

ODREĐIVANJE TRANSPORTNIH BROJEVA JAKIH ELEKTROLITA METODOM POKRETNE GRANICE

t_i – transportni broj pojedine jonske vrste
 q_i – količina naelektrisanja prenetog datom jonskom vrstom
 z – broj razmenjenih elektrona
 t – vreme za koje pokretna granica pređe određeni put
 V – zapremina rastvora unutar kapilare između dve oznake

F – Faradejeva konstanta
 I – jačina struje
 u_i – jonska pokretljivost
 λ – molarna provodljivost
 c – koncentracija rastvora



Teorijske osnove

Struju kroz elektrolit prenose katjoni i anjoni. Zbog različitih poluprečnika i naelektrisanja, kao i energija međudejstava sa okolinom, različiti joni različito učestvuju u prenosu struje.

Učešće date jonske vrste u prenošenju struje opisuje se transportnim (prenosnim) brojem, koji se definiše kao količnik naelektrisanja prenetog datom jonskom vrstom i ukupnog naelektrisanja prenetog kroz elektrolit.

$$t_+ = \frac{q_+}{\sum_i q_i} = \frac{u_+}{u_- + u_+} = \frac{\lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \quad \sum_i t_i = 1 \quad (1)$$

Primena

Prema gornjoj jednačini transportni brojevi su povezani sa jonskom pokretljivošću (u_+ , u_-) i specifičnom provodljivošću (λ_+ , λ_-) i stoga su funkcija migracione brzine jona. Ako se pokretljivosti jona razlikuju ($u_+ \neq u_-$, $t_+ \neq t_- \approx 0,5$), količina pojedinačne jonske vrste koje se transportuju/pomere u jedinici vremena su proporcionalne ovim vrednostima. Poznavanje vrednosti transportnih brojeva je od posebne važnosti kod uređaja za skladištenje energije (posebno baterija i kondenzatora) jer omogućavaju njihov optimalni dizajn i sprečavaju nagomilavanje određene jonske vrste u delu ćelije sprečavajući na taj način oštećenja ili prekid rada samog uređaja.

Potrebne vrednosti

F – Faradejeva konstanta, predstavlja naelektrisanje jednog mola elektrona:

$$F = N_A \cdot e, \quad F = (96.485,3329 \pm 0,0006) \text{ C mol}^{-1}$$

V – zapremina rastvora unutar kapilare (za 1 cm visine kapilare,

$$V = (0,116 \pm 0,005) \text{ cm}^3.$$

c_0 – koncentracija polaznog rastvora HCl:

$$c_0 = (0,100 \pm 0,005) \text{ M}$$

Određivanje transportnog broja H^+ jona

Određivanje transportnog broja H^+ jona, t_+ , metodom pokretne granice vrši se pomoću suda u koji su smeštene katoda i anoda kao na **slici 1**.

Donji kraj kapilarne cevi je zatvoren metalom koji može da se anodno rastvara pri prolasku struje (Cu), čiji jon gradi rastvor soli veće gustine od gustine početnog elektrolita.

Elektroda na gornjoj strani se veže kao katoda, ona je sačinjena od materijala koji pri prolasku struje ne menja hemijski sastav (Ag/AgCl).

Kao elektrolit se koristi rastvor HCl, u koji se može dodati malo *metiloranža*, da bi polazni rastvor dobio boju (narandžasto-ružičastu).



Pri prolasku struje, iznad anode se uočava nastajanje blede žutog rastvora bakar-hlorida, usled anodnog rastvaranja bakra. Zapremina ovog sloja vremenom raste, i potiskuje na gore ružičasti rastvor HCl-a.

Količina katodno razvijenih Cl^- jona po Faradejevim zakonima odgovara količini koja je utrošena za građenje bakar-hlorida, tako da se koncentracija HCl održava stalnom.

U eksperimentu se meri vreme t potrebno da se granica pomeri između dve zadate oznake na kapilarnom vertikalnom delu cevi, odnosno meri se brzina pomeranja granice između dva obojena rastvora. Za posmatrano vreme t zapremina nastalog rastvora CuCl_2 koncentracije c je $V = I \cdot t$, što odgovara i zapremini prenetog rastvora HCl, pa je prenosni broj za H^+ :

$$t_+ = \frac{z_+ c V F}{I t}$$

Postupak

1. Priprema Ag/AgCl elektrode

- Srebrnu elektrodu očistiti uranjanjem u NH_4OH (60 sekundi, **u kapeli**), pa isprati destilovanom vodom.
- Zatim uroniti u koncentrovanu HNO_3 (60 sekundi, **u kapeli**) i ponovo isprati destilovanom vodom.
- Tako očišćenu elektrodu spregnuti sa Pt elektrodom u rastvoru 0,1 M HCl.
- Podesiti napon na ispravljaču na 4,0 V i vršiti polarizaciju Ag elektrode:
 - anodnu polarizaciju (Ag elektrodu vezati na + pol, a Pt na –) srebrne elektrode 5 minuta,
 - katodnu polarizaciju (Ag elektrodu vezati za – pol, a Pt na + pol izvora) 4 min,
 - ponoviti anodnu polarizaciju još 5 min,
 - ponoviti katodnu polarizaciju još 4 min.
- Nakon polarizacije, katodu isprati destilovanom vodom, i držati je u njoj, na mračnom mestu, do početka daljeg rada.

2. Priprema serije rastvora HCl različitih koncentracija

Razblaživanjem osnovnog rastvora HCl ($c_0 = (0,100 \pm 0,005)$ M) pripremiti po 100 ml rastvora HCl sledećih koncentracija:

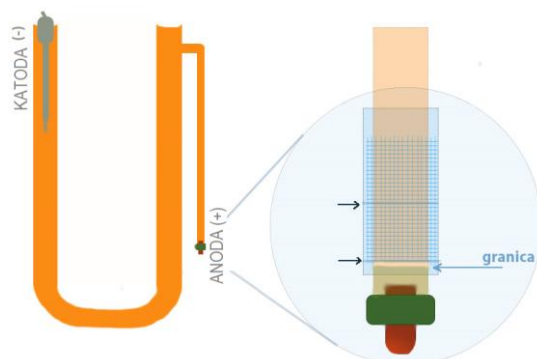
1,25 mM; 2,5 mM; 5 mM; 10 mM i 20 mM.

Pre dopunjavanja normalnih sudova destilovanom vodom do crte, dodati 10 kapi metil-oranža u svaki sud.

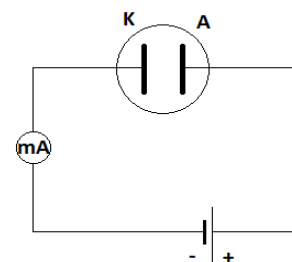
- Merenja vršiti od najrazblaženijeg ka najkoncentrovanijem rastvoru.** Stakleni sud najpre isprati malom količinom rastvora koji se meri. Potom pomoću gumenog steznika pažljivo postaviti bakarnu anodu na užu stakleni deo suda. Zatim nasuti rastvor tako da se ispuni celokupna zapremina suda kako bi postojao električni kontakt između anode i katode. Formirana Ag/AgCl elektroda se postavlja kao na [slici 1](#) uranjanjem u rastvor.
- Ovako pripremljen sud montirati na stalak i preko ampermetra povezati na strujni izvor kao na [slici 2](#). Tokom samog eksperimenta struju treba održavati konstantnom. Jačinu struje podesiti na odgovarajuću vrednost iz [tabele 1](#).

Tabela 1.

c / mM	I / mA
1,25	0,1
2,5	0,2
5	0,4
10	0,6
20	0,8



Slika 1.



Slika 2.

- Po uključivanju izvora struje iznad Cu-anode nastaje bledo žuti rastvor CuCl_2 čija zapremina postepeno raste i dolazi do formiranja lako uočljive granice između dva obojena rastvora (otuda i naziv same vežbe). Pomeriti milimetarski papir tako da se punija linije nađe $\approx 1\text{mm}$ iznad same granice i pripremiti hronometar. U trenutku kada pokretna granica između dva rastvora dostigne donju oznaku na milimetarskom papiru uključiti hronometar, a potom isključiti kada nivo dostigne gornju oznaku. Ponoviti merenje za svih 5 rastvora. Nakon svakog merenja ponovo očistiti Cu-anodu.
- Korišćenjem softvera nacrtati grafik $t_c = f(c^{1/2})$ i iz odsečka odrediti t_c pri beskonačnom razblaženju. Uporediti dobijenu vrednost sa tabličnim podacima.