



## ΠΕΙΡΑΜΑ 2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ (ΗΧ2)

Τίτλος Πειράματος:  
**ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΙΟΝΤΩΝ**



### ΤΙ ΕΙΝΑΙ Ο ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΕΝΟΣ ΙΟΝΤΟΣ;



Σε ένα πείραμα **ηλεκτρόλυσης** συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου (ρέει ηλεκτρικό ρεύμα) από το ένα **ηλεκτρόδιο** (την **κάθοδο** που είναι **αρνητικά φορτισμένη**) στο άλλο (την **άνοδο**, που είναι **θετικά φορτισμένη**). Στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του μετάλλου. Μέσα στον ηλεκτρολύτη, φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα κατιόντα και τα ανιόντα. Στη γενική περίπτωση, τα ανιόντα μετακινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ τα κατιόντα μετακινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Αν θεωρήσουμε ότι στο εξωτερικό κύκλωμα κυκλοφορεί ρεύμα 5 ηλεκτρονίων, το ίδιο ρεύμα ρέει συνολικά και μέσα στον ηλεκτρολύτη. Εν γένει, τα κατιόντα και τα ανιόντα ενός ηλεκτρολύτη δεν μεταφέρουν το ίδιο κλάσμα του ηλεκτρικού φορτίου. Στη θεωρία του πειράματος εξηγείται γιατί και πότε συμβαίνει αυτό.

Ως **αριθμός μεταφοράς** ( $t_+$  για κατιόν,  $t_-$  για ανιόν) ενός ιόντος ενός ηλεκτρολύτη ορίζεται το κλάσμα του ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρει το συγκεκριμένο ιόν:

$t_+ = q_+ / q_{ολ}$ . Προφανώς, το άθροισμα των αριθμών μεταφοράς όλων των ιόντων δεδομένου ηλεκτρολύτη ισούται με τη μονάδα ( $t_+ + t_- = 1$ ). Στη θεωρία του πειράματος δίνονται περισσότερες γνώσεις για τους αριθμούς μεταφοράς.



**ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ:** Ηλεκτρόλυση, ηλεκτρόδια, κάθοδος, άνοδος, νόμοι ηλεκτρολύσεως του Faraday



**ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ:** Ο υπολογισμός των αριθμών μεταφοράς  $t_+$  και  $t_-$  των ιόντων  $Cu^{2+}$  και  $SO_4^{2-}$  σε διάλυμα θειικού χαλκού.



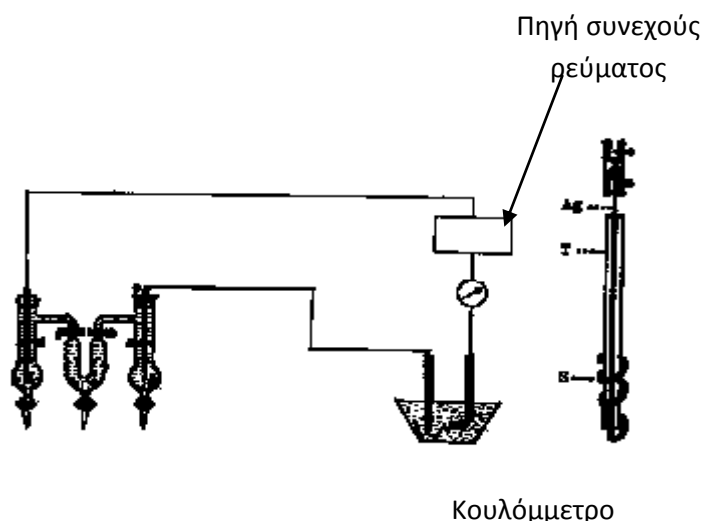
### ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Για τον προσδιορισμό του αριθμού μεταφοράς των ιόντων  $Cu^{2+}$  και  $SO_4^{2-}$ , θα υποβάλουμε σε ηλεκτρόλυση αραιό διάλυμα  $CuSO_4$  μεταξύ ηλεκτροδίων από  $Cu$  στη συσκευή του Σχήματος 1 (χωρίς όμως το κουλόμμετρο). Το  $q_{ολ}$  υπολογίζεται με βάση τον 1<sup>ο</sup> νόμο της ηλεκτρόλυσης του Faraday:  $q_{ολ} = m_{Cu} F / 31,75$  (31,75 είναι η μάζα 1 gr-ε $q$   $Cu^{2+} = AB/2$ ). Στο διάλυμα  $CuSO_4$  της περιοχής της ανόδου συμβαίνει μεταβολή (αύξηση) της ποσότητας του  $Cu^{2+}$  λόγω της εισόδου μιας (μεγαλύτερης) ποσότητας  $Cu^{2+}$  από τη διάλυση (οξειδωση) του ηλεκτροδίου  $Cu$  της

ανόδου και μιας μετακίνησης από τον χώρο της ανόδου στον χώρο της καθόδου μιας (μικρότερης) ποσότητας  $\text{Cu}^{2+}$ . Τη μεταβολή αυτή την προσδιορίζουμε μέσω δύο ογκομετρήσεων (πριν και μετά την ηλεκτρόλυση). Από τη μεταβολή αυτή καταλήγουμε (έπειτα από πολύπλοκους υπολογισμούς) στον τελικό τύπο για τον υπολογισμό του  $t_+$ :  $t_+ = 1 - \frac{m_A C}{(u_2 - u_1)/5 \times 1000 \times 31,75 m_{\text{Cu}}}$ , (όπου  $m_A$  η μάζα διαλύματος ανόδου,  $C$  η συγκέντρωση του διαλύματος του  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $u_1$  ο όγκος διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  για την αρχική ογκομέτρηση και  $u_2$  ο όγκος διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  για την τελική ογκομέτρηση. (Ο τύπος αυτός αποδεικνύεται στην ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.) Από την τιμή του  $t_+$  υπολογίζουμε και την τιμή του  $t_-$  με βάση τη σχέση  $t_+ + t_- = 1$ .



**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ.** Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από σχετικά μεγάλη μάζα χαλκού. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι ένα λεπτό έλασμα από χαλκό. Αυτό είναι εύκολο να αποσυνδεθεί και να ζυγιστεί. Στο κύκλωμα δεν θα παρεμβάλουμε κουλόμμετρο (όπως δείχνει το Σχ. 1) διότι το συνολικό φορτίο ( $q_{\text{ολ}}$ ) που διέρχεται μπορούμε να το προσδιορίσουμε από την αύξηση του βάρους ( $m_{\text{Cu}}$ ) του αρνητικού ηλεκτροδίου (της ΚΑΘΟΔΟΥ) λόγω του  $\text{Cu}$  που αποτίθεται σε αυτήν. Μετά τη διακοπή της ηλεκτρόλυσης, δεν έχουμε παρά να παραλάβουμε το διάλυμα **μόνο της ανόδου** προς ανάλυση. Την περιεκτικότητα του διαλύματος  $\text{CuSO}_4$  πριν από την ηλεκτρόλυση την προσδιορίζουμε από το αρχικό διάλυμα πριν από την εισαγωγή του στη συσκευή.



Σχήμα 1. Η πειραματική διάταξη της μεθόδου Hittorf



### ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

**Όργανα:** 1 τροφοδοτικό με 2 καλώδια, 2 ηλεκτρόδια χαλκού (φυλάσσονται σε υάλινους σωλήνες με αιθανόλη).

**Υαλικά και σκεύη:** Υάλινη ηλεκτρολυτική συσκευή, κωνικές φιάλες, μικρή ύαλος ωρολογίου, προχοΐδα, γυάλινο χωνάκι, ογκομετρική φιάλη των 10 ml, σφιγκτήρες, ποτήρια ζέσεως των 250 ml, σιφώνιο πλήρωσης, ελαστικό πουάρ, 1 ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml, σταγονόμετρο.

**Αντιδραστήρια:** Υδατικά διαλύματα:  $\text{CuSO}_4$  0,1 M,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M, KI 30%, αμύλου 1% g/L.



## ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Χρησιμοποιήστε με προσοχή το τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος. Αποφύγετε επαφών αντιδραστηρίων, και ιδιαίτερα με στόμα, δέρμα και μάτια. Μη χρησιμοποιείτε σιφώνιο αναρροφώντας με το στόμα – χρησιμοποιείτε γι' αυτό το ειδικό πουάρ. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απορρίψετε τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια στις ειδικές σημασμένες φιάλες. Θα σας ενημερώσει γι' αυτές το προσωπικό του εργαστηρίου.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Εξάγουμε τα ηλεκτρόδια από το οινόπνευμα (όπου φυλάσσονται για να μην οξειδώνονται) και τα εκθέτουμε για λίγο στον αέρα πάνω σε ένα κομμάτι διηθητικό χαρτί μέχρι να στεγνώσουν.
2. Ζυγίζουμε το ηλεκτρόδιο της καθόδου.
3. Τοποθετούμε τα ηλεκτρόδια στη θέση τους στη συσκευή Hittorf και τα συνδέουμε με το τροφοδοτικό με τον διακόπτη του κυκλώματος στη θέση «Εκτός Λειτουργίας» (OFF).
4. Εισάγουμε στη συσκευή διάλυμα 0,1 M  $\text{CuSO}_4$ .
5. Θέτοντας τον διακόπτη στη θέση «Λειτουργίας» (ON), αρχίζουμε τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. για μια ώρα περίπου, ρυθμίζοντας την ένταση ρεύματος στα 25 mA.
6. Επειδή το διάλυμα του αμύλου 1% g/mL πρέπει να είναι πρόσφατο, παρασκευάζουμε



επιτόπου 10 mL διαλύματος, χρησιμοποιώντας ογκομετρική φιάλη 10 mL.

7. Ογκομέτρηση: Σε κωνική φιάλη εισάγουμε 10 mL  $\text{CuSO}_4$  0,1M, 5 mL KI (aq), 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  και 1 mL διαλύματος αμύλου και ογκομετρούμε με διάλυμα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N, μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει άσπρο-ροζ χρώμα
8. Μετά από 1 ώρα κλείνουμε το τροφοδοτικό.
9. Ζυγίζουμε την κάθοδο για να βρούμε την ποσότητα του Cu που έχει επικαθίσει στο ηλεκτρόδιο. Η διαφορά  $m_{\text{τελ}} - m_{\text{αρχ}}$  είναι η μάζα του χαλκού ( $m_{\text{Cu}}$ ), από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε το συνολικό φορτίο που διήλθε κατά την ηλεκτρόλυση:  $Q = m_{\text{Cu}} F / 31,75 \text{ C}$
10. Ζυγίζουμε μια καθαρή στεγνή κωνική φιάλη στην οποία μεταφέρουμε το διάλυμα της ανόδου και την ξαναζυγίζουμε, υπολογίζοντας έτσι τη μάζα του διαλύματος της ανόδου ( $m_a$ ). Από αυτό το διάλυμα παίρνουμε 10 mL και προσθέτουμε 5 mL KI(aq) , 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  και 1 mL διαλύματος αμύλου και τα ογκομετρούμε με  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N, όπως και στην ογκομέτρηση (7).



11. Στο τέλος του πειράματος, το ηλεκτρόδιο της καθόδου διατηρείται μέσα σε οινόπνευμα για να μην οξειδώνεται.

**ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ:**

Αρχική μάζα καθόδου:	
Τελική μάζα καθόδου:	
Μάζα εναποτεθέντος χαλκού ( $m_{Cu}$ ):	
Μάζα κωνικής φιάλης:	
Μάζα κωνικής φιάλης με το διάλυμα της ανόδου:	
Μάζα διαλύματος ανόδου ( $m_A$ ):	
Όγκος διαλύματος $Na_2S_2O_3$ για την αρχική ογκομέτρηση ( $u_1$ )	
Όγκος διαλύματος $Na_2S_2O_3$ για την τελική ογκομέτρηση ( $u_2$ )	

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ:**

Κατά την ηλεκτρόλυση στη ΘΕΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΗ ΑΝΟΔΟ γίνεται ΟΞΕΙΔΩΣΗ και στην ΑΡΝΗΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΗ ΚΑΘΟΔΟ κάθοδο ΑΝΑΓΩΓΗ. Εδώ, στην άνοδο οξειδώθηκε ο Cu προς  $Cu^{2+}$ , ενώ στην κάθοδο ανάχθηκε  $Cu^{2+}$  προς Cu:

(+) ΑΝΟΔΟΣ:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

(-) ΚΑΘΟΔΟΣ  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:  $\emptyset$  (ΟΥΣΙΑΣΤΙΚΑ ΕΓΙΝΕ ΜΕΤΑΦΟΡΑ Cu ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΟΔΟ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ)

Ο αριθμός μεταφοράς  $t_+$  του  $Cu^{2+}$  ισούται με το κλάσμα του συνολικού φορτίου που μεταφέρει το ιόν αυτό:

$$t_+ = q_+ / q_{ολ} \quad (1)$$

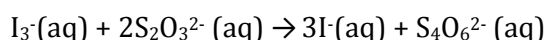
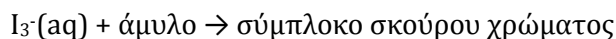
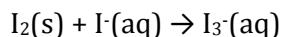
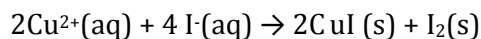
Σύμφωνα με τους νόμους ηλεκτρολύσεως, για να εκφορτισθεί 1 γραμμοϊσοδύναμο (1 gr-eq) Cu (= AB / αρ. μεταφερθέντων ηλεκτρονίων ανά ιόν =  $63,5/2 = 31,75$  g Cu) απαιτείται να διέλθει από τον ηλεκτρολύτη συνολικό φορτίο 1 F. Στο πείραμά μας αποτέθηκαν στην κάθοδο  $m_{Cu}$  g Cu. Άρα το συνολικό μεταφερθέν φορτίο είναι:

$$q_{ολ} = F m_{Cu} / 31,75 \quad (2)$$

Μένει τώρα να υπολογίσουμε τον αριθμητή στην (1). Αυτό είναι πιο πολύπλοκο. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι τελικά η μάζα του  $Cu^{2+}$  μεταβλήθηκε στον χώρο της ανόδου και συγκεκριμένα αυξήθηκε (αφού  $u_2 > u_1$ ). Αυτό οφείλεται σε μια (μεγαλύτερη) αύξηση και σε μια (μικρότερη) μείωση: αύξηση λόγω της εισόδου στον χώρο της ανόδου (από τη διάλυση του Cu της ανόδου) μάζας  $Cu^{2+}$  ίσης με  $m_{Cu}$  (ίσης δηλαδή με τη μάζα του Cu που αποτέθηκε στην κάθοδο) και μείωση λόγω της μάζας του  $Cu^{2+}$  του αρχικού διαλύματος που μεταφέρθηκε από τον χώρο της ανόδου στον χώρο της καθόδου. Επομένως η συνολική μάζα  $M_{Cu^{2+}}$  του  $Cu^{2+}$  που μεταφέρθηκε από την περιοχή της ανόδου στην περιοχή της καθόδου ισούται με **τη μάζα του Cu  $m_{Cu}$  που αποτέθηκε στην κάθοδο ΜΕΙΟΝ τη μάζα  $m_{Cu^{2+}, ΑΝΟΔΟΥ}$  του  $Cu^{2+}$  που παρέμεινε στην περιοχή της ανόδου:**  $M_{Cu^{2+}} = m_{Cu} - m_{Cu^{2+}, ΑΝΟΔΟΥ}$ .

Η μάζα  $m_{\text{Cu}^{2+}, \text{ΑΝΟΔΟΥ}}$  του  $\text{Cu}^{2+}$  που προέρχεται από τη διάλυση του Cu της ανόδου και που παρέμεινε στο διάλυμα της ανόδου από τη διαφορά: μάζα του  $\text{Cu}^{2+}$  που ογκομετρείται μετά την ηλεκτρόλυση στο διάλυμα της ανόδου **μείον** μάζα του  $\text{Cu}^{2+}$  που ογκομετρείται στο αρχικό διάλυμα της ανόδου.

Οι αντιδράσεις που υπεισέρχονται στην ογκομέτρηση του διαλύματος της ανόδου είναι:



Από την παραπάνω στοιχειομετρία προκύπτει ότι  $\text{mol Cu}^{2+} = \text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}$ , καθώς και  $\text{gr-eq Cu}^{2+} = \text{gr-eq S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Εξάλλου εδώ  $1 \text{ gr-eq Cu}^{2+} = 1 \text{ mol Cu}^{2+}$  και  $1 \text{ gr-eq S}_2\text{O}_3^{2-} = 1 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Άρα  $\text{gr-eq Cu}^{2+} = \text{gr-eq S}_2\text{O}_3^{2-}$ .



Στο σημείο αυτό πρέπει να προσέξουμε ότι από τη μάζα  $m_A$  του διαλύματος της ανόδου εμείς πήραμε 10 mL τα οποία ογκομετρήσαμε. Άρα για να πάμε από την διαφορά του  $\text{Cu}^{2+}$  μεταξύ των 10 mL του αρχικού και των 10 mL του τελικού διαλύματος, πρέπει να πολλαπλασιάσουμε το αποτέλεσμα επί τον συντελεστή  $m_A d/10$ , όπου  $d$  η πυκνότητα των διαλυμάτων του  $\text{CuSO}_4$ . Θεωρώντας ότι τα δύο διαλύματα που ογκομετρήσαμε έχουν πυκνότητα 1 g/mL, ο παραπάνω πολλαπλασιαστικός συντελεστής γίνεται  $m_A / 10$  (θεωρούμε δηλαδή ότι τα  $m_A$  g διαλύματος της ανόδου έχουν όγκο  $m_A$  mL). Τέλος, λόγω του ότι η συγκέντρωση  $C$  του διαλύματος του  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  εκφράζεται σε mol/L, πρέπει να πολλαπλασιάσουμε το αποτέλεσμα και επί τον συντελεστή (1/1000).

Η διαφορά των gr-eq του  $\text{Cu}^{2+}$  μεταξύ των 10 mL του αρχικού και των 10 mL του τελικού διαλύματος της ανόδου είναι ίση με τη διαφορά των gr-eq των καταναλωθέντων  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  για την αρχική και την τελική ογκομέτρηση, δηλαδή

$$\text{gr-eq Cu}^{2+} = \text{mol Cu}^{2+} = \text{mol S}_2\text{O}_3^{2-} = C \Delta V = C (u_2 - u_1)(m_A / 10) (1/1000)$$

Πολλαπλασιάζοντας το παραπάνω αποτέλεσμα επί το AB του Cu βρίσκουμε τη μάζα  $m_{\text{Cu}^{2+}, \text{ΑΝΟΔΟΥ}}$ :

$$m_{\text{Cu}^{2+}, \text{ΑΝΟΔΟΥ}} = 63,5 C (u_2 - u_1)(m_A / 10) (1/1000)$$

Έπειτα από τα παραπάνω έχουμε ότι η συνολική μάζα  $M_{\text{Cu}^{2+}}$  του  $\text{Cu}^{2+}$  που μεταφέρθηκε από την περιοχή της ανόδου στην περιοχή της καθόδου είναι:

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = m_{\text{Cu}} - m_{\text{Cu}^{2+}, \text{ΑΝΟΔΟΥ}} = m_{\text{Cu}} - 63,5 C (u_2 - u_1)(m_A / 10) (1/1000)$$

Σύμφωνα με τον 1<sup>ο</sup> Νόμο ηλεκτρολύσεως, η μάζα αυτή αντιστοιχεί στο ζητούμενο φορτίο  $q_+$  (σε αντιστοιχία με τη σχέση (1)):

$$q_+ = q_{\text{ολ}} - 63,5 C (u_2 - u_1)(m_A / 10) (1/1000)(F/31,75) = q_{\text{ολ}} - 2 C (u_2 - u_1)(m_A / 10) (1/1000) F$$

Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε τον ζητούμενο αριθμό μεταφοράς του  $\text{Cu}^{2+}$  :

$$t_+ = q_+ / q_{\text{ολ}} = q_{\text{ολ}} / q_{\text{ολ}} - [2 C (u_2 - u_1)(m_A / 10) (1/1000)F] / q_{\text{ολ}} =$$

$$1 - [C (u_2 - u_1)(m_A / 5) (1/1000) F ]/[ F (m_{Cu} / 31,75)]$$

ΤΕΛΙΚΑ:  $t_+ = 1 - m_A C (u_2 - u_1)/(5 \times 1000 \times 31,75 m_{Cu})$  (3)



Με αντικατάσταση των πειραματικών σας δεδομένων στον τύπο (3), θα υπολογίσετε τον ζητούμενο  $t_+$  και από αυτόν και τον  $t_-$  από τη σχέση  $t_+ + t_- = 1$ .

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Να σημειώσετε στα δικά σας φύλλα παρατηρήσεις, σχόλια και συμπεράσματα.

### ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ



Να απαντήσετε στις ερωτήσεις που δίδονται στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος.

### ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ



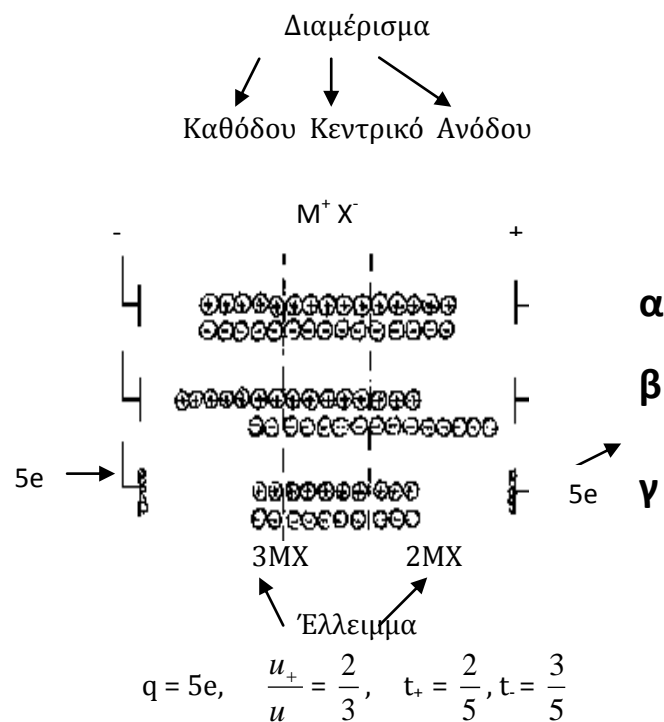
Σύμφωνα με τη θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης, τα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ της ανόδου και της καθόδου κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρόλυσης προσανατολίζουν την (πρώην άτακτη) κίνησή τους παράλληλα με τις δυναμικές γραμμές του πεδίου, και τα μεν κατιόντα οδεύουν προς την κάθοδο, τα δε ανιόντα προς την άνοδο. Μόλις πλησιάσουν

κοντά στα ηλεκτρόδια εκφορτίζονται και τα μεν ανιόντα αποβάλλουν ηλεκτρόνια επί της ανόδου, τα δε κατιόντα παραλαμβάνουν ηλεκτρόνια από την κάθοδο. Η δίοδος του ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της κίνησης είτε των κατιόντων είτε των ανιόντων, συνήθως όμως και των δύο.

Οι μετακινήσεις αυτές των ιόντων έχουν ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη γύρω από τα ηλεκτρόδια και μάλιστα όχι εξίσου και στα δύο. Το φαινόμενο αυτό μελετήθηκε από τον W. Hittorf, ο οποίος το συσχέτισε με την διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης ανιόντων και κατιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.

Με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη συμβαίνει το φαινόμενο της ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ, όπου τα ιόντα αναγκάζονται να κινηθούν προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια και μέσα σε λίγο χρόνο αποκτούν ορισκή ταχύτητα, από την αντιστάθμιση της δύναμης του πεδίου από τη δύναμη της τριβής.

Ως **ευκινησία ιόντων** ορίζεται η ορισκή ταχύτητα σε cm/s, την οποία αποκτούν τα ιόντα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου εντάσεως 1 V/cm, και είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρουν τα εν λόγω ιόντα. Το φαινόμενο παριστάνεται, σε γενικές γραμμές, στο Σχήμα 2, όπου υποτίθεται ότι το διάλυμα που περιέχει τον ηλεκτρολύτη MX με τα ιόντα  $M^+$  και  $X^-$ , υποβάλλεται σε ηλεκτρόλυση μεταξύ των δεξιά και αριστερά ηλεκτροδίων + και -. Ο χώρος τον οποίο κατέχει το διάλυμα υποτίθεται ότι χωρίζεται μέσω δύο νοητών επιφανειών σε τρία διαμερίσματα. Πριν από την έναρξη της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι παντού ίδια (Σχ. 2, α).



**Σχήμα 2.** Το μοντέλο της μετακίνησης των ιόντων για διέλευση συνολικού φορτίου  $q = 5e$ .

Στο Σχήμα 2 υποτίθεται ότι η ευκινησία του κατιόντος ( $u_+$ ) είναι μικρότερη και συγκεκριμένα τα  $2/3$  του ανιόντος,  $u_-$ . Δηλαδή

$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{2}{3} \quad (4)$$

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (Σχ. 2, β), όλα τα ιόντα κινούνται προς το ετερόσημο ηλεκτρόδιο, αλλά όχι με την ίδια ταχύτητα. Σε ένα μικρό χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα κατιόντα έχουν μετακινηθεί έστω κατά δύο «θέσεις» προς τα αριστερά, τα ανιόντα ανάλογα θα πρέπει να μετακινηθούν κατά τρεις «θέσεις» προς τα δεξιά, λόγω της σχέσης (4). Έτσι συσσωρεύονται 5 κατιόντα  $M^+$  στην κάθοδο και 5 ανιόντα  $X^-$  στην άνοδο, τα οποία αποφορτίζονται αμέσως με τη μετακίνηση 5 ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα και αποβάλλονται στα δύο ηλεκτρόδια (Σχ. 2, γ).

Παρατηρούμε έτσι ότι ενώ στο εξωτερικό κύκλωμα κυκλοφορεί φορτίο 5 ηλεκτρονίων, μέσα στο διάλυμα διέρχεται φορτίο 3 μόνο αρνητικών φορτίων κατά τη μία φορά και 2 θετικών φορτίων κατά την αντίθετη φορά. Δηλαδή τα 2/5 του φορτίου μεταφέρονται μέσω των κατιόντων και τα 3/5 μέσω των ανιόντων.

**Αυτό το κλάσμα του συνολικού φορτίου, το οποίο μεταφέρει κάθε ιόν ονομάζεται αριθμός μεταφοράς του,  $t_+$  και  $t_-$  αντίστοιχα.**

Στο παράδειγμά μας έχουμε  $t_+ = 2/5$  και  $t_- = 3/5$ . Γενικά είναι προφανές ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \text{ και } t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad t_+ + t_- = 1 \quad (5)$$

Έτσι ο προσδιορισμός του λόγου των ευκινησιών (4) ανάγεται στον προσδιορισμό του αριθμού μεταφοράς των ιόντων (5). Πάλι όμως στο Σχήμα 2 παρατηρούμε ότι μετά τη διέλευση συνολικού φορτίου 5 e μέσω του κυκλώματος, το διάλυμα πτωχαίνει κατά 3 ζεύγη MX στο μέρος της καθόδου και κατά 2 σε αυτό της ανόδου, ενώ προφανώς η συγκέντρωση στο κεντρικό μέρος δεν αλλοιώνεται. Αυτό υποδεικνύει τι πρέπει να κάνουμε για να προσδιορίσουμε τους αριθμούς μεταφοράς των δύο ιόντων: Δεν έχουμε παρά να προσδιορίσουμε (μέσω αναλυτικής μεθόδου) πόσα γραμμοϊσοδύναμα ηλεκτρολύτη απομακρύνθηκαν από την περιοχή της ανόδου  $\Delta C_+$  προς τα γραμμοϊσοδύναμα ηλεκτρολύτη που μεταφέρθηκαν στην περιοχή της καθόδου  $\Delta C_-$ . Τότε:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{\Delta C_+}{\Delta C_-} \quad (6)$$



*Να προσέξουμε ότι η μεν ευκινησία είναι μια ποσότητα χαρακτηριστική του ιόντος και διατηρείται σε όλους τους ηλεκτρολύτες οι οποίοι περιέχουν το εν λόγω ιόν. Ο αριθμός μεταφορά όμως ενός ιόντος ισχύει για έναν ορισμένο ηλεκτρολύτη, γιατί όπως είδαμε εξαρτάται από τον λόγο των ευκινησιών όλων των ιόντων αυτού.*

## Οι νόμοι ηλεκτρολύσεως του Faraday



Ο Michael Faraday το 1834 πρότεινε τους παρακάτω δύο νόμους:

**1ος ΝΟΜΟΣ:** Για δεδομένη ποσότητα ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου), η μάζα ενός στοιχειακού υλικού που μεταβάλλεται σε ένα ηλεκτρόδιο είναι απευθείας ανάλογη με το ισοδύναμο βάρος του χημικού στοιχείου.

**2ος ΝΟΜΟΣ:** Όταν κατά μια ηλεκτρόλυση διέρχεται η ίδια ποσότητα ρεύματος, η ποσότητα του προϊόντος σε κάθε ηλεκτρόδιο, μετρούμενη σε γραμμοϊσοδύναμα, είναι ίδια ανεξάρτητα από ποιο χημικό στοιχείο υπεισέρχεται στην ηλεκτρόλυση.

$i = q/t \rightarrow q = it \rightarrow q = (\text{gr-eq στοιχείου}) \times N_A \times q_e = (\text{gr-eq στοιχείου}) \times F$ , όπου  $N_A$  η σταθερά Avogadro και  $q_e$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο (το φορτίο ενός ηλεκτρονίου). Το γινόμενο  $N_A \times q_e$  ορίζει μια νέα σταθερά, την **σταθερά του Faraday** ( $F = 96485C$ ).

**Υπολογιστικό παράδειγμα:** Διάρκεια ηλεκτρόλυσης  $\text{CuSO}_4$ : 60 min (3600s), Σταθερό ρεύμα: 100 mA.  $q = it = 100 \times 10^{-3}A \times 3600s = 360C$ . Άρα: αριθμός  $\text{gr-eq Cu} = 360C/1F = 360C/96485C = 3,73 \times 10^{-3}$ , οπότε αριθμός mol Cu  $(3,73 \times 10^{-3})/2 = 1,865 \times 10^{-3}$ . Η αντίστοιχη μάζα του αποτεθέντος Cu είναι μάζα  $1,865 \times 10^{-3} \text{ mol Cu} \times 65,3 \text{ g/mol} = 0,122 \text{ g}$ .



**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ:** Η άσκηση αυτή βασίζεται στο βιβλίο *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία* (βλ. Βιβλιογραφία). (Η μεταγραφή στη δημοτική έγινε από τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ευαγγελία Τσιόλη και τον Γ. Τσαπαρλή.) Τα τμήματα «Επεξεργασία αποτελεσμάτων» και «Οι νόμοι ηλεκτρολύσεως του Faraday» συντάχθηκαν από τον Γ. Τσαπαρλή. Η παρούσα δομή διαμορφώθηκε από τον Γ. Τσαπαρλή.

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος, *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία*, Β' Έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1987-88: Άσκηση 7δ, σσ. 320-333.

Επίσης μπορείτε να κάνετε αναζήτηση στο Google: **transport numbers**



## ΠΕΙΡΑΜΑ ΗΧ2 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Τι ονομάζεται ευκίνησια ιόντος,  $u$ , και τι αριθμός μεταφοράς ιόντος,  $t$  ;
2. Να σχεδιάσεις πώς θα μετακινηθούν τα κατιόντα και τα ανιόντα στα διαμερίσματα ανόδου, καθόδου και κεντρικό, κατά την ηλεκτρόλυση του ηλεκτρολύτη ΜΧ, για τον οποίο ισχύει  $u_+ / u_- = 3 / 4$ . Τι κλάσμα του ηλεκτρικού ρεύματος μεταφέρεται από τα κατιόντα και τι από τα ανιόντα ;
3. Πού βασίζεται η μέθοδος για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη ;
4. Τι πρέπει να κάνουμε τελικά για να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη ;
- 5.\* Μετά την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος επί 40 min, απετέθησαν σε ένα κουλόμμετρο 8,95 mg αργύρου. Να υπολογιστεί το μέσο ρεύμα  $I$ . Αν η μέτρηση της μάζας είναι ακριβής κατά 0,01 mg, ενώ του χρόνου κατά 0,1 s, ποια είναι η ακρίβεια της μετρήσεως του  $I$  ;
- 6.\* Ένα διάλυμα LiCl ηλεκτρολύθηκε σε μια συσκευή Hittorf. Κατά την διέλευση ποσότητας ηλεκτρισμού ίσης με 0,05000F, η μάζα του LiCl στο διαμέρισμα της ανόδου ελαττώθηκε κατά 0,6720 g. Να υπολογίσετε τον αριθμό μεταφοράς  $t_+$  του ιόντος  $Li^+$ .
7. Πώς από τους νόμους ηλεκτρολύσεως του Faraday προκύπτει ότι προκειμένου να εκφορτιστεί 1 gr-εg οποιουδήποτε ιόντος απαιτείται να διέλθει από τον ηλεκτρολύτη ηλεκτρικό φορτίο ίσο με τη σταθερά Faraday; ( $F = 96485 C$ )