

## Ćw. M1

### Wyznaczenie liczby przenoszenia oraz ruchliwości jonów w przewodnikach jonowych

#### Zagadnienia:

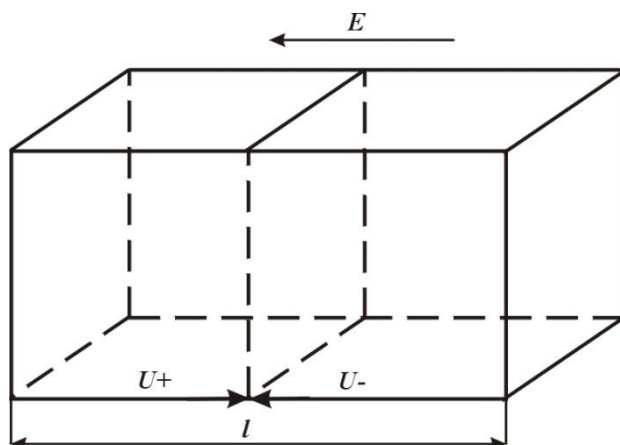
- Podstawy elektrostatyki.
- Zjawisko dysocjacji. Przepływ prądu w elektrolitach.
- Prawo Ohma dla elektrolitów.
- Liczby przenoszenia, ruchliwość jonów. Metoda wyznaczania.
- Przewodnictwo struktur biologicznie czynnych. Podstawy elektroterapii.
- Potencjały dyfuzyjne.

Przepływ prądu przez elektrolity polega na przemieszczaniu się w kierunkach przeciwnych nośników prądu, jakimi są kationy i aniony. Udział poszczególnych jonów w przenoszeniu ładunku nie jest jednakowy, co wynika z ich różnej ruchliwości.

**Ruchliwość jonu  $u$**  – wartość prędkości  $v$  jonu poruszającego się w polu elektrycznym o natężeniu jednostkowym w kierunku działania sił pola

$$u = \frac{v}{E} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1} \quad (1)$$

Ruchliwość jonów rośnie wraz z temperaturą, jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika lepkości dynamicznej rozpuszczalnika oraz maleje ze wzrostem stężenia nośników. Ruchliwości kationów i anionów różnią się między sobą, co wynika z ich różnej wielkości i odmiennej struktury przestrzennej.



Rozpatrzmy wymianę ładunku elektrycznego przez dowolny, prostopadły do kierunku przepływu prądu przekrój roztworu w polu elektrycznym o natężeniu  $E$  (rys.1).

Rys. 1

W roztworze elektrolitu znajduje się tylko jeden rodzaj kationów jednowartościowych oraz jeden rodzaj anionów jednowartościowych, których koncentracja wynosi  $n$ . W ciągu czasu  $t$  przez rozważany przekrój  $S$  w kierunku katody przepłyną kationy niosące ładunek dodatni:

$$q^+ = nevSt \quad (e - \text{elementarny ładunek})$$

Podstawiając  $v$  z równania (1) otrzymujemy

$$q^+ = neu_+Est \quad (2)$$

W kierunku katody przepłyną aniony niosące ładunek ujemny

$$q^- = neu_-Est \quad (3)$$

Sumaryczny ładunek przeniesiony w czasie  $t$  wynosi:

$$Q = q^+ + q^- \quad (4)$$

Podstawiając do wzoru (4) odpowiednio wzory (2) i (3) otrzymamy:

$$Q = ne(u_+ + u_-)Est \quad (5)$$

Stosunek ładunku przenieszonego przez przekrój poprzeczny za pomocą jednego z rodzajów nośników do sumarycznego ładunku przenieszonego przez ten przekrój nazywa się **liczbą przenoszenia  $t$** , więc odpowiednio:

$$t_+ = \frac{q^+}{Q} \quad \text{oraz} \quad t_- = \frac{q^-}{Q} \quad (6)$$

Jeżeli d wzoru (6) podstawimy odpowiednio wzory (2), (3) i (5), to otrzymamy:

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

Z tych zależności widać, że liczby przenoszenia zależą od ruchliwości jonów.

### Opis ćwiczenia:

Ćwiczenie polega na wyznaczeniu liczby przenoszenia jonu metodą poruszającej się powierzchni granicznej. Do pionowej rurki w kształcie litery U wprowadza się dwa elektrolity: niższy tzw. wskaźnikowy  $A^+D^-$  (u nas  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ), o większej gęstości, oraz wyższy, badany  $A^+B^-$  (u nas  $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$ ), o mniejszej gęstości.

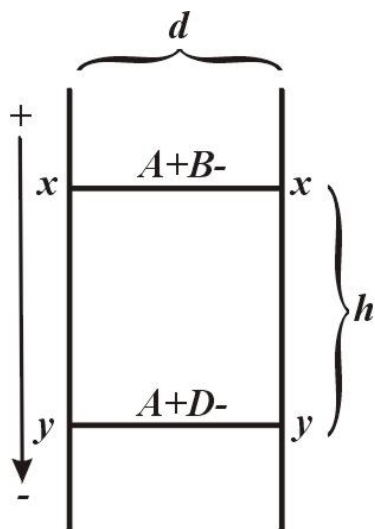
Jeżeli prędkość migracji jonu wskaźnikowego będzie mniejsza niż prędkość migracji jonu badanego, to granica rozdziału obu elektrolitów nie ulegnie rozmyciu w czasie przepływu prądu przez elektrolit. Warunek powyższy uzyskuje się dobierając stężenia w ten sposób, aby została spełniona zależność (nazwana funkcją regulującą Kohlrauscha):

$$\frac{c_{AB}}{c_{AD}} = \frac{t_B}{t_D}$$

gdzie:

$t_B, t_D$  – liczby przenoszenia anionów  $B^-, D^-$

$c_{AB}, c_{AD}$  – stężenia elektrolitów.



Rys. 2.

W czasie trwania doświadczenia powierzchnia graniczna z anionem wskaźnikowym  $D^-$  ( $MnO_4^-$ ), zmieni swe położenie z pozycji  $y-y$  na pozycję  $x-x$  (rys. 2). W tym samym czasie sumaryczny ładunek, który przepływie przez obwód, wyniesie:

$$Q = \tau I \quad (8)$$

gdzie:

$I$  – natężenie prądu

$\tau$  - czas przepływu prądu.

Znając objętość  $V$  zawartą między przekrojami  $y-y$  i  $x-x$  oraz stężenie roztworu badanego ( $A^+B^-$ ), można obliczyć ładunek  $q^-$ , który aniony  $B^-$  przeniosły przez powierzchnię  $y-y$ :

$$q^- = neSh = neV$$

gdzie  $V = Sh$  – objętość między przekrojami  $y-y$  i  $x-x$ .

Wyrażając koncentrację  $n$  przez stężenie molowe ( $c = n/N$ ) otrzymamy:

$$q^- = cNVe = cFV \quad (9)$$

gdzie:

$N$  – liczba Avogadra,

$F$  stała Faradaya ( $F = 96\,500\,000\text{ C mol}^{-1}$ )

Podstawiając wyrażenia wzorów (8) i (9) do wzoru (6) otrzymamy:

$$t_B = \frac{FcV}{I\tau} = \frac{96\,500cV}{I\tau} \quad (10)$$

### Instrukcja:

1. Prowadzący napełnia  $U$ -rurkę roztworami wykorzystywanych elektrolitów oraz mocuje elektrody.
2. Odczytujemy położenie powierzchni granicznej  $y_1 - y_1$  na skali milimetrowej.

3. Podłączamy do elektrod różnicę potencjałów 80 V. Po 20 min. odczytujemy na skali milimetrowej położenie powierzchni granicznej  $x_1 - x_1$ . Jednocześnie odczytujemy natężenie płynącego prądu. Pomiar powtarzamy 3 - krotnie, co 20 min. bez wyłączania zasilacza.  
Należy pamiętać, że powierzchnia  $x_1 - x_1$  z pierwszego odczytu, jest powierzchnią  $y_2 - y_2$  z drugiego odczytu itd.
4. Po trzecim odczycie wyłączamy zasilanie.
5. Obliczamy objętość  $V$  między powierzchniami  $y - y$  i  $x - x$  dla wszystkich pomiarów. Średnica rurki wynosi 1 cm. Wyniki zestawiamy w tabeli.
6. Ze wzoru (10) obliczymy liczbę przenoszenia  $t_B$  dla wszystkich pomiarów. Obliczamy średnie  $t_{B\acute{s}r}$ .
7. Przyjmując, że ruchliwość kationu  $u_+$  wynosi  $10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ , ze wzoru (6) obliczamy liczbę przenoszenia kationu  $t_A$  oraz ruchliwość anionu  $u_-$  dla wszystkich pomiarów. Wyniki uśredniamy.
8. Przeliczamy stężenie procentowe roztworu badanego na stężenie molowe.
9. Szacujemy niepewność wyznaczenia  $t_B$  dla pojedynczego pomiaru.

$h$	$V$	$c$	$I$	$\tau$	$t_B$	$t_{B\acute{s}r}$	$u_+$	$t_A$	$t_{A\acute{s}r}$	$u_-$	$u_{-\acute{s}r}$
m	$\text{m}^3$	$\text{mol}/\text{m}^3$	A	s			$\text{m}^2/\text{sV}$			$\text{m}^2/\text{sV}$	$\text{m}^2/\text{sV}$

Opracowano na podstawie:

J. Socka, M. Alchimowicz, J. Białłowicz; Fizyka z elementami biofizyki i agrofizyki (przewodnik do ćwiczeń).