

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПРЕНОСНИТЕ ЧИСЛА НА ЙОНИТЕ В РАЗТВОР НА СЯРНА КИСЕЛИНА

Протичането на електричен ток през електрохимичните системи е свързано с химични превръщания в тях, като между количеството протекло електричество и количеството реагирани вещества съществува определена зависимост, определена от **законите на Фарадей**:

- според първия закон - количеството вещество m , което реагира на електродите, е пропорционално на протеклото количество електричество Q :

$$m = k \cdot Q, \text{ където}$$

k - коефициент на пропорционалност

$$Q = I \cdot t,$$

I - силата на тока

t - време за протичане на тока.

- според втория закон - при протичането на едно и също количество електричество Q масите на реагиращите вещества върху електродите m_i се отнасят по между си както техните еквивалентни маси E_i . При две вещества е в сила равенството:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}, \text{ а при повечето вещества } \frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = \frac{m_i}{E_i} = \text{const}$$

Обединението на двата закона на Фарадей дава зависимостта:

$$\frac{I \cdot t}{F} = \frac{m}{E}$$

Следователно за отлагането на 1 еквивалент от кое да е вещество е необходимо да протече едно и също количество електричество, наречено в чест на Фарадей един фарад: **1 F = 96520 C (число на Фарадей)**.

Количеството електричество, което протича през разтвора на един електролит, се пренася както от катионите, така и от анионите. Понеже всеки вид йони се движи с характерна за него скорост (в зависимост от електрическия заряд и от размера му), очевидно, различните видове йони i ще пренасят различно количество електричество Q_i . Това количество електричество е пропорционално на тяхната концентрация, на валентността им, на абсолютната им скорост. Общото количество електричество Q е сума от количествата електричество Q_i , пренесени от всички видове йони, които съставят електролита.

Преносното число на даден вид йони t_i се дефинира чрез отношението на количеството електричество, което пренася този вид йони, към общото количество електричество, преминало през електролита:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} \quad (1)$$

Сумата от преносните числа на йоните, които присъстват в един разтвор, е равна на единица.

Един от методите за експерименталното определяне на преносните числа е този на Хиторф, при който се отчита изменението на концентрацията на йоните при протичане на електролиза. Когато катодното и анодното пространство са изолирани едно от друго може да се определят точните концентрации на електролита в тях. След приключване на електролизата тези концентрации са различни - както от изходната, така и помежду си.

Да разгледаме промените по отношение на водородните йони. Ако началната им концентрация в катодното пространство с обем V е C_1 , а след електролизата е C_2 , то:

$C_1 - \frac{Q}{F} + \frac{Q^+}{F} = C_2$, защото $\frac{Q^+}{F}$ еквивалента водородни йони са преминали от

анодното в катодното пространство, а $\frac{Q}{F}$ еквивалента са отдали своя

електрически заряд на катода. От друга страна концентрациите на

водородните йони C_1 и C_2 зависят от концентрацията на електролита. Ако N_1 и N_2 са концентрациите на киселината в катодното пространство преди и след електролизата, то:

$$C_1 = VN_1 ; \quad C_2 = VN_2$$

$$C_1 - C_2 = V(N_1 - N_2) = \frac{Q}{F} - \frac{Q^+}{F}$$

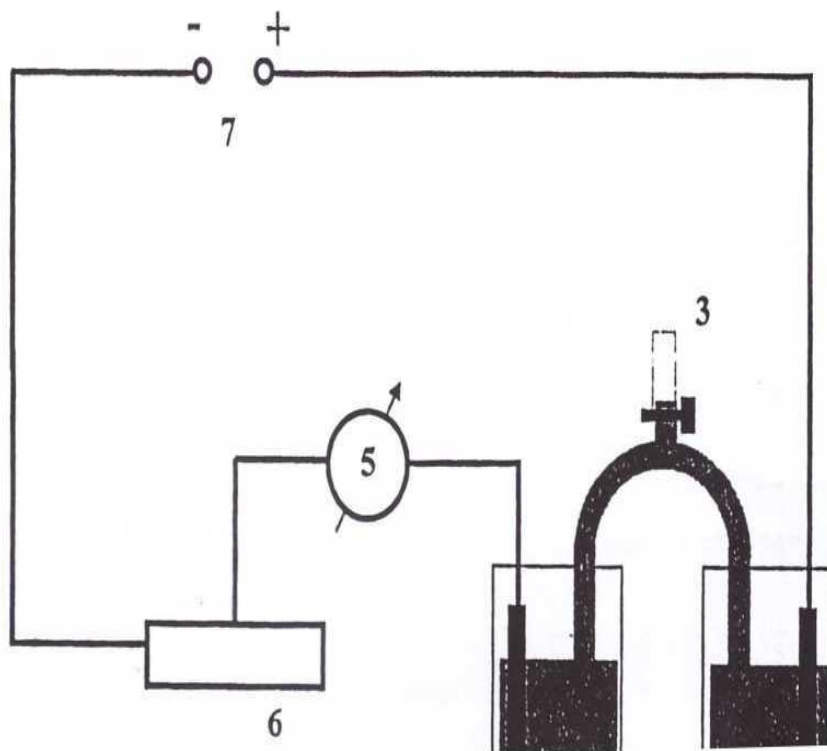
$$\text{Тогава } Q^+ = Q - VF(N_1 - N_2)$$

И преносното число на водородните йони е :

$$t_{H^+} = \frac{Q^+}{Q} = 1 - \frac{VF(N_1 - N_2)}{Q} \quad (2)$$

Материали и апаратура: Разтвори на H_2SO_4 и $NaOH$; индикатор фенолфталеин, електролизна клетка, съставена от две еднакви стъклени чаши, сифон и два оловни електрода, амперметър, съпротивление с точна стойност, източник на постоянно напрежение 120 V.

Схемата, която се използва за определяне на преносните числа, е следната (фигура 1): Чашките 1 и 2 (съответно катодното и анодното пространство) са свързани чрез електролитния мост 3, в тях са потопени неразтворимите оловни електроди 4, последователно се свързват уреда за измерване на силата на протичащия ток 5, съпротивлението 6 и източника на постоянно напрежение 7.



Фигура 1. Схема за определяне на преносни числа

Начин на работа:

1. Двата електрода се почистват с шкурка и се измиват. Чашката 1, която ще бъде катодното пространство, се претегля заедно с единия електрод на електронна везна.

2. В двете чашки се наливат равни обеми, 80 ml, H_2SO_4 и се поставят електродите. Двете пространства се свързват с електролитен мост, който се напълва с разтвор и от двете чашки с помощта на помпичка.

3. Така приготвената електролитна клетка се включва в електрическата верига, показана на фигурата. Започва процесът електролиза, който продължава 1.5 часа. Силата на тока се отчита и записва на 10 минути.

4. Докато се провежда електролизата се определя точната концентрация N_1 на изходния разтвор на H_2SO_4 . Титрува се с NaOH с точна концентрация минимум 3 пъти, като пробите H_2SO_4 са с обем 20 ml.

5. След приключване на електролизата веригата се прекъсва и кранът на електролитния мост се отваря внимателно, така че разтворът да изтече равномерно в двете чашки. Чашка 1 (катодното пространство) + електролитът в нея + електродът се претеглят. Разликата между това тегло и теглото на чашата с електрода от началото на експеримента дава теглото на електролита. Тъй като концентрацията на H_2SO_4 е ниска, масата в g е практически равна на обема на електролита V в ml.

6. Определя се точната концентрация на електролита в катодното пространство N_2 отново чрез титруване 3 пъти с NaOH.

7. Изчислява се разликата

$$N_1 - N_2 = \frac{(V_{01} - V_{02})N_0}{V_{к-на}}, \text{ където}$$

N_0 е концентрацията, а V_{01} и V_{02} са обемите на NaOH.

8. Изчислява се количеството електричество, протекло по време на електролизата

$$Q = I \cdot t$$

$I[\text{A}]$ - силата на тока

$t[\text{s}]$ е времето на протичане на процеса

9. По формула (2) се пресмята преносното число на катионите:

$$t_{H^+} = 1 - \frac{VF(N_1 - N_2)}{It}$$

а преносното число на анионите е съответно $t_{SO_4^{2-}} = 1 - t_{H^+}$

10. Направете извод от съпоставянето на стойностите на преносните числа t_{H^+} и $t_{SO_4^{2-}}$