

离子迁移数测定

一 实验目的

掌握界面移动法测定 H^+ 离子迁移数的基本原来和方法,通过求算 H^+ 离子的电迁移率,加深对电解质溶液有关概念的理解。

二 实验原理

电解质溶液的导电是靠溶液内的离子定向迁移和电极反应来实现的。而通过溶液的总电量 Q 就是向两极迁移的阴、阳离子所输送电量的总和。现设两种离子输送的电量分别为 Q_+ 、 Q_- , 则总电量

$$Q = Q_+ + Q_- = It \quad (2-124)$$

式中 I 为电流强度, t 为通电时间。

为了表示每一种离子对总电量的贡献,令离子迁移数为 t_+ 与 t_- , 则:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q}$$

(2-125)

离子的迁移数与离子的迁移速度有关,而后者与溶液中的电位梯度有关。为了比较离子的迁移速度,引入离子电迁移率概念。它的物理意义为:当溶液中电位梯度为 $1\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ 时的离子迁移速度,用 u_+ 、 u_- 表示,单位为 $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ 。

本实验采用界面移动法测定 HCl 溶液中 H^+ 离子的迁移数,其原理如图 2-58 所示。在一根垂直安置的有体积刻度的玻璃管中,装入含甲基橙指示剂的 HCl 溶液,顶部插入 Pt 丝作阴极,底部插入 Cd 极作阳极。通电后, H^+ 离子向 Pt 极迁移,放出氢气, Cl^- 离子向 Cd 极迁移,且在底部与由 Cd 电极氧化而生成的 Cd^{2+} 离子形成 CdCl_2 溶液,逐步替代 HCl 溶液。由于 Cd^{2+} 离子的电迁移率小于 H^+ 离子,所以底部

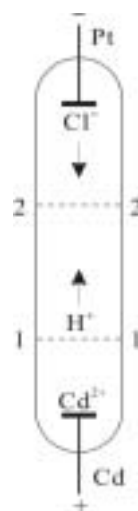


图 2-58 迁移管中离子迁移示意图

的 Cd^{2+} 离子总是跟在 H^+ 离子后面向上迁移。因为 CdCl_2 与 HCl 对指示剂呈现不同的颜色，因此在迁移管内形成了一个鲜明的界面。下层 Cd^{2+} 离子层为黄色，上层 H^+ 离子层为红色。这个界面移动的速度即为 H^+ 离子迁移的平均速度。

若溶液中 H^+ 离子浓度为 c_{H^+} ，实验测得 t 时间内界面从 1-1 到 2-2 移动过的相应体积为 V ，则根据式(2-124)与式(2-125)， H^+ 离子的迁移数为

$$t_{\text{H}^+} = \frac{c_{\text{H}^+} VF}{It} \quad (2-126)$$

式中 F 为法拉第常数， $96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

应该指出，由于迁移管内任一位置都是电中性的，所以当下层的 H^+ 离子迁移后即由 Cd^{2+} 离子来补充。这样，稳定界面的存在意味着 Cd^{2+} 离子的迁移速度与 H^+ 离子的迁移速度相等。即

$$u_{\text{Cd}^{2+}} \left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{Cd}^{2+}\text{层}} = u_{\text{H}^+} \left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{H}^+\text{层}} \quad (2-127)$$

式中 $\left(\frac{dE}{dl} \right)$ 为迁移管内的电位梯度，即单位长度上的电位降。

因为离子电迁移率不同， $u_{\text{Cd}^{2+}} < u_{\text{H}^+}$ ，所以 $\left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{Cd}^{2+}\text{层}} > \left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{H}^+\text{层}}$ 。

此式表明 Cd^{2+} 离子层电位梯度比 H^+ 离子层大，也即 Cd^{2+} 离子层单位长度的电阻较大。因此，若在下层有 H^+ 离子，其迁移速度不仅比同层的 Cd^{2+} 离子快，而且要比处在上层的 H^+ 离子也快，它总能赶到上层去。反之，超前的 Cd^{2+} 离子也必会减慢迁移速度而到下层来。这样，形成并保持了稳定的界面。同时，随着界面上移， H^+ 离子浓度减小， Cd^{2+} 离子浓度增加，迁移管内溶液电阻不断增大，整个回路的电流会逐渐下降。

通过离子迁移数的测定，用下式可求得离子的电迁移率：

$$u_+ = \frac{t_+ \Lambda_m}{F}, \quad u_- = \frac{t_- \Lambda_m}{F} \quad (2-128)$$

式中 Λ_m 为一定温度下溶液的摩尔电导率，单位为 $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

三 试剂与仪器

试剂： $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液，0.1%的甲基橙指示剂，Cd 棒($\phi 3\times 30\text{ mm}$)，Pt 丝。

仪器：带恒温水夹套迁移管，300V 直流电源， 100Ω 标准电阻，毫安表，数字电压表，秒表。

仪器装置见图 2-59。

四 实验步骤

1. 用去离子水与待测液先后淋洗迁移管的内壁，注入含甲基橙指示剂的浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液（其体积比为：指示剂:酸=5:100）。通恒温水使系统恒温于 25.0 ± 0.1 。

2. 按图 2-59 接好线路。图中 V 表为数字电压表， R_s 为标准电阻， R 为可变电阻，DC 为直流电源。控制直流电源输出电压为 300V，调节电阻 R ，使电流控制在 3 mA 左右。（注意：高压直流电危险！）

3. 待迁移管内界面移动到 0.2 mL 时开始计时，界面每移过 0.02 mL 记录相应的时间和数字电压表读数。直至界面移动到 0.5 mL 为止。

五 数据处理

1. 由测得电压 U 及标准电阻 R_s ，求得电流 $I = \frac{U}{R_s}$ ，以此电流 I 对相应的时间 t 作图，如图 2-60 所示，求出其包围的面积即总电量 It 。如为直线，可按梯形法求出面积。

2. 用与总电量 It 对应的界面移过的体积 V ，代入式(2-126)求得 t_{H^+} 。

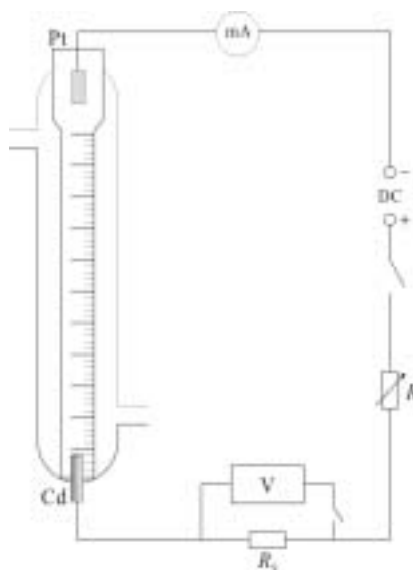


图 2-59 界面移动法实验装置

3. 已知 25.0 时 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液的摩尔电导率为 $0.03913\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ，根据式(2-128)计算 H^+ 离子的迁移率。

4. 考虑到迁移管的体积未经校正以及电源电压的波动，可以取不同间隔的体积 V 及对应的电 It ，分别求得 t_{H^+} ，再取平均值。

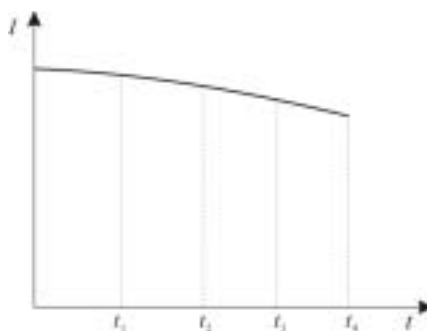


图 2-60 $I-t$ 积分图

六 思考题

1. 为什么在迁移过程中会得到一个稳定界面？为什么界面移动速度就是 H^+ 离子移动速度？
2. 如何能得到一个清晰的移动界面？
3. 实验过程中电流值为什么会逐渐减小？
4. 如何求得 Cl^- 离子的迁移数？

实验指导参考

一、教学要点

- 1、迁移数概念。
- 2、迁移管中为什么会形成一个鲜明的界面？而且会是一个稳定的界面？
- 3、分析界面移动速度即 H^+ 离子迁移的平均速度。
- 4、随着界面向上移动，整个回路电流逐渐下降的原因。
- 5、 $I \sim t$ 积分图的测求。

二、指导实验的要点

- 1、迁移管内不可有气泡。
- 2、为获得稳定的界面，防止管内两层液体间对流、扩散，电流不宜过高，应控制在 3mA 左右。
- 3、正确使用标准电阻。

三、数据处理示例

25 $c_{\text{HCl}} = 0.1015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 迁移体积 $V = 0.32 \text{ cm}^3$

$I \sim t$ 积分图上得 $I \times t = 3.81 \text{ A} \cdot \text{s}$

$$t_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} VF / (I \times t) = 0.1015 \times 0.32 \times 10^{-3} \times 96485 / 3.81 = 0.82$$

$$u_{\text{H}^+} = t_{\text{H}^+} A_m / F = 0.82 \times 0.03913 / 96485 = 3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ S}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

四、思考题解答要点

- 1、参见实验原理部分。
- 2、参见“进一步讨论”。
- 3、由于 H^+ 离子浓度减小, Cd^{2+} 离子增大, 迁移管内溶液的电阻不断增大, 使回路的电流值逐渐减小。
- 4、 Cl^- 离子的迁移数与 H^+ 离子的迁移数之和为 1。

五、进一步讨论

1. 界面移动法的关键是要形成一个鲜明的移动界面, 为达此目的, 必须:

选择适当的指示离子。如本实验选用 Cd^{2+} 离子因为 $u_{\text{Cd}^{2+}} < u_{\text{H}^+}$, 使上下两层分开而不相混。

防止迁移管内两层间的对流和扩散。所以迁移管内温度应该均匀, 且温度不宜过高; 通过的电流不宜过大; 迁移管截面积要小; 实验时间不宜过长。

选择最合适的指示剂, 使两层的颜色反差明显。

2. 影响离子迁移数的因素主要是电解质溶液的浓度与温度。温度升高, 正、负离子迁移数的差值减小。浓度的影响, 考虑到离子间的相互作用力, 故难有普遍规律。

3. 测定离子迁移数除界面移动法外, 还有希脱夫(Hittorf)法。它是根据电解前后在两电极区由于离子迁移与电极反应导致极区溶液浓度的变化。此法适用面较广, 但要配置库仑计及繁多的溶液浓度分析工作。