

迁移管形状对希托夫法测定离子迁移数结果的影响

杨金月 朱 静 高 卫 淳 远*

(南京大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心, 南京 210023)

摘要: 在希托夫法测定 Cu^{2+} 离子迁移数的物理化学实验教学中, 目前常用直形和 U 形两种类型的迁移管, 其中使用 U 形迁移管从阴极区溶液浓度变化算出的迁移数误差较大。以 CuSO_4 为电解质, Cu 电极为电解电极, 采用分光光度法分别测定了通电后直形、U 形和 n 形三种迁移管中 CuSO_4 溶液浓度随高度的分布情况。研究发现, 迁移管的形状对中部区溶液的浓度有较大影响。对于 U 形和 n 形迁移管, 由于阴极位于迁移管底部, 主要受重力作用引起的对流因素的影响, 通电后中部区浓度会发生明显改变, 并影响到阴极区溶液浓度, 导致误差较大; 使用直形迁移管受该因素的影响很小, 能得到更为准确的结果。

关键词: 物理化学实验; 离子的电迁移; 希托夫法; 迁移管形状

中图分类号: G64; O6

Influence of the Shape of Transfer Tube on Determining Ion Transference Number by Hittorf Method

YANG Jin-Yue ZHU Jing GAO Wei CHUN Yuan*

(National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China)

Abstract: In physical chemistry experiment, straight and U-shaped transfer tubes are often used for determining Cu^{2+} ion transference number by Hittorf method. When a U-shaped transfer tube is used, the result calculated from the concentration change of cathode chamber solution usually has a significant error. The concentration distributions of CuSO_4 solution with height in the straight, U and n-shaped transfer tubes after electrolysis were investigated via spectrophotometry, using CuSO_4 and Cu hoops as electrolyte and electrodes, respectively. It is found that the shape of transfer tube has a great effect on the concentration of central chamber solution. Because the cathode locates at the bottom of the U-shaped and n-shaped transfer tubes, the concentration of central chamber solution changes a lot after electrolysis due to convection caused by the gravity effect, and the concentration of cathode chamber solution is also affected. It would bring a significant error to the measurement of ion transference number. Contrarily, this effect is ignorable if a straight-shaped transfer tube is used, and thus more accurate result can be obtained.

Key Words: Physical chemistry experiment; Ion transference number; Hittorf method; Shape of transfer tube

离子迁移数是电化学的一个重要概念, 表示某种离子所传导的电量与通过溶液的总电量之比。通

*通讯作者, Email: ychun@nju.edu.cn

基金资助: 江苏高校品牌专业建设工程项目; 南京大学“十三五”实验教学改革研究课题

过离子迁移数测定, 学生可以对离子的电迁移现象、法拉第定律的应用有直观的认识和全面的了解, 因而离子迁移数的测定是国内各高校开设的一个重要电化学实验。测定离子迁移数的方法主要有希托夫法、界面移动法和电动势法^[1-4]。其中希托夫法测得的结果为表观迁移数, 并非真实迁移数^[5], 但是由于该方法原理简明、操作简便, 在国内高校物理化学实验教学中得到广泛使用^[6-8]。

希托夫法测定离子迁移数的基本原理如下: 当通电于电解质溶液时, 溶液中的正、负离子分别向阴极和阳极移动, 同时在电极界面也会发生氧化还原作用, 其通入的总电量等于正、负离子所传导的电量之和, 也与电极界面发生变化的物质的量成正比。其计算公式如下:

$$t_+ = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} \quad (1)$$

其中 $n_{\text{电}}$ 表示通入的电量, 可从库仑计测定, 或者从通入电流与时间乘积获得; $n_{\text{迁}}$ 为传导的电量, 可以从通电前后电极附近溶液浓度的变化来计算。为此通常先将整份溶液分为阳极区、中部区和阴极区, 然后根据电极反应和离子流向来建立传导的电量与离子浓度变化的关系。若阴极和阳极均为铜电极, 电解质为 CuSO_4 , 则对于阳极区而言, 通电前后阳离子物质的量变化为:

$$n_{\text{后}} - n_{\text{前}} = n_{\text{电}} - n_{\text{迁}} \quad (2)$$

而在阴极区阳离子物质的量变化为:

$$n_{\text{后}} - n_{\text{前}} = n_{\text{迁}} - n_{\text{电}} \quad (3)$$

最早的希托夫法装置采用直形迁移管(图1a), 按照长度比4:2:4分为3个区(或者按照4:1:1:4分为4个区)来进行测定。由于通电完成后所有的液体均需从迁移管下端放出, 放液过程中可能引入气泡或者形成湍流, 导致各区溶液部分混合, 对实验结果带来影响。因而后期对直形迁移管进行改进, 设计出U形迁移管, 见图1b。其优势为通电结束后三个分区溶液可以分别从不同的出口放出, 互不干扰。

在长期教学过程中我们发现, 采用U形迁移管进行测定, 学生的实验结果中由阳极区算的迁移数较为准确, 而由阴极区算出结果误差较大, 并且中部区的浓度在通电前后也有明显的变化。通常认为希托夫法测定离子迁移数误差主要来源于扩散、对流等因素。由于通电后各区离子浓度会发生变化, 离子有自发从高浓度到低浓度扩散的趋势。但是扩散效应影响的范围有限, 并且同时存在于阳极区和阴极区, 因而很难从扩散效应来解释U形迁移管中阳极区和阴极区实验结果的不同。为此在本文中, 我们针对U形迁移管误差的来源开展研究, 并和采用直形迁移管的结果进行比较, 以期进一步完善希托夫法测定离子迁移数实验。

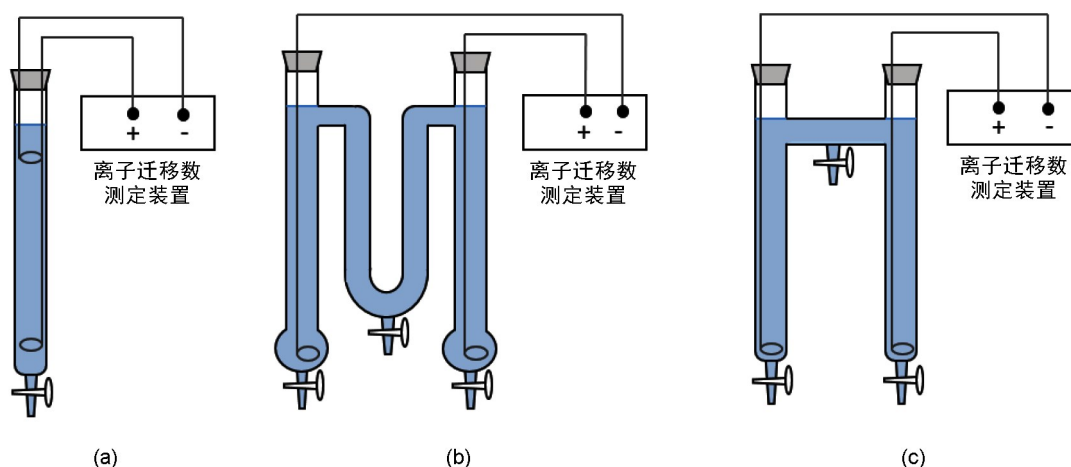


图1 不同形状迁移管测定迁移数线路图

(a) 直形迁移管; (b) U形迁移管; (c) n形迁移管

1 实验方案

1.1 实验仪器和药品

HTF-7C 离子迁移数测定装置 1 套；数字精密直流稳流电源 1 台；直形迁移管、U 形迁移管和 n 形迁移管各 1 根；环状铜电极 2 根；尤尼柯 7200 型分光光度计(配比色皿)1 台；电子分析天平；锥形瓶；移液管；烧杯；计时器；碱式滴定管；CuSO₄ 电解液 (0.08 mol·L⁻¹)；Na₂S₂O₃ 标准溶液(0.0500 mol·L⁻¹)；10% KI 溶液；CH₃COOH 溶液(1 mol·L⁻¹)；淀粉指示剂(0.5%)。

1.2 实验方法

1.2.1 离子迁移数的测定^[1]

清洗迁移管，并用 CuSO₄ 电解液荡洗迁移管两次，再加入该溶液至适当位置。将迁移管垂直夹持，并将处理清洁后的两根电极浸入(如图 1 所示)。对于直形迁移管，调节两电极之间距离约为 20 cm，使阳极在液面下大约 4 cm 处，阴极距离底部约 4 cm；对于 U 形和 n 形迁移管，两根电极均处于接近于底部的位置，将液面调至中部管拐弯口上部高度。按图 1 连接好装置，接通电源，控制电流为 18.00 mA，通电 90 min，并记录平均室温。对于直形迁移管，停止通电后，首先将迁移管的溶液按照 4 : 2 : 4 的体积比划分“阳极区”“中部区”和“阴极区”，分别缓慢放入已称过空瓶质量的干净锥形瓶中，然后再分别称装入液体后的重量；对于 U 形和 n 形迁移管，放样顺序不同，先放下中部区的溶液，再分别放下阴极和阳极区的溶液。分别向所得各区溶液中加入 10% KI 溶液 10 mL、1 mol·L⁻¹ 醋酸溶液 10 mL，用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定，滴至淡黄色时加入 1 mL 淀粉指示剂，再滴至紫色消失，根据所用 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积和浓度以及称量数据计算各区溶液的 CuSO₄ 浓度。另取一定量 CuSO₄ 电解液，称重后用同样方法滴定，测定 CuSO₄ 电解液原溶液浓度。从通电前后阳极和阴极区溶液 CuSO₄ 浓度变化关系可计算出物质的量变化关系，再从电流和时间的乘积计算出通入的电量，则可以通过式(2)或式(3)算出传导的电量，最后由式(1)可计算出 Cu²⁺ 离子的迁移数。

1.2.2 通电后迁移管中 CuSO₄ 溶液浓度随高度分布的测定

配制 CuSO₄ 标准溶液，按照前述方法分析其浓度，并稀释为初始浓度的 0.75、0.50 和 0.25 倍，分别在 CuSO₄ 溶液最大吸收波长处(810 nm)测定其吸光度。以吸光度对浓度作图并进行线性拟合($R^2 \approx 1.00$)，求得 CuSO₄ 溶液摩尔消光系数。按照前面的方法搭建装置，并接通电源，待通电结束后，从迁移管下端活塞处分步缓慢放出液体，每次约 3 mL，然后使用分光光度计在 810 nm 波长处测定其吸光度，获得该处 CuSO₄ 溶液的平均浓度。以浓度对所测电解液在迁移管中位置(距离底部的高度)作图，即可得到通电后迁移管中 CuSO₄ 溶液浓度随高度的分布情况。

2 结果与讨论

2.1 不同迁移管测定结果

使用 U 形和直形两种迁移管测定了 CuSO₄ 溶液中 Cu²⁺ 离子的迁移数。由于采用 U 形迁移管测得中部区 CuSO₄ 浓度与原溶液浓度相差较大，在计算离子迁移数时分别以母液浓度和中部区浓度作为通电前 CuSO₄ 电解液浓度来进行处理，结果列入表 1 中。

从表 1 可以看出，U 形和直形两种迁移管上测出结果有显著的不同。在实验条件下，CuSO₄ 溶液中 Cu²⁺ 迁移数的理论值为 0.39 (数据未列入图表中)。采用 U 形迁移管测定时，从不同区通电前后浓度变化算出的迁移数相差较大，从阴极区算出结果远大于理论值，而阳极区算出结果小于理论值。其中从阳极区和原溶液浓度关系算出的 Cu²⁺ 离子迁移数与理论值 0.39 较为接近，但也有约 10% 的误差。相反，采用直形迁移管进行测定，从通电前后阳极区和阴极区浓度变化算出的 Cu²⁺ 离子迁移数非常接近，并且也和理论值相符。显然从直形迁移管测出结果更为准确。

使用 U 形迁移管测定时中部区与原溶液浓度差别较大，这可能是导致测出结果误差较大的主要

表1 从不同形状迁移管测得 CuSO_4 电解液中 Cu^{2+} 离子的迁移数

迁移管形状	t_+			
	阳极-中部	阳极-原溶液	阴极-中部	阴极-原溶液
U形	0.20	0.35	0.67	0.52
直形	0.39	—	0.38	—
n形	-0.02	0.34	1.01	0.65

原因。为了避免中部区液体体积太大，U型迁移管中部区管径要明显小于两边阳极和阴极管管径。管径的差别会导致通电时各区溶液发热程度不同，因而通电后中部区溶液温度要高于两边阳极和阴极管溶液的温度。由于离子的电迁移速率与温度有关^[5]，这样一种“低-高-低”温差的形成可能会造成 Cu^{2+} 离子从阳极区进入中部区的量少于从中部区流出到阴极区的量，这可能为通电后中部区 Cu^{2+} 离子浓度降低的一个原因。

为了避免管径不同带来的影响，我们重新设计了一种n型迁移管(图1c)。该迁移管中部区的管径与阳极和阴极区管径完全一样，并且阳极区、中部区和阴极区所容纳电解液体积约为4:2:4，与直形迁移管分区相同。采用n形迁移管测定了 CuSO_4 中 Cu^{2+} 离子的迁移数，结果也列入表1中。可以看出，以n形迁移管测得 Cu^{2+} 离子的迁移数与理论值也有较大差别。其中从阳极区和原溶液浓度关系算出结果与U形迁移管近似，而从其他区算出结果比U形迁移管的结果更差，甚至出现了负值和大于1这种明显不合理的情况。由于管径相同，通电后n形迁移管各区温度差别很小，但是实验结果发现中部区浓度还是明显小于原溶液浓度，甚至与阴极区溶液浓度几乎相同。这说明管径的改变导致温度的变化并不是中部区浓度减少的主要因素。

2.2 不同形状迁移管中 CuSO_4 溶液浓度随高度分布

为了进一步剖析使用U形迁移管测定迁移数时误差的来源，利用 CuSO_4 溶液在可见光区有吸收，其吸光度变化在一定范围内与浓度成正比，我们通过分光光度法测定了通电后在不同形状迁移管中 CuSO_4 溶液浓度随高度变化情况，所得结果如图2-图4所示。

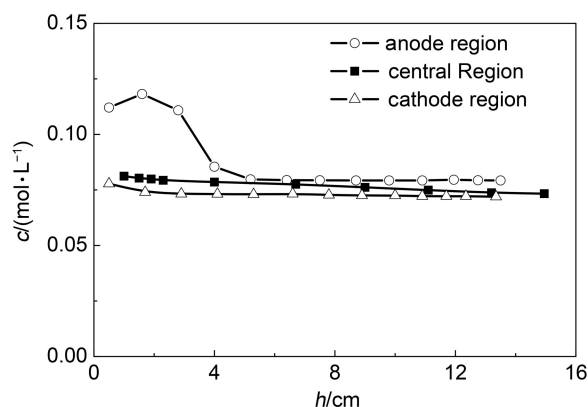
图2 U形迁移管中不同区 CuSO_4 溶液浓度随高度的变化情况

图2显示了U形迁移管中不同区溶液浓度随高度的分布。可以看出，通电后中部区溶液浓度随高度并非恒定不变，而是从下到上逐渐减少。在最上端溶液的浓度仅为 $0.0733 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，远小于原溶液浓度 $0.0793 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；阳极管上端溶液浓度与原溶液比较接近，在下端接近于阳极附近浓度有显著增加；而整份阴极管中溶液的浓度都小于原溶液浓度，并随高度增加呈现缓慢下降的趋势，在阴极附近并未发生突跃。

图3显示了直形迁移管中 CuSO_4 溶液浓度随高度的变化情况。可以看出，通电后浓度随高度呈现“上升-水平-上升”三段式分布。两电极中间溶液的浓度在大约 15 cm 长范围内维持定值不变，并且与原溶液浓度相差很小，说明通电前后中部区溶液浓度能够维持基本不变。与中部区不同，在接近阴极附近溶液浓度显著降低，而在接近阳极附近溶液浓度显著增加，出现两个突跃。

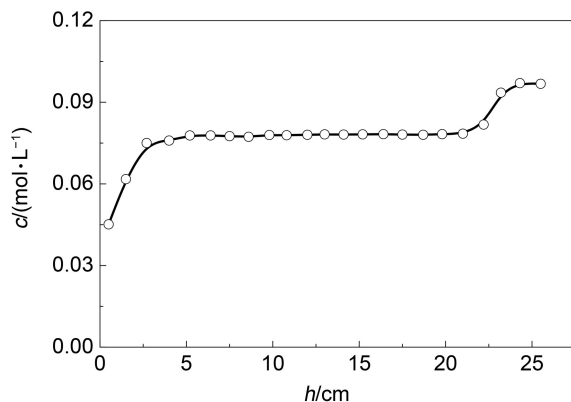


图3 直形迁移管中 CuSO_4 溶液浓度随高度的变化情况

图4显示了 n 形迁移管中不同区 CuSO_4 溶液浓度随高度的分布。由于中部区管道水平放置且处于迁移管的上端(见图 1c)，溶液的高度按照与阴极管底部的距离来计算。可以看出，通电后，阳极区和阴极区溶液浓度变化曲线与 U 形迁移管近似，前者在阳极附近有明显突跃而后者随高度增加缓慢降低。中部区溶液的浓度从下到上也是逐渐降低，并且数值与阴极区溶液也很接近，说明 n 形迁移管中部区与阴极区溶液的浓度相差不大，均明显小于原溶液浓度。

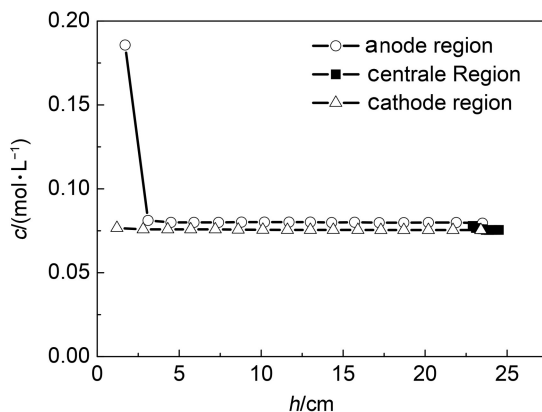


图4 n形迁移管中不同区 CuSO_4 溶液浓度随高度的变化情况

2.3 迁移管形状的不同影响迁移数测定的原因

从直形迁移管两电极之间溶液浓度随高度的变化可知，在本实验条件下阴极和阳极处扩散效应波及范围较窄，只有 2.5 cm 左右，而几种迁移管中部区溶液距离阴极和阳极的位置均远远大于 2.5 cm，因而中部区浓度不会受到扩散效应的影响，不能从扩散效应去解释不同迁移管中所测结果的差别。

从前面不同形状迁移管中通电后 CuSO_4 溶液浓度变化情况可知，直形迁移管中的结果更符合离子电迁移的规律：中部区由于离子迁入和迁出的速率相等， Cu^{2+} 离子浓度维持不变；阴极区由于 Cu^{2+} 离子在电极上放电(也即单质铜析出)速率大于 Cu^{2+} 离子迁入速率，导致其浓度降低；而阳极区由于 Cu 被

氧化(也即释放出 Cu^{2+} 离子)的速率大于 Cu^{2+} 离子迁出速率,导致其浓度增加。U形和n形迁移管中阳极管变化趋势与直形迁移管相似,而阴极管整体变化比较平缓,浓度也均低于原溶液浓度。值得注意的是,三种迁移管中阴极所处位置有所不同。U形和n形迁移管阴极处于迁移管底部,而直形迁移管中阴极处于上端。由于通电后阴极部 Cu^{2+} 离子浓度降低,对于U形和n形迁移管,阴极在下面,导致电迁移发生后阴极管下端 Cu^{2+} 离子浓度小于上端浓度,因而阴极附近 CuSO_4 溶液的密度要小于上端溶液的密度。受重力作用的影响,阴极管上端的 CuSO_4 会自动“沉降”到下端形成对流,导致最终阴极管中溶液浓度随高度变化不大,均明显小于原溶液浓度;对于U形迁移管,由于阴极区上端溶液与中部区相通,阴极区上端 CuSO_4 溶液的对流也会影响到中部区上端溶液,导致其浓度降低。此外,收集到的中部区溶液也会包含一部分阴极和阳极区上端的溶液。这样,中部区 CuSO_4 溶液的浓度会低于原溶液浓度,同时造成阴极区 CuSO_4 溶液浓度偏大,带来较大误差;对于n形迁移管,整个中部区溶液都处于阴极区溶液上方,均受到由于重力作用导致的对流影响,因而其浓度与阴极区相似,远低于原溶液浓度,对迁移数的计算带来更大影响;相反对于直形迁移管,由于阴极处于上端,通电后两电极之间 Cu^{2+} 离子浓度从上到下是由稀到浓的关系,不受这种对流作用的影响,因而能够基本保障电极附近 Cu^{2+} 离子浓度只受电迁移和电极反应控制,从而可获得更为准确的数值。由于三种迁移管的阳极均处于迁移管的最下端,通电后阳极区 Cu^{2+} 离子浓度变大,相应地从上到下均为由稀到浓的关系,重力作用带来的对流影响都可以忽略不计,因而三种迁移管中阳极区的浓度变化趋势较为相似,算出的迁移数与理论值更为接近。因此,我们认为不同形状迁移管所测迁移数差别较大的主要原因在于阴极所处位置的不同,导致重力作用带来的对流影响程度不同,从而使中部区和阴极区溶液浓度发生了不同程度的变化。

值得注意的是,对于两电极间距为20 cm的直形迁移管,按4:2:4分区中部区长度仅为4 cm,远远小于实验测出浓度未发生变化的15 cm长度,显然中部区浓度不会受到阴极和阳极反应的影响。此外由于各区溶液均从直形迁移管底部放出,在收集中部区溶液以前大约有5 cm长的中部区溶液冲洗阳极和阳极区的迁移管壁,进一步减少了溶液残留带来的实验误差。

3 结 语

迁移管的形状对 CuSO_4 离子迁移数的测定有很大影响。使用直形迁移管测得数据更为准确,使用U形或者n形迁移管从阴极区浓度变化算出的结果误差较大,主要源于阴极在迁移管中处于底部位置,受重力作用影响,密度较大的中部区 CuSO_4 溶液通过对流进入阴极区,改变了中部区和阴极区 CuSO_4 的浓度。

参 考 文 献

- [1] 邱金恒,孙尔康,吴 强. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- [2] 张国林,刘正铭. 实验室研究与探索, **2000**, No. 4, 100.
- [3] 沈 丽,赵亚萍,竺海能,咸春颖. 实验室科学, **2014**, 17 (6), 29.
- [4] 赵燕萍,吴兆民,曾 昊,崔 萍. 襄樊学院学报, **2001**, 22 (5), 59.
- [5] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,侯文华. 物理化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [6] 聂龙辉. 广东化工, **2010**, 37 (2), 75.
- [7] 张常山. 大学化学, **1999**, 14 (6), 51.
- [8] 孙雅飞,王静怡,曲卫东,冯媛媛. 大学化学, **2016**, 31 (12), 59.