie poddawany elektrolizie. Należy założyć pełną nakrętkę „A” (białą) i delikatnie ją przykręcić aż do lekkiego oporu. Bezwzględnie, do dwóch cylindrów miarowych należy nalać po 25 cm^3 roztworu KOH i przelać je kolejno do komór (1) i (3).
- Należy odkręcić nakrętkę „A” z komory środkowej i dolać 25 cm^3 roztworu KOH.

Uwaga: komora środkowa pozostaje otwarta w czasie elektrolizy.

- Na komory (1) i (3) należy założyć nakrętki z otworami współśrodkowymi typu „B” (czerwone) i delikatnie je przykręcić.
- Montowanie elektrod w elektrolizerze Hittorfa należy wykonać pod opieką prowadzącego ćwiczenie. Wartość natężenia prądu powinna wynosić 0,04 A – wartość ta będzie widoczna na

ekranie wskaźnika cyfrowego po lewej stronie przyrządu. Elektrolizę należy przeprowadzić przez około 60 minut

Po elektrolizie:

- Kończąc elektrolizę w asyście Prowadzącego wyjmujemy elektrody z komory (1) i komory (3) trójkomorowego elektrolizera Hittorfa, i przenosimy je do osobnej pustej kolby stożkowej.
- Odkręcić nakrętki „B” (czerwone) z komory (1) i (3) i przepłukać wodą. Otwory komory (2) i (3) zamykamy nakrętkami typu „A” (białe) i wylewamy roztwór z komory (1) do zlewki na 250 ml. Natychmiast po tej operacji zdejmujemy nakrętkę „A” z komory (3) i wylewamy jej zawartość do następnej zlewki.
- Pobrać kolejno po 2 próby (każda po 5 cm³) do miareczkowania roztworem 0,1 M HCl.
- Po zmiareczkowaniu roztworu wyjściowy, korzystając z otrzymanych wyników należy obliczyć początkowe stężenie jonów OH⁻ (c₀), oraz po elektrolizie w przestrzeni anodowej (c_A) i katodowej (c_K).
- Suchymi pipetami z roztworów w zlewkach pobierać kolejno po 2 próby (każda po 5 cm³) do miareczkowania roztworem 0,1 M HCl.
- Zmiareczkować roztwór wyjściowy.
- Zawartość komory środkowej wylać do zlewek. Naczynie kilkakrotnie przepłukać wodą.

Opracowanie wyników

- Obliczyć początkowe stężenie jonów OH⁻ (c₀), oraz po elektrolizie w przestrzeni anodowej (c_A) i katodowej (c_K).
- Zmierzyć temperaturę otoczenia, *T*, oraz ciśnienie atmosferyczne *p_a*.
- Obliczyć wartość prężności pary wodnej, *p_w*, nad Na₂SO₄ znajdującym się w kulometrze. Zakładając, że *p_w* (Tabela 1) zmienia się liniowo należy zastosować interpolację liniową obliczyć prężność cząstkową wodoru:

$$p_H = p_a - p_w \quad (10)$$

Tabela 1. Prężność pary wodnej *p_w* nad roztworem Na₂SO₄ w zależności od temperatury

<i>T</i> [K]	273	283	293	303	313	323
<i>p</i> [Pa]	599.95	1213.23	2293.145	4172.991	7266.07	12159

- Wykorzystując równanie Clapeyrona dla gazów doskonałych oraz równania reakcji przyelektrodowych w kulometrze wyznaczyć całkowitą liczbę moli ładunku, *n*, który przepłynął przez układ:

$$n = \frac{2p_H V_H}{RT}, \quad (11)$$

gdzie *R* = 8,314 m³·Pa/K·mol oznacza stałą gazową.

- Z bilansu materiałowego procesów zachodzących w naczyniu elektrolitycznym wynika, że przyrost liczby moli jonów OH⁻ w przestrzeni katodowej jest taki sam jak ubytek liczby moli jonów OH⁻ w przestrzeni anodowej, i że są one równe iloczynowi *nt₊*:

$$(c_K - c_0)V_K = (c_0 - c_A)V_A = nt_+ \quad (12)$$

- Objętości przestrzeni przyelektrodowych, V_K i V_A , (przeliczone na m^3) można wyeliminować z tego równania przez wprowadzenie objętości sumarycznej

$$V = V_K - V_A, \quad (13)$$

otrzymując:

$$nt_+ = \frac{(c_K - c_0)(c_0 - c_A)V}{c_K - c_A} \quad (14)$$

- łącząc równania (11) i (14), otrzymujemy dla liczby przenoszenia kationów następujące wyrażenie:

$$t_+ = \frac{(c_K - c_0)(c_0 - c_A)}{c_K - c_A} \cdot \frac{RT}{2p_H V_H} \quad (15)$$

- Znając liczbę przenoszenia kationów należy obliczyć liczbę przenoszenia anionów