

Hittorf 法测定离子迁移数实验的改进

孙雅飞 王静怡 曲卫东 冯媛媛*

(曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜 273165)

摘要: 以不同浓度的 CuSO_4 溶液为电解质, Pt 电极和 Cu 电极分别为电解电极, 通过观察通电前后电解质溶液阳极区和阴极区颜色的变化, 定性分析离子的电迁移现象。通过电极上产生/溶解 Cu 的变化量以及 CuSO_4 溶液浓度的变化, 计算了不同浓度 CuSO_4 溶液中离子的迁移数, 并对浓度等因素对迁移数的影响规律进行了探讨。本文对传统离子迁移数的实验进行了改进, 旨在加深学生对离子电迁移现象的认识及对迁移数概念的理解。

关键词: Hittorf 法; 离子迁移数; 电迁移现象; 电极反应

中图分类号: G64; O6

Improvement on the Measurement of Ion Transference Number by Hittorf Method

SUN Ya-Fei WANG Jing-Yi QU Wei-Dong FENG Yuan-Yuan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: The ion electric migration phenomenon in CuSO_4 electrolyte is investigated with Pt and Cu sheets as the electrodes, respectively. The electric migration process is qualitatively analyzed from the color change of the anodic and cathodic solutions before and after the electrolysis. The effect of the electrolyte concentration on the ion transference number is analyzed through the change of the mass of Cu electrodes and the change of the concentration of CuSO_4 solution. By using different electrodes, the electrochemical reactions on the anodes and cathodes are also discussed. This improvement on the ion transference number measurement by Hittorf method aims to deepen the students' understanding of ion electric migration phenomenon by making comparisons of the electrode reactions in different electrolytes with different electrodes.

Key Words: Hittorf method; Ion transference number; Electro-migration phenomenon; Electrode reaction

离子迁移数是描述离子电迁移现象的一个重要物理量。电解质溶液通电后, 由于正、负离子移动的速率不同, 所带电荷不相等, 因此它们在迁移过程中所运载的电量也不同, 把某离子所运载的电流(电量)与通过溶液的总电流(电量)之比称为该离子的迁移数^[1]。基础物理化学实验中, Hittorf 法是测定离子迁移数的常用方法, 该实验在 Hittorf 迁移管中进行, 将已知浓度的电解质溶液装入迁移管, 接通电源后, 正、负离子分别向阴、阳两极定向迁移, 电极上同时有相应的氧化还原反应发生, 通过测定通电一段时间后阴极区和阳极区溶液浓度的变化, 可求算离子的迁移数^[2]。

*通讯作者, Email: fengyy@mail.qfnu.edu.cn

基金资助: 山东省精品课程建设项目; 曲阜师范大学教学改革项目(jg05005, sj201403)

通常, Hittorf法测离子迁移数选用的电解质溶液为稀 H_2SO_4 , H^+ 和 SO_4^{2-} 的迁移数是根据迁移后气体电量计中产生气体的总体积及 H_2SO_4 迁移前后浓度的变化求得。但由于稀 H_2SO_4 为无色溶液, 离子的电迁移现象无法通过电解前后阴极区和阳极区的颜色变化直观看出。本工作在电解质溶液及电极种类的选取上进行了改进, 即以不同浓度的 CuSO_4 溶液为电解质, 并选取 Pt 电极和 Cu 电极分别为电解电极, 通过通电前后阴极区、阳极区和中间区溶液颜色变化, 首先直观、定性地分析离子的电迁移现象, 再通过各区溶液浓度的变化计算 Cu^{2+} 的迁移数。此外, 还分析了电解质溶液的浓度及电极种类等因素对离子迁移数的影响规律, 旨在帮助学生理解电极反应及离子的电迁移现象。

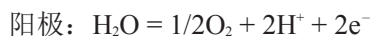
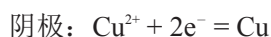
1 实验原理

将已知浓度的 CuSO_4 溶液及稀 H_2SO_4 分别装入 Hittorf 迁移管及气体电量计中, 假设电量计中产生的气体为理想气体, 则通过体系的总电量 $Q_{\text{总}}$ 可通过气体的总体积来测定:

$$Q_{\text{总}} = \frac{4(p - p_w)VF}{3RT}$$

其中, p 为实验时的大气压; p_w 为温度为 T 时水的饱和蒸气压; V 为电量计中产生气体的总体积。

(1) 以 Pt 电极电解时, 阴极与阳极发生的电极反应如下:



Cu^{2+} 所迁移的电量为:

$$Q = nzF$$

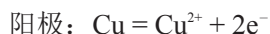
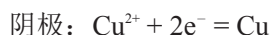
其中 n 为迁移前后 Cu^{2+} 物质的量的变化; z 为 Cu^{2+} 所携带的电荷数; F 为法拉第常数。又有:

$$n = (c_0 - c)V/1000$$

其中 c_0 和 c 分别为迁移前后阳极区 CuSO_4 溶液的浓度; V 为阳极区 CuSO_4 溶液的体积。

根据 $t(\text{Cu}^{2+}) = Q/Q_{\text{总}}$, 可求算 Cu^{2+} 的迁移数。

(2) 若电解电极为 Cu 电极, 阴极和阳极发生的反应为:



阳极区 Cu 电极发生溶解, 生成 Cu^{2+} 进入溶液, 因而阳极区有:

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} + n_{\text{电}} - n_{\text{迁}}$$

阴极区 Cu^{2+} 在电极上还原沉积, 因而阴极区有^[3]:

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} - n_{\text{电}} + n_{\text{迁}}$$

其中, $n_{\text{前}}$ 和 $n_{\text{后}}$ 分别为通电前、后阳极区或阴极区含 Cu^{2+} 的物质的量; $n_{\text{电}}$ 为电解过程中阳极上 Cu 溶解或在阴极 Cu 析出的物质的量; $n_{\text{迁}}$ 为迁移出阳极区或迁移进阴极区 Cu^{2+} 的物质的量。

根据 $t(\text{Cu}^{2+}) = n_{\text{迁}}/n_{\text{电}}$, 可以求出 Cu^{2+} 的迁移数^[4]。

2 实验部分

2.1 实验仪器与药品

Hittorf 迁移管 1 套; Pt 电极 2 支; Cu 电极(99.99%)若干; 精密稳流电源 1 台; 气体电量计 1 套; 移液管; 烧杯; 容量瓶; 碱式滴定管; 分析天平; 碘量瓶; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A.R.); KI 溶液(10%); 淀粉指示剂(0.5%); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液($0.1184 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); H_2SO_4 溶液($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); KSCN 溶液(10%); HCl 溶液($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2.2 实验方法

将 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液装入 Hittorf 迁移管内, 在阴极区和阳极区各插入一支 Pt 电极, 将稀 H_2SO_4 装入气体电量计中, 移动水准管, 使管内液面相平, 塞上橡皮塞, 记下液面的起始刻度。

连接好装置, 打开精密稳流电源开关, 调节电流为 20 mA , 设定迁移时间为 90 min , 比平水准管和量气管内液面高度, 记录此时刻度。实验结束后, 立即用夹子夹紧连接处的橡胶管, 关闭电源, 轻弹水准管使气体全部逸出, 再次比平并记录此时刻度。

称量 3 个洁净干燥的烧杯, 准确记录其质量, 并标号 1、2、3, 将迁移管内溶液放入烧杯中再准确称其质量。

实验结束后, 将 Pt 电极取出浸泡在浓 HNO_3 中, 待 Cu 完全溶解后, 用去离子水清洗 Pt 电极, 备用。若电解电极为 Cu 电极, 则分别于实验前后仔细处理电极, 用蒸馏水和无水乙醇依次冲洗后, 干燥、称重。根据 Cu 电极实验前后质量差, 计算迁移数。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定: 用移液管移取 20 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液于碘量瓶中, 先后加入 4 mL HCl 溶液和 8 mL KI 溶液, 充分摇匀放在暗处 5 min , 加 80 mL 蒸馏水, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色, 加入 1 mL 淀粉指示剂, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至亮绿色, 30 s 后不褪色即为终点, 平行 3 次取平均值。

CuSO_4 溶液的滴定: 取 10 mL 迁移后的阳极 CuSO_4 溶液于碘量瓶中, 加 1 mL H_2SO_4 溶液及 3 mL KI 溶液, 振荡摇匀, 放置暗处 $5-10 \text{ min}$, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色后, 加 1 mL 淀粉指示剂, 继续滴定至浅蓝色, 再加入 2.5 mL KSCN 溶液, 溶液颜色加深, 继续滴定至刚好出现砖红色沉淀, 30 s 后不褪色即为终点, 平行 3 次取平均值。

将 Pt 电极换作 Cu 电极, 重复以上步骤。

原始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液迁移前后的测定过程同上。

3 结果与讨论

3.1 Cu^{2+} 迁移数的求算

表 1 和表 2 分别是以 Pt 电极和 Cu 电极为电解电极时, 各电化学参数及 Cu^{2+} 迁移数的数据处理结果。由表 1 可见, 以 Pt 电极为电解电极时, Cu^{2+} 的迁移数与 CuSO_4 溶液浓度的变化关系不大, 均为 0.39 左右。当电解电极换作 Cu 电极时(表 2), 我们观察到了类似的现象, 即 Cu^{2+} 的迁移数没有受到 CuSO_4 溶液浓度变化的影响, 而且与电解电极为 Pt 电极时得到的迁移数基本一致。这说明 CuSO_4 溶液中 Cu^{2+} 的迁移数与电解时选取的电极种类并无直接关系, 无论是选用不参与电极反应的惰性电极 Pt, 还是选用直接参与电极反应的活泼电极 Cu, 计算得到的 Cu^{2+} 的迁移数基本一致。此外, 根据 $t_+ + t_- = 1$, 可知 SO_4^{2-} 的迁移数为 0.61 左右。 Cu^{2+} 的迁移数小于 SO_4^{2-} 的迁移数, 表明在电解过程中, Cu^{2+} 所迁移的电

表 1 采用 Pt 电极时不同浓度 CuSO_4 溶液中的电化学参数

$c_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V/mL	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Q/C	$Q_{\text{总}}/C$	$t(\text{Cu}^{2+})$
0.20	8.60	0.1980	18.72	47.77	0.39
0.10	4.15	0.0990	9.19	22.98	0.40
0.05	2.60	0.0494	5.52	14.39	0.38

表 2 采用 Cu 电极时不同浓度 CuSO_4 溶液中的电化学参数

$c_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$m_{\text{前}}/\text{g}$	$m_{\text{后}}/\text{g}$	$10^4 n_{\text{电}}/\text{mol}$	$10^4 n_{\text{迁}}/\text{mol}$	$t(\text{Cu}^{2+})$
0.20	0.1971	0.1614	0.1788	2.74	1.080	0.39
0.10	0.0980	0.1815	0.1946	2.06	0.800	0.39
0.05	0.0485	0.1510	0.1601	1.43	0.556	0.39

量少于 SO_4^{2-} 迁移所带的电量,这可能与离子的水化程度有关。通常情况下,正离子水化程度比负离子高,较大的水化层的存在使得正离子在迁移过程中受到较大阻力,所以相同条件下正离子的迁移数比负离子小。

3.2 迁移后阴极区、阳极区和中间区溶液颜色变化

当电解电极为 Pt 电极时,通电一段时间后发现,阳极区和阴极区电极附近的溶液颜色均变浅,说明两区 CuSO_4 溶液的浓度在电解之后均有所降低,这一现象与实验测定的结果是一致的(表 1)。这是因为,通电后溶液中的 SO_4^{2-} 向阳极迁移, Cu^{2+} 向阴极迁移并在阴极发生还原反应生成 $\text{Cu}(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu})$,由于阴极区发生还原反应所消耗的 Cu^{2+} 来不及得到补充,即 Cu^{2+} 的电迁移速度远不及发生电极反应消耗的 Cu^{2+} 速度快,电极反应与离子迁移的总结果导致了阴极区 Cu^{2+} 浓度降低,溶液颜色变浅;在阳极区,由于 Cu^{2+} 向阴极定向迁移致使电极附近溶液浓度降低,颜色变浅;而中间区 Cu^{2+} 浓度基本不变,因此溶液颜色没有明显变化。

当电解电极为 Cu 电极时,通电一段时间后发现,阳极区电极附近溶液颜色明显变深,而阴极区溶液颜色变浅,这一现象与 Pt 电极作为电解电极时完全不同。通电后,阳极区溶液中的 Cu^{2+} 向阴极迁移,同时作为阳极的 Cu 电极自身发生氧化反应不断溶解生成 Cu^{2+} 进入溶液中($\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$),由于 Cu^{2+} 的迁移速度远不及电极反应生成 Cu^{2+} 的速度,因此阳极附近 Cu^{2+} 的滞留造成浓度增大、颜色变深。在阴极区, Cu^{2+} 在电极上发生还原反应生成 $\text{Cu}(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu})$,由于发生还原反应所消耗的 Cu^{2+} 来不及得到补充,即 Cu^{2+} 的电迁移速度远不及发生电极反应消耗的 Cu^{2+} 速度快,结果导致阴极区 Cu^{2+} 的浓度降低、溶液颜色变浅,这一现象与实验测定的结果一致(表 2)。中间区溶液颜色没有明显变化, Cu^{2+} 浓度近似看作不变。

本实验中,滴定终点的判断非常关键,这是容易引起较大实验误差的原因之一。此外,电流强度和通电时间也是需要反复优化的物理量,这两个因素都会直接造成阴极析出 Cu 的质量和状态发生改变。电流强度过低或通电时间短,容易使得阴极析出 Cu 的质量较少,称量时会产生较大误差;电流强度太大容易使阴极上还原析出的 Cu 较为松散、易于脱落,如果此时通电时间过长,在阴极则会有明显的 Cu 脱落现象发生。经过反复尝试,本实验确定电流强度为 20 mA、通电时间为 90 min 为宜,不宜超过 2 h。实验完毕后,务必仔细测定中间区溶液的浓度,中间区浓度不变是实验成败的关键。因此,实验过程中凡是能引起溶液搅动和扩散的因素必须严格避免。

一般来说,对于正、负离子价数相同的电解质溶液来说(比如 CuSO_4 溶液),浓度对迁移数的影响应该不大,因为浓度增加,正、负离子间的引力增大,运动速度均按比例减慢,即浓度对正、负离子影响的程度应该是相同的。由表 2 可见,以 Cu 为电极时,所研究的 3 种浓度的溶液中, Cu^{2+} 迁移数基本不变,这一结果与理论分析相符。但是,以 Pt 为电极时,3 种浓度溶液中 Cu^{2+} 迁移数却略有不同,可能因为实验误差所致,但在误差允许范围内。此外,比较表 1 和表 2 中的迁移数结果可以看出,虽然以不同电极进行实验,得到的 Cu^{2+} 迁移数差别不大,但从理论上讲,离子的电迁移过程应该主要与离子水化半径、电荷数、溶剂的黏度和实验温度等因素有关,电解时所用的电极不会影响离子的电迁移过程,对于 0.10 和 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 两个浓度的溶液,实验中用 Pt 电极和 Cu 电极测定的结果略有不同,我们推测这可能还与离子的扩散有关。在溶液的 3 种传质过程中(对流、扩散和迁移),离子的扩散常常与迁移同时进行。以 Pt 为电极测量时,阳极消耗 OH^- 析出氧气,溶液中生成大量 H^+ , H^+ 承担了大量导电任务;而以 Cu 为电极测量时,阳极 Cu 溶解产生的 Cu^{2+} 将不可避免地发生扩散现象,且扩散方向与电迁移方向是同向的。这些迁移外的传质过程在求算迁移数时并未考虑进去,致使以 Pt 和 Cu 两种电极测量时,得到的迁移数结果略有差异。有关离子扩散对迁移数的影响规律在以后的工作中还将继续进行深入研究。

4 结 论

本工作对 Hittorf 法测定离子迁移数实验进行了改进, 分别选用 Pt 和 Cu 电极, 对 CuSO_4 溶液中离子的迁移数进行了测定。研究发现, Cu^{2+} 的迁移数与所选用的电解电极关系不大, 无论是选用不参与电极反应的惰性电极 Pt, 还是选用直接参与电极反应的活泼电极 Cu, 计算得到的 Cu^{2+} 迁移数基本一致。此外, Cu^{2+} 的迁移数与 CuSO_4 溶液的浓度也并无直接关系。在所研究的浓度范围内 ($0.05-0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Cu^{2+} 的迁移数基本不变, 均为 0.39 左右, SO_4^{2-} 则为 0.61 左右。 Cu^{2+} 的迁移数略低于 SO_4^{2-} 的迁移数可能与正离子较强的水化作用有关。以 CuSO_4 溶液为电解质, 以 Pt 或 Cu 为电极可以直观看出来阴极区和阳极区溶液颜色的变化, 根据其颜色变化可以初步判断离子的电迁移规律, 使实验更加直观、有趣。实验结果与理论相结合, 更有利于加深学生对离子电迁移现象的认识以及对离子迁移数概念的理解。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 候文华. 物理化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 张洪林, 杜 敏, 魏西莲, 姬泓巍. 物理化学实验. 修订版. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2013.
- [3] 聂龙辉. 广东化工, **2010**, 37 (2), 75.
- [4] 胡扬剑, 欧阳跃军. 怀化学院学报, **2004**, 23 (2), 37.