

### 1.16. Liczby przenoszenia jonów.

Rozważmy roztwór elektrolitu, który początkowo nie jest poddany działaniu pola elektrycznego. Znajdujące się w nim solwatowane jony oraz cząsteczki rozpuszczalnika podlegają tylko chaotycznym ruchom temperaturowym, które nie prowadzą do makroskopowych zmian stężeń poszczególnych cząsteczek w jakiejś części roztworu. Jeżeli natomiast do takiego roztworu wprowadzimy dwie elektrody i wytworzymy między nimi pole elektryczne, to ruch jonów w roztworze będzie się odbywał w kierunku linii sił pola elektrycznego i w kierunku przeciwnym. Prędkości jonów, z jakimi będą się one poruszać w roztworach, zależą od: właściwości jonów oraz rozpuszczalnika (ładunku jonu, masy jonu, wielkości jonu, rodzaju rozpuszczalnika i jego lepkości), stężeń roztworu oraz natężenia przyłożonego pola elektrycznego.

Niejednakowe wartości przewodnictw równoważnikowych jonów powodują, że udziały anionów i kationów w przenoszeniu ładunku przez roztwór elektrolitu są różne.

W związku z tym, wprowadzono liczby przenoszenia jonów, definiowane dla  $i$ -tego jonu jako ułamek całkowitego ładunku  $q$ , przeniesionego przez te jony

$$t_i = \frac{q_i}{q}, \quad (1.299)$$

gdzie:  $t_i$  - liczba przenoszenia  $i$ -tego jonu,

$q_i$  - ładunek przeniesiony przez  $i$ -ty jon,

$q$  - sumaryczny ładunek przeniesiony przez wszystkie jony znajdujące się w roztworze.

W celu znalezienia związku między liczbami przenoszenia jonów a przewodnictwem równoważnikowym, rozważmy przepływ prądu przez dowolny (prostopadły do kierunku przepływu prądu) przekrój roztworu o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$  w warunkach, kiedy natężenie pola wynosi  $1 \text{ V/cm}$ .

Niech roztwór składa się tylko z jednego rodzaju jednowartościowych kationów i jednego rodzaju jednowartościowych anionów. Ponadto, niech ich stężenia będą takie, aby w  $1 \text{ cm}^3$

stężenie jonów było równe  $n$ , wówczas w ciągu jednej sekundy przez rozważany przekrój zostaną przeniesione ładunki

$$q_+ = n u_+ e_0, \quad (1.300)$$

$$q_- = n u_- e_0, \quad (1.301)$$

gdzie:  $q_+$  - ładunek przeniesiony przez jony dodatnie,  
 $q_-$  - ładunek przeniesiony przez jony ujemne,  
 $e_0$  - ładunek elementarny,  
 $u_+$  - ruchliwość kationu,  
 $u_-$  - ruchliwość anionu.

Ruchliwość jonów określa równanie (1.269).

Sumaryczny ładunek przeniesiony w ciągu jednej sekundy w rozważanym układzie, równy przewodnictwu właściwemu, wyniesie

$$\kappa = n e_0 (u_+ + u_-). \quad (1.302)$$

Gdy stopień dysocjacji elektrolitu będzie  $\alpha$ , w liczba gramorównoważników w  $1 \text{ dm}^3$  będzie  $c$ , to  $n = c \alpha N/1000$ , gdzie  $N$  jest liczbą Avogadra. Zatem zależność (1.302) przyjmie postać

$$\kappa = \frac{\alpha c}{1000} N e_0 (u_+ + u_-). \quad (1.303)$$

Jeśli do równania (1.303) podstawimy  $\Lambda = 1000 \kappa / c$  oraz stałą Faradaya  $F = N e_0$ , to otrzymamy

$$\Lambda = \alpha F (u_+ + u_-). \quad (1.304)$$

Podstawmy teraz do zależności

$$t_+ = \frac{q_+}{q}, \quad t_- = \frac{q_-}{q}$$

wielkości z równań (1.300), (1.301) i (1.302), przyjmując całkowitą dysocjację. Uzyskamy

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (1.305)$$

Mnożąc liczniki i mianowniki ułamków równań (1.305) przez  $\alpha F$  otrzymamy

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}, \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda}. \quad (1.306)$$

Jeżeli liczby przenoszenia odnoszą się do roztworu nieskończenie rozcieńczonego, to

$$t_{\infty+} = \frac{\lambda_{\infty+}}{\Lambda_{\infty}}, \quad t_{\infty-} = \frac{\lambda_{\infty-}}{\Lambda_{\infty}}. \quad (1.307)$$

Ogólnie, liczbę przenoszenia danego jonu w roztworze definiujemy jako

$$t_i = \frac{u_i c_i}{\sum u_i c_i}, \quad (1.308)$$

gdzie:  $u_i$  - ruchliwość i-tego jonu,  
 $c_i$  - stężenie molowe i-tego jonu.  
 Z definicji tej wynika, że

$$\sum t_i = 1.$$

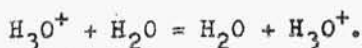
Na podstawie powyższych zależności można wyznaczyć przewodnictwa równoważnikowe.

Liczba przenoszenia jest wielkością charakterystyczną dla danego rodzaju jonów, ponieważ (z definicji) zależy ona zarówno od przewodnictwa równoważnikowego danego rodzaju jonu, jak i przewodnictw innych jonów wchodzących w skład roztworu. Wartości liczb przenoszenia są zbliżone do 0,5. Wyjątek stanowią jony  $H^+$  i  $OH^-$ , których liczby przenoszenia są rzędu 0,8. Wynika to z większej ruchliwości tych jonów (tab.1.4).

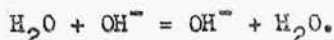
Tabela 1.4

Kation	$u_+ \cdot 10^8 \text{ [m}^2/\text{V} \cdot \text{s]}$	Anion	$u_- \cdot 10^8 \text{ [m}^2/\text{V} \cdot \text{s]}$
$H^+$	36,2	$OH^-$	20,5
$K^+$	7,61	$SO_4^{2-}$	8,27
$Ba^{2+}$	6,60	$Cl^-$	7,91
$Na^+$	5,19	$NO_3^-$	7,40
$Li^+$	4,01	$HCO_3^-$	7,61

Te wyjątkowo duże ruchliwości jonów  $H^+$  i  $OH^-$  można uzasadnić za pomocą teorii przewodnictwa protonowego. Jony  $H^+$  występują w wodzie jako solwatowane jony hydroniowe  $H_3O^+$ . Według teorii protonowego przewodnictwa zachodzi tam bardzo szybka wymiana protonu między cząsteczkami wody i jonami  $H_3O^+$ , w myśl reakcji



Podobnie dla jonów  $OH^-$



Przeniesienie ładunku elektrycznego w elektrolicie przez jony  $H^+$  i  $OH^-$ , w myśl tej teorii, jest realizowane w wyniku kolejnych przeskoków protonów od cząsteczki wody do następnej cząsteczki wody. Duże ruchliwości jonów  $H^+$  i  $OH^-$  związane są więc z faktem, że one same stanowią produkty dysocjacji rozpuszczalnika, w którym wędrują pod wpływem pola elektrycznego. W innych rozpuszczalnikach, w których opisany mechanizm jest niemożliwy, ruchliwości jonów  $H^+$  i  $OH^-$  są zbliżone do ruchliwości innych jonów.

Na ogół, wartości liczb przenoszenia nie zależą silnie od stężenia roztworu. Niekiedy jednak spotykamy się z anormalnie dużą zależnością liczb przenoszenia od stężenia. Świadczy to z reguły o tworzeniu się przy pewnych stężeniach kompleksów. Ze wzrostem temperatury większość liczb przenoszenia dąży do wartości 0,5.

## 1.17. Ogniwa galwaniczne

### 1.17.1. Podstawy ogólne

Ogniwem nazywamy układ zbudowany z jednego lub kilku stykających się ze sobą roztworów elektrolitów i dwóch elektrod zanurzonych w końcowych roztworach (rys. 1.63). Ogniwa galwaniczne dzielimy na chemiczne i stężeniowe; w pierwszych energia elektryczna powstaje w wyniku sumarycznej reakcji chemicz-