

ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΙΟΝΤΩΝ

Μεταφορά ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα αφενός λαμβάνει χώρα ηλεκτρόλυση αφετέρου μεταφορά ιόντων μέσα στο διάλυμα προς τα ηλεκτρόδια. Τα φαινόμενα είναι εντελώς διαφορετικά συνδέονται όμως στο βαθμό που ο χώρος των ηλεκτροδίων δρα ως αφετηρία των βαθμίδων μεταβολής συγκεντρώσεως ($\partial c / \partial x$) και δυναμικού ($\partial \psi / \partial x$) (κεφ. "Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών").

'Οπως αναφέρθηκε, στην αγωγιμότητα του διαλύματος συμβάλλουν όλα τα ιόντα του διαλύματος, θετικά και αρνητικά, μεταφέροντας ένα ποσοστό φορτίου και συνεπώς ρεύματος.

Το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρεται από ένα είδος ιόντων στο διάλυμα ως προς το συνολικό διερχόμενο ρεύμα ονομάζεται αριθμός μεταφοράς του ιόντος. Σύμφωνα με τις εξισώσεις (48) και (50) έχομε,

$$t_j = \frac{c_j \lambda_j}{\kappa} = \frac{c_j \lambda_j}{\sum_i c_i \lambda_i} \quad (1)$$

Είναι προφανές ότι ο αριθμός μεταφοράς ενός ιόντος δεν είναι μόνον μία ιδιότητα του ιόντος, αλλά εξαρτάται από τα είδη των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και φυσικά τις συγκεντρώσεις τους.

'Εστω ισχυρός ηλεκτρολύτης του τύπου $A_v^+ B_v^-$ που διέσταται κατά την

$$A_{v+} B_{v-} = v_+ A^{z+} + v_- B^{z-} \quad (2)$$

συγκεντρώσεως c moles/cm³ (c_+ , c_- συγκέντρωση κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα) και μέστης ταχύτητας \bar{u} που καθορίζεται από την εξισορρόπηση της δυνάμεως επιταχύνσεως λόγω της εφαρμογής του πεδίου και των δυνάμεων επιβραδύνσεως λόγω της χαλαρωτικής και ηλεκτροφορητικής επιδράσεως.

Το ρεύμα που μεταφέρεται από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη ισοδυναμεί με την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου, η δε ροή (πυκνότητα ρεύματος) στην οποία συγεισφέρουν κατιόντα και ανιόντα δίνεται από την σχέση,

$$J = F \dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_+ + F \dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_- \quad (3)$$

σύμφωνα με την εξίσωση (46) της σελ. 152.

Επομένως το κλάσμα της πυκνότητας ροής που πραγματοποιείται από τα κατιόντα και ανιόντα προς την συνολική ροή δίνεται αντίστοιχα από τις σχέσεις

$$t_+ = \frac{\dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_+ F}{F (\dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_+ + \dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_-)} \quad (4\alpha)$$

και

$$t_- = \frac{\dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_- F}{F (\dot{c}_+ v_+ \bar{u}_+ z_- + \dot{c}_- v_- \bar{u}_- z_+)} \quad (4\beta)$$

Ως γνωστόν $u = uE$, οπότε οι εξισώσεις (4α), (4β) γράφονται,

$$t_+ = \frac{v_+ \dot{c}_+ u_+ z_+}{v_+ \dot{c}_+ u_+ z_+ + v_- \dot{c}_- u_- z_-} \quad (5\alpha)$$

$$t_- = \frac{v_- \dot{c}_- u_- z_-}{v_+ \dot{c}_+ u_+ z_- + v_- \dot{c}_- u_- z_+} \quad (5\beta)$$

Δεδομένου ότι το διάλυμα είναι ηλεκτρικώς ουδέτερο έχομε,

$$|v_+ z_+| = |v_- z_-| \quad (6)$$

Επομένως από τις (5α), (5β) προκύπτει ότι,

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (7\alpha)$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (7\beta)$$

Στην περίπτωση ασθενούς ηλεκτρολύτη βαθμού ιονισμού α, έχομε,

$$J = a \dot{c} F (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (8)$$

σύμφωνα με την εξίσωση (55) της σελ. 153 και συνεπώς έχομε,

$$t_+ = \frac{a v_+ z_+ \dot{c} u_+}{a \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)} \quad (9\alpha)$$

$$t_- = \frac{av_- z_- \dot{c}u_-}{a\dot{c}(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)} \quad (9\beta)$$

από τις οποίες ομοίως καταλήγομε στις εξισώσεις (7α), (7β).

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (50) της σελ. 153,

$$\lambda_+^0 = u_+^0 z_+ F \quad \text{και} \quad \lambda_-^0 = u_-^0 z_- F$$

οι εξισώσεις (7α), (7β) γράφονται,

$$t_+ = \frac{\lambda_+^0 / z_+ F}{\lambda_+^0 / z_+ F + \lambda_-^0 / z_- F} \quad (10\alpha)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-^0 / z_- F}{\lambda_+^0 / z_+ F + \lambda_-^0 / z_- F} \quad (10\beta)$$

Από την συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας (6) έχομε,

$$t_+^0 = \frac{v_+ \lambda_+^0}{\Lambda^0} \quad (11\alpha)$$

$$t_-^0 = \frac{v_- \lambda_-^0}{\Lambda^0} \quad (11\beta)$$

Οι εξισώσεις (11α), (11β) επιτρέπουν τον προσδιορισμό των ιοντικών αγωγιμοτήτων από μετρήσεις των αριθμών μεταφοράς σε διάφορες συγκεντρώσεις και προεκβολή προς την μηδενική συγκέντρωση παρέχει τις τιμές t_+^0 , t_-^0 . Οι εξισώσεις (11α), (11β) ισχύουν για ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες σε άπειρη αραίωση.

Είναι προφανές από τις προηγούμενες εξισώσεις π.χ. (7α), (7β) ότι,

$$t_+ + t_- = 1 \quad (12)$$

Αν στη θέση της ροής του ηλεκτρικού ρεύματος θέσουμε το ηλεκτρικό φορτίο Q (από τη σχέση $Q = Jt/A$), που μεταφέρεται από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη για δεδομένο χρόνο t , θα έχουμε ότι:

$$t_+ = \frac{Q t_+}{Q_{\text{ol}}} \quad \text{και} \quad t_- = \frac{Q t_-}{Q_{\text{ol}}} \quad (13)$$

με

$$Qt_+ + Qt_- = Q_{\text{ol}} \quad (14)$$

όπου Qt_+ , Qt_- το φορτίο που μεταφέρεται από τα κατιόντα και ανιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος αντίστοιχα και Q_{ol} το συνολικά μεταφερόμενο ηλεκτρικό φορτίο.

Το φορτίο αυτό Q_i , που μεταφέρεται από το ίόν "i", είναι ανάλογο προς τη συγκέντρωση c_i και της ευκινησίας του, u_i , στο διάλυμα, δηλ.:

$$Q_i = K c_i u_i \quad (15)$$

$$Q_{\text{ol}} = K (c_+ u_+ + c_- u_-) \quad (16)$$

Στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχουν περισσότερα από δύο ιόντα, είτε γιατί ο ηλεκτρολύτης διίσταται σε περισσότερα από δύο διαφορετικά ιόντα (π.χ. K_2HPO_4), είτε γιατί το διάλυμα είναι μίγμα διαφόρων ηλεκτρολυτών (π.χ. $KCl + NaBr$), το ολικό ηλεκτρικό φορτίο Q_{ol} που μεταφέρεται κατά την ηλεκτρόλυση, κατανέμεται σε όλα τα υπάρχοντα ιόντα, ανάλογα με τη συγκέντρωση και την ευκινησία καθενός χωριστά (εξίσωση (1)).

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι, αφού ο αριθμός μεταφοράς ιόντος είναι ανάλογος της συγκεντρώσεως του στο διάλυμα, η τιμή του μπορεί πρακτικά να μηδενιστεί με το να αυξηθούν οι σχετικές συγκεντρώσεις των άλλων ιόντων, αν ιδιαίτεροι πειραματικοί λόγοι επιβάλλουν τούτο.

Επίδραση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του

Μικρή μεταβολή της συγκέντρωσης σε πολύ αραιά διαλύματα δεν επιφέρει αξιοσημείωτη μεταβολή στους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του διαλύματος. Στα μη ιδανικά αραιά διαλύματα, η εξάρτηση των αριθμών μεταφοράς από τη συγκέντρωση δίνεται από τη σχέση:

$$t = t_0 - A\sqrt{c} \quad (17)$$

όπου t ο αριθμός μεταφοράς του ιόντος στη δεδομένη συγκέντρωση c , t_0 ο αριθμός μεταφοράς σε άπειρη αραίωση και A μία σταθερά, που μπορεί να πάρει τιμές θετικές ή αρνητικές. Είναι φανερό ότι, επειδή $t_+ + t_- = 1$, αν η σταθερά A είναι θετική για το ένα ίόν του ηλεκτρολύτη, θα είναι αρνητική για το άλλο ίόν.

Οι αριθμοί μεταφοράς γενικά δεν απέχουν πολύ από την τιμή του 0.5 για τα περισσότερα ιόντα. Εξαίρεση αποτελούν τα ιόντα H^+ και OH^- , που έχουν μεγάλες τιμές αριθμών μεταφοράς, αποτέλεσμα ειδικού μηχανισμού μεταφοράς των οποίο τα ιόντα αυτά ακολουθούν. Βασική εξάρτηση του αριθμού μεταφοράς ενός ιόντος σε διαλύματα της αυτής συγκεντρώσεως οφείλεται κυρίως στη φύση του αντίθετα φορτισμένου ιόντος του ηλεκτρολύτη. Π.χ. για δύο διαλύματα ιόντων Na^+ της αυτής συγκεντρώσεως $NaOH$ και $NaCl$, ο αριθμός μεταφοράς $t(Na^+)$ είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση του διαλύματος $NaCl$, γιατί τα OH^- είναι περισσότερο ευκίνητα από τα Cl^- (πίνακας 1).

Πίνακας 1. Αριθμοί μεταφοράς t_+ κατιόντων σε διάφορες συγκεντρώσεις ($25^\circ C$).

Συγκέντρωση \ Ηλεκτρολύτης	0.01 N	0.05 N	0.10 N
HCl	0.825	0.829	0.831
NaOH	0.202	0.189	0.183
LiCl	0.329	0.321	0.317
NaCl	0.392	0.388	0.385
KCl	0.490	0.490	0.490

Επίδραση της εφυδατώσεως στους αριθμούς μεταφοράς

Εάν συγκρίνουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραίωση των ιόντων Li^+ , Na^+ , K^+ (κεφ. "Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών", Πίνακας 3) παρατηρούμε ότι αυξάνονται από το Li^+ προς το K^+ ($z_{Li^+} = 3$, $z_{Na^+} = 11$, $z_{K^+} = 19$) δύος αν το ιόν K^+ ήταν το μικρότερο σε μέγεθος (σε υδατικό διάλυμα). Ανάλογα μεταβάλλονται και οι αριθμοί μεταφοράς εφόσον,

$$\lambda_+^0 = t_+^0 \Lambda^0 \quad \text{και} \quad \lambda_-^0 = t_-^0 \Lambda^0 \quad (18)$$

Αντίθετα κατά την σύγκριση των κρυστάλλων των αλογονούχων αλάτων των παραπάνω ιόντων, το ιόν K^+ είναι μεγαλύτερο. Εάν εφαρμόσουμε τον νόμο του Stokes για κάθε ένα ιόν από αυτά έχομε,

$$\lambda_+^0 = \frac{Fez_+}{6\pi\eta r_+} \quad (19)$$

Βλέπομε δηλ. ότι οι ιοντικές αγωγιμότητες ελαττώνονται από το Li προς το K .

Η διαφορά αυτή ερμηνεύεται αν δεχθούμε την εφυδάτωση των ιόντων. Το ιόν Li^+ λόγω της μικρής του ακτίνας δημιουργεί γύρω από αυτό ισχυρότερο πεδίο από ότι τα άλλα ιόντα Na^+ , K^+ και συνεπώς συγκρατεί τα αρνητικά άκρα των διπόλων μορίων του H_2O ισχυρότερα. Έτσι το εφυδατωμένο ιόν Li^+ εμφανίζεται μεγαλύτερο του εφυδατωμένου ιόντος Na^+ και τούτο του εφυδατωμένου ιόντος K^+ .

Μέθοδοι προσδιορισμού του αριθμού μεταφοράς ιόντος

Οι αριθμοί μεταφοράς προσδιορίζονται με τρεις κυρίως μεθόδους i) την μέθοδο Hittorf, ii) την μέθοδο της κινούμενης οριακής στιβάδας και iii) μεθόδους που στηρίζονται σε μετρήσεις ηλεκτρεγερτικής δυνάμεως γαλβανικών στοιχείων και αναφέρονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο (Γαλβανικά στοιχεία).

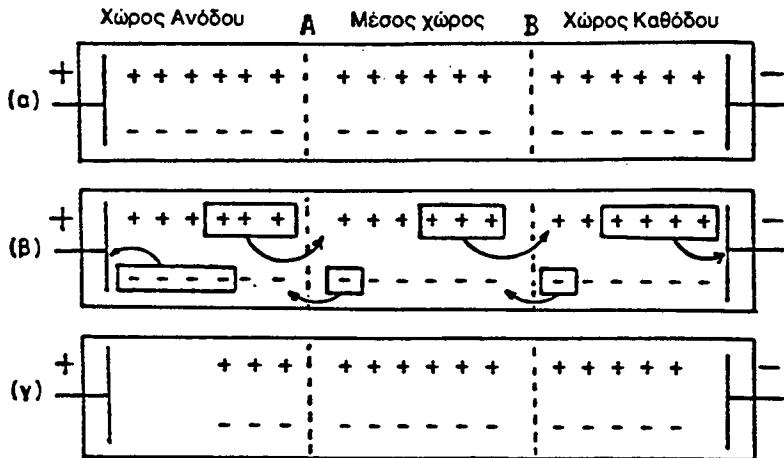
Μέθοδος Hittorf

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ευκινησίας, που τα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη εμφανίζουν κατά την εφαρμογή ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου, είναι οι διαφορετικές μεταβολές της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στους χώρους γύρω από τα ηλεκτρόδια κατά την ηλεκτρόλυση.

Πριν ακόμη ο Kohlrausch εκφράσει το νόμο της ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων είχε διατυπωθεί η άποψη ότι κάθε ιόν συμβάλλει στη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη δίοδο του ρεύματος. Το 1853, ο Hittorf επενόησε 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.

Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου, ας θεωρήσουμε ότι το όλο διάλυμα ηλεκτρολύτη MA ($= M^+ + A^-$), που βρίσκεται μέσα σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, χωρίζεται νοερά σε τρεις περιοχές με τα διαφράγματα A και B . Έχουμε δηλ. τρεις διάκριτους χώρους, το χώρο ανόδου, τον κεντρικό χώρο και το χώρο καθόδου. Πριν αρχίσει η ηλεκτρόλυση οι συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη MA , και στους τρεις χώρους, είναι ίδιες (Σχήμα 1a). Στο σχήμα αυτό κάθε σημείο (+) ή (-) παριστάνει ένα γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος ή ανιόντος αντίστοιχα.

Αν στο στοιχείο αυτό τα ηλεκτρόδια είναι αδρανή (π.χ. ηλεκτρόδια Pt) και από το διάλυμα περάσει ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου ίση με 1 ηλεκτρικό ισοδύναμο (1 F), τότε τα κατιόντα οδεύουν προς την κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο, σε ποσά χημικώς ισοδύναμα μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα γραμμοϊσοδύναμο κατιόντος ή ανιόντος αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση των μεταβολών των συγκεντρώσεων των ιόντων ηλεκτρολύτη, κατά την ηλεκτρόλυση και διόδο ηλεκτρικού φορτίου.

Αν η ευκινησία του κατιόντος είναι τριπλασία αυτής του ανιόντος, ($u_+ = 3u_-$), και από το στοιχείο περάσει ηλεκτρικό φορτίο ίσο με 4F, τότε στην άνοδο εκφορτίζονται 4 γραμμοίσοδύναμα ανιόντων και στην κάθοδο 4 γραμμοίσοδύναμα κατιόντων, ενώ από κάθε τομή παράλληλη προς τα ηλεκτρόδια διέρχονται 4F, δύο τα 3F μεταφέρονται από τα κατιόντα και το 1F μεταφέρεται από τα ανιόντα αντίθετα (Σχήμα 1β).

Η τελική κατάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3γ. Η μεταβολή των γραμμοίσοδύναμων του κατιόντος στην άνοδο είναι:

$$(\Delta n_+)_a = u^+ = 3$$

και των ανιόντων στην κάθοδο

$$(\Delta n)_K = u^- = 1$$

Ο λόγος δηλ. των μεταβολών της συγκεντρώσεως ισούται με το λόγο των ευκινησιών:

$$(\Delta n_+)_a / (\Delta n)_K = u_+ / u_- = 3$$

Αν από το διάλυμα περάσει ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου Q, τότε τα κατιόντα, σύμφωνα με τον ορισμό του αριθμού μεταφοράς, μεταφέρουν φορτίο Qt_+ και τ' ανιόντα Qt_- , δηλ. τα γραμμοίσοδύναμα των κατιόντων που

οδεύουν από το χώρο ανδρού στο κεντρικό χώρο και από το κεντρικό χώρο προς το χώρο της καθόδου είναι Qt_+/F και των ανιόντων από την κάθοδο προς την άνοδο αντίστοιχα Qt_-/F . Στην κάθοδο αποφορτίζονται Q/F γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων και στην άνοδο Q/F γραμμοϊσοδύναμα ανιόντων. Άρα θα έχουμε:

$$(\Delta n_-)_\alpha = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_-}{F} = -\frac{Q(1-t_-)}{F} = -\frac{Qt_+}{F} \quad (20)$$

$$(\Delta n_+)_\kappa = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Q(1-t_+)}{F} = -\frac{Qt_-}{F} \quad (21)$$

Βλέπουμε δηλ. ότι στην περιοχή καθόδου η συγκέντρωση των κατιόντων και των ανιόντων μειώνεται κατά Qt_-/F γραμμοϊσοδύναμα, δηλ. συνολικά έχουμε μείωση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη MA κατά Qt_-/F γραμμοϊσοδύναμα. Κατά τον ίδιο τρόπο στην περιοχή της ανδρού η συγκέντρωση των κατιόντων και των ανιόντων μεταβάλλεται κατά Qt_+/F γραμμοϊσοδύναμα, επομένως έχουμε συνολική μείωση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη κατά Qt_+/F γραμμοϊσοδύναμα.

Οι μεταβολές που πραγματοποιούνται στην περιοχή της ανδρού και καθόδου κατά την ηλεκτρόλυση ηλεκτρολύτη MA, όταν διέρχεται 1 ισοδύναμο φορτίου (1F) παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 2.

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

$$t_+ = \frac{Qt_+}{F} = \frac{Qt_+/F}{Q/F} = \quad (22)$$

$$= \frac{\text{Μεταβολή γραμμοϊσοδυνάμων } M^+ \text{ στο χώρο ανδρού}}{\text{γραμμοϊσοδύναμα } Cu^{++} \text{ ή } M^+ \text{ που αποτέθηκαν στην κάθοδο του κουλομέτρου ή του ηλεκτρολυτικού στοιχείου αντίστοιχα}}$$

Στην περίπτωση που τα ηλεκτρόδια είναι της ίδιας φύσεως με τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη, π.χ. ηλεκτρόδια Ag σε διάλυμα $AgNO_3$, τότε έχουμε χημικές μεταβολές στην περιοχή των ηλεκτροδίων που πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό της μεταβολής των συγκεντρώσεων. Κατά τη διέλευση φορτίου Q έχουμε αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στο χώρο ανδρού λόγω διαλύσεως της ανδρού του στοιχείου, οπότε Q/F γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων εισέρχονται στο χώρο της ανδρού, ενώ απομα-

Πίνακας 2. Μεταβολή συγκεντρώσεως στους χώρους των ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση.

Χώρος Ανόδου	Κεντρικός χώρος	Χώρος Καθόδου
Απόθεση 1 γραμμοϊσοδύναμου ιόντος A^- .	Εισοδος t_+ γραμμοϊσοδύναμου ιόντος M^+	Απόθεση 1 γραμμοϊσοδύναμου ιόντος M^+ .
Απομάκρυνση t_+ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος M^+ .	Απομάκρυνση t_+ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος M^+	Απομάκρυνση t_+ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος A^- .
Εισοδος t_- γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος A^- .	Εισοδος t_- γραμμοϊσοδύναμων ιόντος A^- .	Εισοδος t_+ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος M^+ .
Τελικό αποτέλεσμα Απώλεια $(1-t_-) = t_+$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος A^- . Απώλεια t_+ γραμμοϊσοδύναμων ιόντος M^+ .	Τελικό αποτέλεσμα Καμιά μεταβολή στη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη MA .	Τελικό αποτέλεσμα Απώλεια $(1-t_+) = t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος M^+ . Απώλεια t_- γραμμοϊσοδυνάμων ιόντος A^- .
Συνολικά Απώλεια t_+ γραμμοϊσοδύναμων $(\Delta n)_A = t_+$ ηλεκτρολύτη MA .		Συνολικά Απώλεια t_- γραμμοϊσοδυνάμων $(\Delta n)_K = t_-$ ηλεκτρολύτη MA .

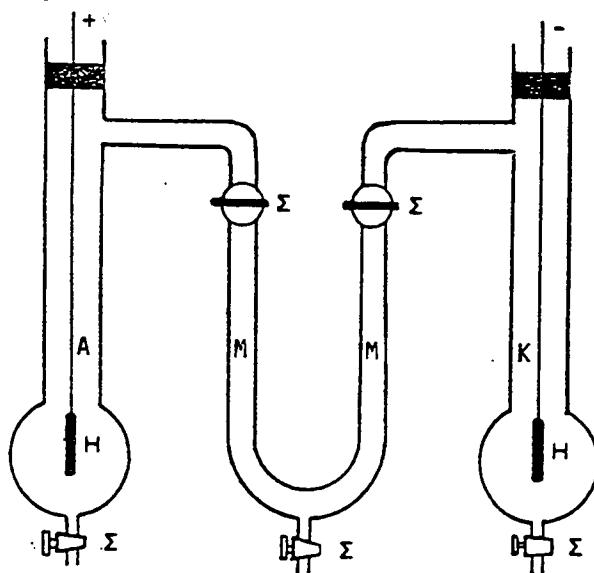
κρύνονται $Q \cdot t_+ / F$ γραμμοϊσοδύναμα κατιόντων, δηλ. έχουμε συνολικά αύξηση της συγκεντρώσεως κατά

$$(\Delta n_+)_A = \frac{Q - Qt_+}{F} = \frac{Qt_-}{F} \quad (23)$$

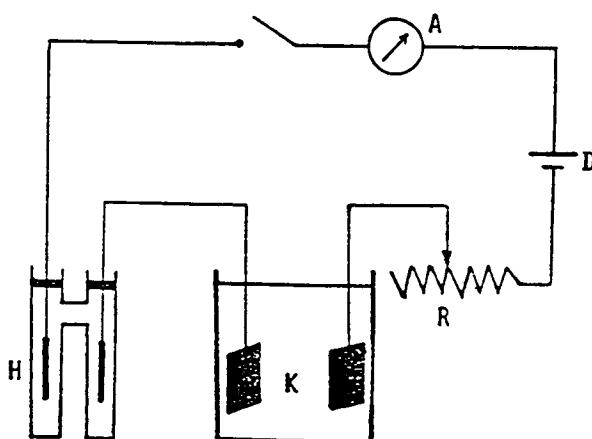
γραμμοϊσοδύναμα. Αντίστοιχη μεταβολή συμβαίνει στο χώρο της καθόδου.

Επομένως αν κατασκευασθεί μια ηλεκτρολυτική κυψέλη στην οποία ν' αποφεύγεται η διάχυση μεταξύ ανόδου και καθόδου, τότε οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη γύρω από τα ηλεκτρόδια είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς. Μια τέτοια ηλεκτρολυτική κυψέλη είναι η συσκευή Hittorf.

Για τον προσδιορισμό των αριθμών μεταφοράς με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται η ομώνυμη συσκευή (Σχήμα 2) και ένα κατάλληλο ηλεκτρικό κύκλωμα του οποίου η συνδεσμολογία δίνεται (Σχήμα 3). Το κύκλωμα αποτελείται από πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος D , ρυθμιστική αντίσταση R , μιλιαμπερόμετρο A , κουλόμετρο K και τη συσκευή Hittorf H .



Σχήμα 2. Συσκευή Hittorf: Α χώρος ανόδου, Μ μέσος χώρος, Κ χώρος καθόδου, Η ηλεκτρόδια, Σ στρόφιγγες.



Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος για τον προσδιορισμό του αριθμού μεταφοράς με δεδομένα ηλεκτρόλυσης: Α αμπερόμετρο, D τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, K κουλόμετρο και Η συσκευή Hittorf.

Η συσκευή Hittorf αποτελείται από τρεις χώρους (χώρο ανόδου Α, μέσο χώρου Η, χώρο καθόδου Κ) τοποθετείται δε σε σειρά με το κουλόμετρο Κ, για τη μέτρηση του φορτίου που διέρχεται κατά την ηλεκτρόλυση. Και τα δύο συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος D μέσω της ρυθμιστικής αντιστάσεως

R και του μιλλιαμπερομέτρου για τη ρύθμιση της πυκνότητας του ρεύματος σε ορισμένη τιμή. Η συσκευή Hittorf γεμίζεται με διάλυμα ηλεκτρολύτη, ο οποίος κατά τη διάστασή του δίνει το ίόν του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό μεταφοράς. Το κύκλωμα κλείνεται και το διάλυμα ηλεκτρολύτη για χρονικό διάστημα αρκετό, ώστε να έχουμε εμφανή μεταβολή συγκεντρώσεων στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Από την μεταβολή των συγκεντρώσεων στους δύο χώρους και την αύξηση του βάρους της καθόδου του κουλομέτρου, βρίσκομε τους αριθμούς μεταφοράς.

Η μέθοδος Hittorf παρουσιάζει πολλές δυσκολίες. Η συνεχής αύξηση της διαφοράς των συγκεντρώσεων, η οποία επέρχεται με τη δύοδο του ρεύματος, έχει σαν αποτέλεσμα τη διάχυση του ηλεκτρολύτη από περιοχές μεγαλύτερης, προς περιοχές μικρότερης συγκεντρώσεως. Το γεγονός αυτό τείνει ν' ανατρέψει το αποτέλεσμα που προσπαθούμε να μετρήσουμε. Για να περιορίσουμε τη διάχυση, το πείραμα δεν πρέπει να διαρκεί πολύ χρόνο. Από την άλλη πλευρά, ο χρόνος δεν πρέπει να είναι μικρός, γιατί οι μεταβολές των συγκεντρώσεων που πραγματοποιούνται είναι πολύ μικρές. Η ένταση του ρεύματος πρέπει να είναι μικρή, διότι σε μεγάλες τιμές εντάσεως παρατηρείται θέρμανση, η οποία προκαλεί επίσης φαινόμενα μεταφοράς. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος Hittorf δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

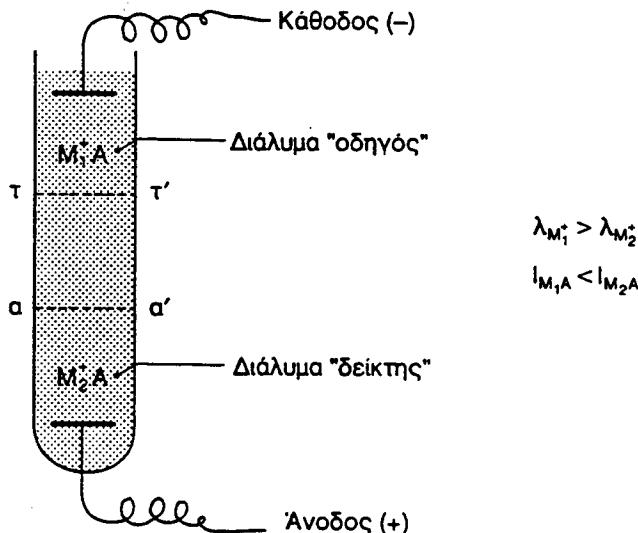
Μέθοδος της κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας (Moving Boundary)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της μετατόπισης της διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ δύο διαλυμάτων ηλεκτρολυτών κατά τη δύοδο του ρεύματος. Η μέθοδος τελειοποιήθηκε από τον MacInnes και τους συνεργάτες του και δίνει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας.

Η αρχή της μεθόδου αυτής στηρίζεται στην μέτρηση της κινήσεως μιας σαφώς διακεκριμένης διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ δύο ηλεκτρολυτών διαφορετικής πυκνότητας ώστε να μην αναμιγνύονται, η οποία προκαλείται από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

Οι δύο ηλεκτρολύτες έχουν κοινόν ανιόν (π.χ. $M_1^+ A^-$ και $M_2^+ A^-$) εφόσον ζητείται ο αριθμός μεταφοράς του κατιόντος M_1^+ και κοινό κατίον (π.χ. $M^+ A_1^-$ και $M^+ A_2^-$) εφόσον ζητείται ο αριθμός μεταφοράς του ανιόντος A_1^- . Το διάλυμα που περιέχει το ίόν του οποίου ζητείται ο αριθμός μεταφοράς ονομάζεται συνήθως διάλυμα "οδηγός" (leading solution) και το άλλο διάλυμα "δείκτης" (indication solution).

Οι δύο ηλεκτρολύτες τοποθετούνται σε στενό κατακόρυφο σωλήνα που περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια (Σχήμα 4). Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών $M_1^+ A^-$, $M_2^+ A^-$ όπου ζητείται ο αριθμός μεταφοράς i^+ του M_1^+ , ο ηλεκτρολύτης $M_1 A$ είναι σε επαφή με ηλεκτρόδιο (κάθοδος) του μετάλλου M_1 . Η άνοδος αποτελείται συνήθως από Cu ή Cd. Με την εφαρμογή του πεδίου η άνοδος διαλύεται και ένα διάλυμα CuA_2 ή CdA_2 σχηματίζεται γύρω από το ηλεκτρό-



Σχήμα 4. Απεικόνιση της μετακίνησης της διαχωριστικής στιβάδας των διαλυμάτων ηλεκτρολυτών M_1A και M_2A , κατά την διόδο ηλεκτρικού ρεύματος.

διο. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται ως "δείκτης" πρέπει αφενός να έχει πυκνότητα $\rho_{M_2A} > \rho_{M_1A}$, η δε ιοντική αγωγιμότητα του M_2^+ να είναι μικρότερη του M_1^+ .

'Όταν ρεύμα διέρχεται από τον σωλήνα κατά τη διεύθυνση του βέλους (Σχήμα 4), τα κατιόντα οδεύουν προς την αντίθετη διεύθυνση. Η διαχωριστική επιφάνεια θα μετακινείται κατά τη φορά του ρεύματος και το κατιόν M_2^+ θ' αντικαθίσταται από το κατιόν M_1^+ , δηλ. ο ηλεκτρολύτης M_2A αντικαθιστά τον ηλεκτρολύτη M_1A .

Αν δια μέσου των διαλυμάτων διέλθει ηλεκτρικό φορτίο F , η διαχωριστική επιφάνεια θα μετακινηθεί από τη θέση $a-a'$ στη θέση $\tau-\tau'$ και ο όγκος V του διαλύματος του ηλεκτρολύτη (εκφρασμένος σε cm^3), που περιέχεται μεταξύ των θέσεων $a-a'$ και $\tau-\tau'$, αντικαθίσταται από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη M_2A . Αν c η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη M_1A σε γραμμοϊσοδύναμα ανά dm^{-3} , τότε cV γραμμοϊσοδύναμα κατιόντος περιέχονται σε όγκο V και έχουν φορτίο cVF .

$$\text{Φορτίο ιόντων } M_1^+ = cVF \quad (24)$$

Εάν το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοσθεί επί χρόνον t και διέλθει ρεύμα εντάσεως i , το φορτίο που μεταφέρουν τα ιόντα M_1^+ είναι,

$$\text{Φορτίο ιόντων } M_1^+ = i^+ t \quad (25)$$

Από τις εξ. (23) και (24) προκύπτει ότι:

$$t_1^+ = \frac{c_1 VF}{it} \quad (26)$$

Με τον ίδιο συλλογισμό προσδιορίζεται ο αριθμός μεταφοράς ενός ανιόντος, αν χρησιμοποιήσουμε στην περίπτωση αυτή ηλεκτρολύτες με κοινό κατιόν.

Η επιτυχής εφαρμογή της μεθόδου της "κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας" προϋποθέτει ότι, α) Δεν έχουμε υπολογίσμα φαινόμενα μίξεως ή διαχύσεως. β) Δεν υπάρχουν μεταβολές στον δύκο που να επηρεάζουν τη θέση της διαχωριστικής επιφάνειας.

Για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, κατά τη μέθοδο αυτή, θα πρέπει η διαχωριστική επιφάνεια των δύο ηλεκτρολυτών να είναι λεπτή και σαφής. Τούτο επιτυγχάνεται, εφόσον $\rho_{M_2A} > \rho_{M_1A}$ και $\lambda_{M_2^+} < \lambda_{M_1^+}$ δημιουργώντας προαναφέρθηκε, υπό την προϋπόθεση ότι τα δύο ιόντα αποκτούν την ίδια ταχύτητα οδεύσεως υπό την επιδραση του πεδίου. Στην περίπτωση αυτή ο δύκος V που καλύπτεται από την κίνηση των δύο ιόντων είναι κοινός. Εάν η εξίσωση (26) εφαρμοσθεί και για το κατιόν M_2^+ έχομε,

$$t_2^+ = \frac{c_2 VF}{it} \quad (26')$$

Από τις εξισώσεις (26), (26') έχομε,

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{t_2^+}{t_1^+} \quad (27)$$

προϋπόθεση που επίσης πρέπει να ισχύει για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Συμπερασματικά η μέθοδος της κινούμενης διαχωριστικής στιβάδας είναι ταχύτερη και ακριβέστερη της μεθόδου Hittorf αλλά απαιτεί σχετική επιδεξιότητα.

Βιβλιογραφία

1. "Principles and Applications of Electrochemistry", D.R. Crow, Chapman and Hall, 3rd ed., 1991.
2. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1989.
3. "Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικοχημείας", Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1951.