

ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΙΟΝΤΩΝ

Θέμα ασκήσεως:

Προσδιορισμός αριθμού μεταφοράς ιόντων με την μέθοδο Hittorf.

Θεωρία

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα, ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από αυτό λόγω της μεταφοράς των ιόντων προς τα ηλεκτρόδια όπου λαμβάνει χώρα ηλεκτρόλυση. Στην ένταση του ρεύματος συμβάλλουν όλα τα ιόντα του διαλύματος, θετικά και αρνητικά, μεταφέροντας, ένα ποσοστό φορτίου. Το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρεται από ένα είδος ιόντων I_i προς το συνολικώς διερχόμενο ρεύμα I ονομάζεται **αριθμός μεταφοράς t_i** του ιόντος, δηλ.:

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad (1)$$

όπου

$$I = \sum_i I_i \quad (2)$$

Δεδομένου ότι η ένταση είναι ο λόγος του μεταφερόμενου φορτίου Q προς τον χρόνο t , ($I = Q/t$), ο αριθμός μεταφοράς ενός ιόντος i , t_i , δίνεται από την σχέση:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} \quad (3)$$

όπου Q το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται και είναι:

$$Q = \sum_i Q_i \quad (4)$$

Το ηλεκτρικό φορτίο Q_i που μεταφέρεται από ένα ιόν i σε συγκεκριμένο όγκο ηλεκτρολύτη είναι ανάλογο του αριθμού των ιόντων στον όγκο αυτό δηλ. της συγκεντρώσεως c_i (γραμμοίοντα ή mole ανά λίτρο), του φορτίου z_i που μεταφέρεται και της ευκινησίας του ιόντος u_i δηλ. της ταχύτητας προς το πεδίο, ($u = v/E$). Συνεπώς,

$$Q_i = k c_i |z_i| u_i \quad (5)$$

όπου η σταθερά αναλογίας k είναι ίδια για όλα τα ιόντα. Συνεπώς εξ ορισμού προκύπτει ότι μεταξύ των αριθμών μεταφοράς των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη σε διάλυμα, έχουμε:

$$\sum_i t_i = 1 \quad (6)$$

Βάσει των σχέσεων (3), (4) και (5) ο αριθμός μεταφοράς ενός ιόντος είναι:

$$t_i = \frac{c_i |z_i| u_i}{\sum_j c_j |z_j| u_j} \quad (7)$$

Σε ένα απλό ηλεκτρολύτη M^+A^- οι ποσότητες $c_+|z_+|$ και $c_-|z_-|$ αποτελούν τις ισοδύναμες συγκεντρώσεις των ιόντων και είναι ίδιες, δηλ.:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{και} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (8)$$

όπου

$$t_+ + t_- = 1 \quad (9)$$

Λόγω των αλληλεπιδράσεων των ιόντων στο διάλυμα οι ιοντικές ευκινησίες, και συνεπώς οι αριθμοί μεταφοράς εξαρτώνται από την συγκέντρωση. Επίσης ο αριθμός μεταφοράς επηρεάζεται από τον βαθμό ενυδάτωσης των ιόντων. Όσο μικρότερο είναι το ιόν, τόσο ισχυρότερο είναι το πεδίο γύρω του και το ιόν συγκρατεί περισσότερα μόρια νερού π.χ. ο αριθμός των μορίων νερού που συγκρατούν τα αλκάλια κατά σειρά αυξανόμενης ακτίνας είναι: $Li \sim 6$, $Na \sim 4$, $K \sim 2$, $Rb \sim 1$. Με τον τρόπο αυτό τα μικρότερα ιόντα αποκτούν μεγαλύτερο όγκο και συνεπώς εμφανίζουν μικρότερο αριθμό μεταφοράς. Δηλ. ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων Li , Na , K για την ίδια συγκέντρωση, αυξάνει όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του μη

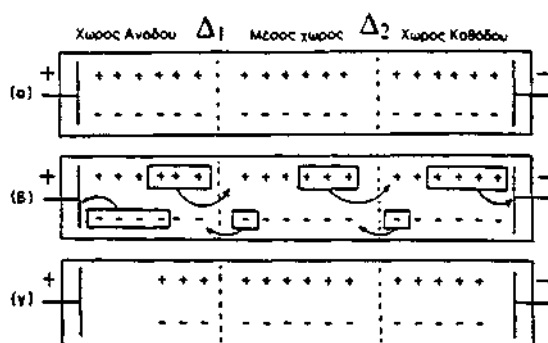
ενυδατωμένου ιόντος.

Μέθοδος Hittorf

Ο προσδιορισμός του αριθμού μεταφοράς ιόντος βασίζεται στις διαφορετικές μεταβολές της συγκεντρώσεως ενός ηλεκτρολύτη στους χώρους γύρω από τα ηλεκτρόδια κατά την ηλεκτρόλυση και είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής ευκινησίας που εμφανίζουν τα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

Το 1853, ο Hittorf επινόησε μέθοδο προσδιορισμού της συνεισφοράς των ιόντων στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων λόγω μεταφοράς των ιόντων προς αυτά δια μέσου του διαλύματος και λόγω αντιδράσεων σ' αυτά.

Ας θεωρήσουμε ότι διάλυμα ηλεκτρολύτη MA ($MA = M^+ + A^-$) βρίσκεται σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο που χωρίζεται σε τρεις περιοχές με τα διαφράγματα Δ_1 και Δ_2 , στον χώρο ανόδου, στον κεντρικό χώρο και το χώρο καθόδου. Πριν αρχίσει η ηλεκτρόλυση οι συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη MA και στους τρεις χώρους είναι ίδιες (Σχήμα 1α). Στο σχήμα αυτό κάθε σημείο (+), (-) παριστάνει ένα γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) κατιόντος ή ανιόντος αντίστοιχα. Αν στο στοιχείο αυτό **τα ηλεκτρόδια είναι αδρανή** (π.χ. ηλεκτρόδια Pt) και από το διάλυμα περάσει ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου, τότε τα κατιόντα οδεύουν προς την κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο, σε ποσά χημικώς ισοδύναμα μεταξύ τους, όπως ορίζουν οι νόμοι του Faraday.



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση των μεταβολών των γραμμοϊσοδυνάμων κατιόντων και ανιόντων κατά την ηλεκτρόλυση

Αν η ευκινησία του κατιόντος είναι τριπλάσια αυτής του ανιόντος ($u_+ = 3u_-$) και από το στοιχείο περάσει ηλεκτρικό φορτίο ίσο με $4F$, τότε στην άνοδο εκφορτίζονται $4g-eq$ ανιόντων και στην κάθοδο $4g-eq$ κατιόντων, ενώ από κάθε τομή παράλληλη προς τα ηλεκτρόδια διέρχονται $4F$, όπου τα $3F$ μεταφέρονται από τα κατιόντα και το $1F$ από τα ανιόντα αντίθετα (Σχήμα 1β). Η τελική κατάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 1γ. Αν η μεταβολή των γραμμοϊσοδυνάμων του κατιόντος στην άνοδο είναι $(\Delta n_+)_{\alpha}$ και των ανιόντων στην κάθοδο $(\Delta n_-)_{\kappa}$, ο λόγος των μεταβολών της συγκεντρώσεως ισούται με τον λόγο των ευκινησιών:

$$(\Delta n_+)_{\alpha} / (\Delta n_-)_{\kappa} = u_+ / u_- = 3$$

Αν από το διάλυμα περάσει ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου Q , τότε τα κατιόντα, σύμφωνα με τον ορισμό του αριθμού μεταφοράς, μεταφέρουν φορτίο Qt_+ και τα ανιόντα Qt_- , δηλ. τα γραμμοϊσοδύναμα των κατιόντων που οδεύουν από τον χώρο ανόδου στον κεντρικό χώρο και από αυτόν προς το χώρο της καθόδου είναι Qt_+/F και των ανιόντων που οδεύουν από την κάθοδο προς την άνοδο είναι αντίστοιχα Qt_-/F . Στην κάθοδο αποφορτίζονται Q/F γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων και στην άνοδο Q/F γραμμοϊσοδύναμα ανιόντων. Αρα η μεταβολή των g-eq των κατιόντων στην κάθοδο $(\Delta n_+)_{\kappa}$ είναι:

$$(\Delta n_+)_{\kappa} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Q(1-t_+)}{F} = -\frac{Qt_-}{F} \quad (10)$$

και η μεταβολή των g-eq των ανιόντων στην άνοδο $(\Delta n_-)_\alpha$ είναι:

$$(\Delta n_-)_\alpha = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_-}{F} = -\frac{Q(1-t_-)}{F} = -\frac{Qt_+}{F} \quad (11)$$

Συνεπώς, έχουμε μείωση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη MA στην κάθοδο κατά Qt_-/F g-eq και στην άνοδο κατά Qt_+/F g-eq. Οι μεταβολές που πραγματοποιούνται στην περιοχή της ανόδου και της καθόδου κατά την ηλεκτρόλυση του ηλεκτρολύτη MA, όταν διέρχεται 1 ισοδύναμο φορτίου (96485.33 C) παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1.

Στην περίπτωση που **τα ηλεκτρόδια είναι της ίδιας φύσης με τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη**, π.χ. ηλεκτρόδια Cu σε διάλυμα CuSO_4 , (Πίνακας 2) τότε έχουμε χημικές μεταβολές στην περιοχή των ηλεκτροδίων που πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό της μεταβολής των συγκεντρώσεων. Κατά την διέλευση φορτίου Q έχουμε αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στο χώρο της ανόδου λόγω διαλύσεως της ανόδου του στοιχείου, οπότε Q/F g-eq κατιόντων εισέρχονται στο χώρο της ανόδου, ενώ απομακρύνονται Qt_+/F g-eq κατιόντων, δηλ. έχουμε συνολικά αύξηση της συγκεντρώσεως σε g-eq κατά:

$$(\Delta n_+)_{\alpha} = \frac{Q}{F} - \frac{Qt_+}{F} = \frac{Qt_-}{F} \quad (12)$$

Αντιθέτως στον χώρο της καθόδου έχουμε απομάκρυνση από το διάλυμα Q/F g-eq λόγω απόθεσης Ag^+ στο ηλεκτρόδιο Ag και είσοδο Qt_+/F g-eq λόγω μεταφοράς δηλ. έχουμε συνολικά μείωση κατά:

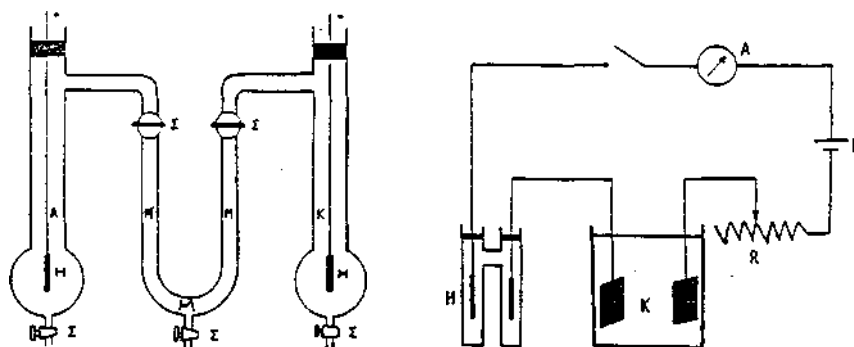
$$(\Delta n_-)_{\kappa} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Qt_-}{F} \quad (13)$$

Πίνακας 1. Μεταβολή συγκεντρώσεως στους χώρους των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση ηλεκτρολύτη MA με ηλεκτρόδια Pt μετά την διέλευση 96485.33 C από την συσκευή Hittorf.

Χώρος ανόδου	Μέσος χώρος	Χώρος καθόδου
Απόθεση 1 g-eq ανιόντος A^-	Είσοδος t_- g-eq ανιόντος $A^- \leftarrow$	Απόθεση 1 g-eq κατιόντος M^+
Είσοδος t_- g-eq ανιόντος $A^- \leftarrow$	\leftarrow Απομάκρυνση t_- g-eq ανιόντος A^-	\leftarrow Απομάκρυνση t_- g-eq ανιόντος A^-
Απομάκρυνση t_+ g-eq κατιόντος $M^+ \rightarrow$	\rightarrow Είσοδος t_+ g-eq κατιόντος M^+	
	Απομάκρυνση t_+ g-eq κατιόντος $M^+ \rightarrow$	\rightarrow Είσοδος t_+ g-eq κατιόντος M^+
<u>Τελικό αποτέλεσμα</u> Απώλεια $1-t_- = t_+$ g-eq ανιόντος A^- Απώλεια t_+ g-eq κατιόντος M^+	<u>Τελικό αποτέλεσμα</u> Καμμία μεταβολή στις συγκεντρώσεις	<u>Τελικό αποτέλεσμα</u> Απώλεια $1-t_+ = t_-$ g-eq κατιόντος M^+ Απώλεια t_- g-eq κατιόντος A^-
<u>Συνολικά:</u> Απώλεια t_+ g-eq ηλεκτρολύτη MA		<u>Συνολικά:</u> Απώλεια t_- g-eq ηλεκτρολύτη MA

Αν σε σειρά με το ηλεκτρολυτικό στοιχείο συνδέσαμε ένα κουλόμετρο σύμφωνα με τους νόμους του Faraday, θ' αποτεθεί στην κάθοδο του κουλομέτρου ο ίδιος αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων Cu^{2+} μ' αυτόν των γραμμοϊσοδυνάμων του κατιόντος M^+ , που αποτίθενται στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού στοιχείου.

Επομένως, αν κατασκευασθεί μια ηλεκτρολυτική κυψέλη στην οποία να αποφεύγεται η διάχυση μεταξύ ανόδου και καθόδου, τότε οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη γύρω από τα ηλεκτρόδια είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς. Μια τέτοια ηλεκτρολυτική κυψέλη είναι η συσκευή Hittorf (σχήμα 2) που αποτελείται από τρεις χώρους (χώρο ανόδου Α, μέσο χώρο Μ, χώρο καθόδου Κ) και τοποθετείται σε σειρά με το κουλόμετρο Κ για την μέτρηση του φορτίου που διέρχεται κατά την ηλεκτρόλυση. Και τα δύο συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος D μέσω ρυθμιστικής αντιστάσεως R και μιλλιαμπερομέτρου Α για την ρύθμιση της πυκνότητας του ρεύματος σε συγκεκριμένη τιμή. Το διάλυμα ηλεκτρολύεται για χρονικό διάστημα αρκετό, ώστε να έχουμε εμφανή μεταβολή των συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Από την μεταβολή των συγκεντρώσεων στους δύο χώρους και την αύξηση του βάρους της καθόδου του κουλομέτρου, υπολογίζονται οι αριθμοί μεταφοράς.



Σχήμα 2. α) Συσκευή Hittorf, β) Ηλεκτρικό κύκλωμα για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς.

Πείραμα

Στην άσκηση αυτή προσδιορίζεται ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων Cu^{2+} σε διάλυμα CuSO_4 0.1 M με την μέθοδο Hittorf.

Τα ηλεκτρόδια χαλκού (άνοδος και κάθοδος) του κουλομέτρου πλένονται σχολαστικά με απεσταγμένο νερό, στεγνώνονται, ζυγίζονται μέχρι σταθερού βάρους και συνδέονται στο κουλόμετρο. Το κουλόμετρο γεμίζεται με κεκορεσμένο διάλυμα CuSO_4 ώστε η επιφάνειά του να καλύπτει το μεγαλύτερο τμήμα των ηλεκτροδίων αλλά να απέχει από τα σημεία συνδέσεως με το κύκλωμα, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες από τον αποτιθέμενο Cu.

Η συσκευή Hittorf πλένεται, συναρμολογείται στο κύκλωμα, γεμίζεται με διάλυμα CuSO_4 N/10. Απομακρύνονται οι φυσαλίδες που τυχόν έχουν σχηματισθεί και διακόπτουν την συνέχεια του διαλύματος ιδιαίτερα στις στενώσεις των σωλήνων και παρεμποδίζουν την δίοδο του ρεύματος. Τοποθετούνται ηλεκτρόδια Cu στην συσκευή. Η στάθμη του διαλύματος στους δύο σωλήνες που αποτελούν τους χώρους ανόδου και καθόδου της συσκευής Hittorf (βλ. σχήμα 2) πρέπει να είναι υψηλότερη από τα δύο σωληνάκια επικοινωνίας με τον μέσο χώρο, ώστε να μη διακόπτεται η συνέχεια του διαλύματος. Κλείνεται το κύκλωμα αφού προηγουμένως ελεγχθεί η συνδεσμολογία και σημειώνεται ακριβώς ο χρόνος ενάρξεως του πειράματος. Η διάρκεια του

πειράματος πρέπει να είναι ~2 ώρες και η ένταση 0.01 έως 0.02 A. Κατά την διάρκεια του πειράματος η ένταση του ρεύματος διατηρείται σταθερή με την βοήθεια ρυθμιστικής αντιστάσεως.

Στη συνέχεια και όσο διαρκεί η ηλεκτρόλυση α) πλένεται καλά και στεγνώνονται στο φούρνο δύο κωνικές φιάλες και ακολούθως ζυγίζεται η μία από αυτές β) τιτλοδοτείται το αρχικό διάλυμα όπως περιγράφεται παρακάτω ανάλογα με την περίπτωση που μελετάται. Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης η συσκευή πρέπει να παραμένει σε ηρεμία.

Στο τέλος του πειράματος διακόπτεται πρώτα η επικοινωνία του διαλύματος μεταξύ των τριών διαμερισμάτων της συσκευής Hittorf με τους σφικτήρες (για την αποφυγή διάχυσης των ιόντων) και ακολούθως διακόπτεται το κύκλωμα. Την στιγμή ακριβώς της διακοπής του πειράματος (τοποθέτηση σφικτήρων) σημειώνεται ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης και η τιμή της εντάσεως του ρεύματος για τον υπολογισμό του βάρους του αποτεθέντος Cu.

Όλο το διάλυμα της ανόδου λαμβάνεται στην προζυγισμένη φιάλη, ζυγίζεται και τιτλοδοτείται όπως περιγράφεται παρακάτω. Στην δεύτερη κωνική φιάλη λαμβάνεται το διάλυμα του μέσου χώρου και τιτλοδοτείται. Τέλος, τα ηλεκτρόδια του κουλομέτρου πλένονται με απεσταγμένο νερό, στεγνώνονται και ζυγίζονται.

Τιτλοδότησις διαλύματος CuSO₄, M/10. Σε 10 cm³ διαλύματος CuSO₄ προστίθενται 5 cm³ διαλύματος KI 50%, 50 cm³ απεσταγμένο νερό και 1 cm³ διαλύματος αμύλου 1%. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με Na₂S₂O₃ M/10.

Οι παραπάνω τιτλοδοτήσεις γίνονται κατά τον ίδιο τρόπο στο αρχικό διάλυμα, στο διάλυμα της ανόδου και σ' αυτό του μέσου χώρου, επαναλαμβάνονται δε δύο φορές ανάλογα με το εύρος του σφάλματος των τιτλοδοτήσεων. Η τιτλοδότηση του μέσου χώρου πρέπει να είναι ίδια μ' αυτήν του αρχικού διαλύματος. Αν διαφέρει πέρα από τα όρια του σφάλματος, είτε η ένταση του ρεύματος ήταν μεγάλη είτε η διάρκεια του πειράματος ήταν μεγάλη και αυτό σημαίνει ότι η τιμή του αριθμού μεταφοράς δεν θα είναι ακριβής.

Πίνακας 2. Μεταβολή συγκεντρώσεως στους χώρους των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση CuSO₄ με ηλεκτρόδια Cu μετά την διέλευση 96485.33 C από την συσκευή Hittorf.

Χώρος ανόδου	Μέσος χώρος	Χώρος καθόδου
Διάλυση 1 g-εγ ανιόντος Cu ⁺² Είσοδος t_- g-εγ ανιόντος SO ₄ ⁻² ← Απομάκρυνση t_+ g-εγ κατιόντος Cu ⁺² →	Είσοδος t_- g-εγ ανιόντος SO ₄ ⁻² ← ← Απομάκρυνση t_- g-εγ ανιόντος SO ₄ ⁻² → Είσοδος t_+ g-εγ κατιόντος Cu ⁺² Απομάκρυνση t_+ g-εγ κατιόντος Cu ⁺² →	Απόθεση 1 g-εγ κατιόντος Cu ⁺² ← Απομάκρυνση t_- g-εγ ανιόντος SO ₄ ⁻² → Είσοδος t_+ g-εγ κατιόντος Cu ⁺²
<u>Τελικό αποτέλεσμα</u> Προσθήκη t_- g-εγ ανιόντος SO ₄ ⁻² Προσθήκη $1-t_+$ = t_- g-εγ κατιόντος Cu ⁺² <u>Συνολικά:</u> Προσθήκη t_- g-εγ ηλεκτρολύτη CuSO ₄ (Αύξηση συγκεντρώσεως διαλύματος)	<u>Τελικό αποτέλεσμα</u> Καμμία μεταβολή στις συγκεντρώσεις	<u>Τελικό αποτέλεσμα</u> Απώλεια $1-t_+$ = t_- g-εγ κατιόντος Cu ⁺² Απώλεια t_- g-εγ κατιόντος SO ₄ ⁻² <u>Συνολικά:</u> Απώλεια t_- g-εγ ηλεκτρολύτη CuSO ₄ (Μείωση συγκεντρώσεως διαλύματος)

Αποτελέσματα -Υπολογισμοί

Οι μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος καταχωρούνται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1. Ένταση ρεύματος $I = \dots\dots\dots$ A. Χρόνος $t = \dots\dots\dots$ s
Ηλεκτρόδια συσκευής Hittorf:

Μεταβολή βάρους καθόδου κουλομέτρου:	$\beta_{\text{Cu}}(\text{καθ}) =$
Μεταβολή βάρους ανόδου κουλομέτρου:	$\beta_{\text{Cu}}(\text{αν}) =$
Μέσος όρος:	$\beta_{\text{Cu}} =$
Όγκος διαλύματος ανόδου:	V (ανόδου):
V_1 (ανόδου πριν) τιτλοδότηση α': τιτλοδότηση β':	V_1 (ανόδου πριν):
V_2 (ανόδου μετά) τιτλοδότηση α': τιτλοδότηση β':	V_2 (ανόδου μετά):
V_3 (μέσου χώρου) τιτλοδότηση α': τιτλοδότηση β':	V_3 (μέσου χώρου):

Όπου:

V_1, V_2, V_3 : ο όγκος (μέσος όρος) (σε mL) του τιτλοδοτούντος αντιδραστηρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) κατά την τιτλοδότηση αντίστοιχα του αρχικού διαλύματος (πριν την ηλεκτρόλυση), του διαλύματος της ανόδου μετά την ηλεκτρόλυση και του διαλύματος του μέσου χώρου μετά την ηλεκτρόλυση.

$\beta_{\text{Cu}}(\text{καθ}), \beta_{\text{Cu}}(\text{αν}), \beta_{\text{Cu}}$: μεταβολή βάρους Cu (σε g) της καθόδου, της ανόδου, και μέσος όρος αυτών.

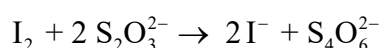
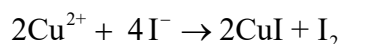
Υπολογισμοί αριθμών μεταφοράς των ιόντων Cu^{2+}

Κατά την διέλευση φορτίου Q μέσα από την συσκευή Hittorf, εις την άνοδο θα διαλύονται $\frac{Q}{F}$ g-ε_q Cu σύμφωνα με την ημιαντίδραση $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$.

Ταυτόχρονα θα απομακρύνονται συνολικά από τον χώρο της ανόδου $\frac{Q t_+}{F}$ g-ε_q χαλκού, όπου t_+ ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων Cu^{2+} . Τελικώς η διαφορά γραμμοϊόντων πρίν και μετά την ηλεκτρόλυση σε συνολικό όγκο V διαλύματος ανόδου θα είναι:

$$(\Delta n_+)_a = \frac{Q}{F} - \frac{Q t_+}{F} = \frac{Q(1-t_+)}{F} \quad \text{και συνεπώς:} \quad t_+ = 1 - \frac{F(\Delta n_+)_a}{Q} \quad (14)$$

Το $(\Delta n_+)_a$ υπολογίζεται από την τιτλοδότηση του διαλύματος της ανόδου πρίν και μετά την ηλεκτρόλυση. Οι αντιδράσεις τιτλοδοτήσεως που λαμβάνουν χώρα είναι:



δηλαδή καταναλώνεται 1 g-ε_q $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ανά g-ε_q Cu^{2+} . Έτσι θα είναι:

$$(\Delta n_+) _a = |z| \frac{C(V_2 - V_1)}{1000} \frac{V}{10} = 2 \frac{V(V_2 - V_1)C}{10^4} \text{ g-eq} \quad (15)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (σε M) ενώ διαιρείται με 1000 για να εκφραστούν οι όγκοι σε mL. V_1 και V_2 είναι οι όγκοι αυτού για τιτλοδότηση 10 mL διαλύματος ανόδου πρίν και μετά την ηλεκτρόλυση αντίστοιχα και ο παράγων $V(\text{mL})/10(\text{mL})$ τίθεται για να γίνει αναγωγή σε συνολικό όγκο V της ανόδου και είναι αδιάστατος. Ο όγκος V της ανόδου υπολογίζεται από το βάρος β του διαλύματος της ανόδου θεωρώντας την πυκνότητα του πρακτικώς ίση με 1 g/cm^3 .

Τώρα το φορτίο Q υπολογίζεται με δύο τρόπους:

$$(\alpha) \text{ από τον νόμο του Faraday ως } Q = \frac{\beta_{\text{Cu}}}{(\text{AB})_{\text{Cu}}} |z| F = \frac{|z| \beta_{\text{Cu}} F}{(\text{AB})_{\text{Cu}}} = \frac{2\beta_{\text{Cu}} F}{(\text{AB})_{\text{Cu}}}, \quad (16)$$

όπου β_{Cu} η μεταβολή βάρους των ηλεκτροδίων Cu του κουλομέτρου, και

$$(\beta) \text{ από την τιμή του ρεύματος } i \text{ ως: } Q = i \cdot t \quad (17)$$

Τελικά εφαρμόζοντας τις (15) και (16) ή (17) στην (14) ο αριθμός μεταφοράς υπολογίζεται με δύο τρόπους από τις σχέσεις:

$$(\alpha) \quad t_+ = 1 - \frac{(\text{AB})_{\text{Cu}} V(V_2 - V_1)C}{10^4 \beta_{\text{Cu}}} \quad \text{και}$$

$$(\beta) \quad t_+ = 1 - \frac{2F}{i \cdot t} \frac{V(V_2 - V_1)C}{10^4}$$

(Σημείωση: στις σχέσεις αυτές επειδή ο όρος $V/10$ είναι αδιάστατος όπως είδαμε παραπάνω το V δεν έχει μονάδες και ο αριθμός μεταφοράς προκύπτει αδιαστατος)

Συγκρίνονται οι δύο τιμές των αριθμών μεταφοράς που υπολογίζονται με τις δύο μεθόδους και σχολιάζονται. Συγκρίνονται οι όγκοι V_1 και V_2 και αιτιολογείται η διαφορά των τιμών βάσει της θεωρίας. Επίσης συγκρίνονται οι όγκοι V_1 και V_3 και σχολιάζονται.