

离子迁移数的测定

522111910161 尚子翔

2023 年 10 月 30 日

目录

1	实验目的	2
2	实验原理	2
3	仪器试剂	3
3.1	仪器	3
3.2	试剂	3
4	实验步骤	3
5	数据处理	4
5.1	原始数据	4
5.1.1	基础数据	4
5.1.2	质量变化记录	4
5.2	数据处理	5
6	实验结果分析讨论与反思	5
6.1	分析与讨论	5
6.2	实验反思	5
6.3	可能导致显著误差的因素	6

1 实验目的

1. 掌握希托夫 (hittorf hittorf) 法测定电解质溶液中离子迁移数的基本原理和操作方法。
2. 测定 CuSO_4 溶液中 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的迁移数。

2 实验原理

电解质溶液导电：

1. 依靠离子的定向迁移
2. 电极上有氧化还原反应发生

通过溶液的电量：

1. 等于正、负离子迁移电量之和
2. 法拉第定律：电极反应生成物质的数量与通入电量成正比

由于各种离子的迁移速度不同，各自所带过去的电量也必然不同。每种离子所带过去的电量与通过溶液的总电量之比，称为该离子在此溶液中的迁移数。迁移数用符号 t 表示， t 为无量纲的量。

$$t_+ = \frac{q_+}{q} \quad t_- = \frac{q_-}{q}$$

离子迁移数与浓度、温度、溶剂的性质有关，增加某种离子的浓度则该离子传递电量的百分数增加，离子迁移数也相应增加；温度改变，离子迁移数也会发生变化，但温度升高正负离子的迁移数差别较小；同一种离子在不同电解质中迁移数是不同的。

离子迁移数可以直接测定，方法有希托夫法、界面移动法和电动势法等。本实验选用希托夫法——根据电解前后两电极区电解质数量的变化来求算离子的迁移数。

用希托夫法测定 CuSO_4 溶液中 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 迁移数时，在溶液中间区浓度不变的条件下，分析通电前原溶液及通电后阳极区（或阴极区）溶液的浓度，比较等重量溶剂所含 CuSO_4 的量，可计算出通电后迁移出阳极区（或阴极区）的 CuSO_4 的量。通过溶液的总电量 q 由串联在电路中的电量计测定。在此基础上即可算出 t_+ 和 t_- 。

以 Cu 为电极，电解稀 CuSO_4 溶液：

1. 阴极，溶液中的 Cu^{2+} 发生还原反应
2. 阳极，金属铜溶解生成 Cu^{2+}

电解后阴极附 Cu^{2+} 浓度变化是由两种原因引起：

1. Cu^{2+} 迁移入
2. Cu^{2+} 在阴极上发生还原反应

迁入阴极区的 Cu^{2+} 数量为：

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

由于电解前后 CuSO_4 总量未变，阳极区 CuSO_4 增加的物质的量是阴离子迁入造成的，理论上同一种离子在阳极区与阴极区的迁移数应该相等。

由于电解前后 CuSO_4 总量未变，阳极区 CuSO_4 增加的物质的量是阴离子迁入造成的，理论上同一种离子在阳极区与阴极区的迁移数应该相等。

1. 电的输送者只是电解质的离子，溶剂水不导电，这一点与实际情况接近
2. 不考虑离子水化现象

实际上正、负离子所带水量不一定相同，因此电极区电解质浓度的改变，部分是由于水迁移所引起的，这种不考虑离子水化现象所测得的迁移数称为希托夫迁移数。若考虑水的迁移对浓度的影响，算出阳离子或阴离子实际上的迁移数量，这种迁移数称为真实迁移数

3 仪器试剂

3.1 仪器

迁移管 1 套；铜电量计 1 套；分析天平 1 台；台秤 1 台；精密稳流电源 1 台；碱式滴定管 (50ml)1 只；锥形瓶 4 支；移液管 (25ml)1 只；铁架台；滴管若干

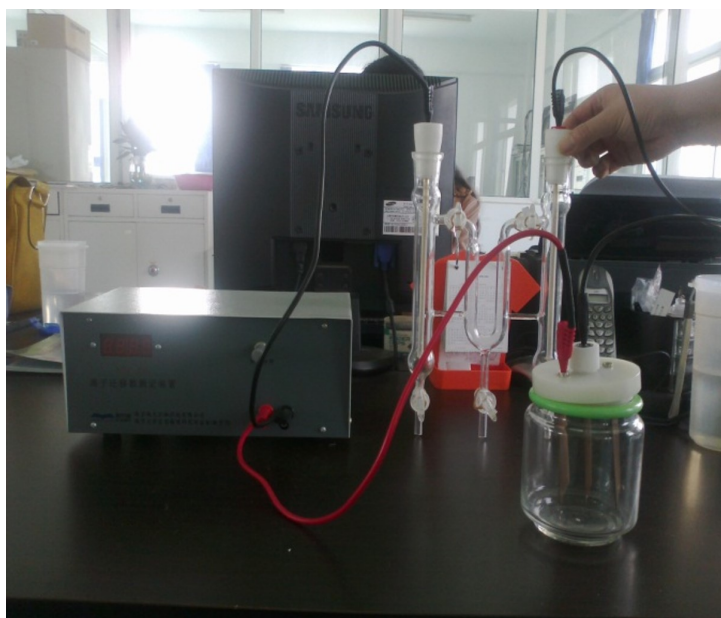


图 1: 仪器搭建

3.2 试剂

硫酸铜电解液；硫酸铜溶液 (0.05mol/l)；ki 溶液 (10%)；淀粉指示剂 (0.5%)；硫代硫酸钠溶液 (0.0500mol/l)；hac(1mol/l)；乙醇 (a.r.)

4 实验步骤

1. 迁移管部分：
 - 清洗迁移管，润洗迁移管
 - 加液
 - 打磨电极并用硫酸铜淋洗后装入迁移管
 - 导通 a、b 活塞

2. 电量计部分:

将铜电量计中阴极铜片(中间那片)取下先用细砂纸磨光,除去表面氧化层,用蒸馏水洗净,在 1mol/l 硝酸溶液中稍微洗涤一下,以除去表面的氧化层,用蒸馏水冲洗后,用乙醇淋洗并吹干(注意温度不能太高),在分析天平上称重 m_1 ,装入盛有硫酸铜电解液电量计中。

3. 按前图所示连接好迁移管、离子迁移数测定仪和铜电量计。

4. 接通电源,按下“稳流”键,调节电流强度为 15ma,连续通电(通电时要注意电流稳定) 60min,记录下平均室温。

5. 停止通电后,立即关闭 a、b 活塞。

6. 电量计部分:

取出库仑计中的铜阴极,用蒸馏水洗净,用乙醇淋洗并吹干,在分析天平上称重 m_2 。

7. 迁移管部分:

- 取三个空锥形瓶称重
- 将阴、阳极区溶液以及中间区溶液全部放入三个标记好的锥形瓶中并称重(放液时不要搅动溶液,电极需要稍稍打开)
- $Na_2S_2O_3$ 溶液的滴定
取 25ml 阴极区溶液于洁净锥形瓶中,加入 10ml10% 的碘化钾、10ml1mol/l 醋酸溶液、1ml 淀粉指示剂,充分反应后用标准硫代硫酸钠滴定至终点。

5 数据处理

5.1 原始数据

5.1.1 基础数据

- 电流强度: 18.5ma 通电时间: 80min
- 硫代硫酸钠浓度: $0.05032 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

5.1.2 质量变化记录

	m
阴极铜片原质量 (g)	21.4857
迁移后阴极质量 (g)	21.5120
Δm_1	0.0263

表 1: 铜片质量变化

	阴极区	中间区	阴极总
空锥形瓶的质量 (g)	110.8788	110.4332	110.6772
迁移后锥形瓶的质量 (g)	129.9536	128.5885	177.6200
$\Delta m_2(\text{g})$	19.0748	18.1553	66.9428

表 2: 溶液质量变化

	阴极区	中间区
初始刻度 (mL)	0.0	20.0
末刻度 (mL)	14.6	35.3
$\Delta V(\text{mL})$	14.6	15.3

表 3: 硫代硫酸钠的滴定

5.2 数据处理

$$n_{\text{电解}} = \frac{\Delta m_1}{M_{\text{Cu}}} = \frac{0.0263}{64} \text{mol} = 4.14 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$n_{\text{电解前}} = \frac{c_{\text{硫代硫酸钠}} \Delta V_{\text{中间区}} \Delta m_2}{\Delta m_2, \text{中间区}} = 2.83 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n_{\text{电解后}} = \frac{c_{\text{硫代硫酸钠}} \Delta V_{\text{阴极区}} \Delta m_2}{\Delta m_2, \text{阴极区}} = 2.57 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n_{\text{迁移}} = n_{\text{电解后}} - n_{\text{电解前}} + n_{\text{电解}} = 1.54 \times 10^{-4} \text{mol}$$

因此, 铜离子的离子迁移数为:

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{n_{\text{迁移}}}{n_{\text{电解}}} = 0.372$$

同理, 硫酸根离子的迁移数为:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{n_{\text{迁移}}}{n_{\text{电解}}} = 0.628$$

6 实验结果分析讨论与反思

6.1 分析与讨论

查阅相关资料, 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 mol 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。¹根据文献数据可以计算得铜离子迁移数的相对误差为-4.6% 左右, 而硫酸根离子的迁移数为 3.0% 左右, 说明实验计算得到的数据是比较准确的。

6.2 实验反思

在中间区硫代硫酸钠滴定的时候, 我们组进行了两次, 这是由于第一次并不清楚颜色变化, 导致超过了滴定终点, 但是由于中间区的总液体质量在计算中并不需要, 所以我们用剩余的溶液又进

¹[1] 孙雅飞, 王静怡, 曲卫东等.Hittorf 法测定离子迁移数实验的改进 [J]. 大学化学, 2016, 31(12):59-63.

行了滴定，得到了比较准确的结果。但是，很多情况下并没有第二次机会来弥补这样的实验操作失误，所以我们仍然要总结反思滴定中的失误。

首先，硫代硫酸钠滴定需要使用淀粉碘化钾作为指示剂，其中碘化钾的加入时机是溶液呈淡棕色时；接着，继续滴定，溶液逐渐变为淡紫色，滴定终点的颜色是象牙白，蓝紫色突然消失，颜色的变化在滴定的时候仅需半滴，所以在滴定终点附近，要减缓滴加硫代硫酸钠的速度，不断震荡锥形瓶，当滴入最后一滴硫代硫酸钠溶液后，蓝紫色消失，持续震荡 30 秒不变色，即为滴定终点。遵循以上要点，就能够得到比较准确的滴定结果。

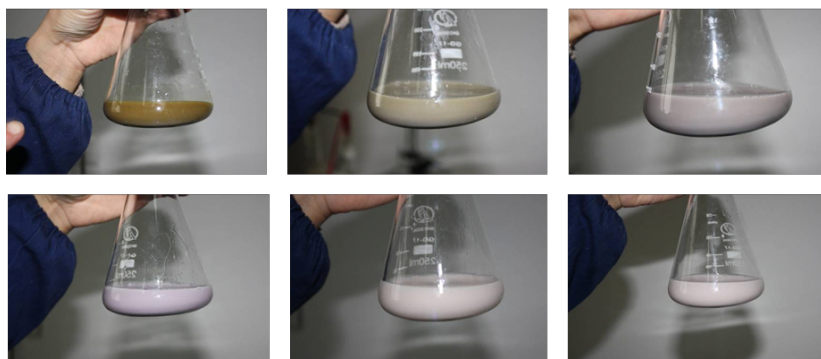


图 2: 滴定过程中的颜色变化

6.3 可能导致显著误差的因素

- 在实验开始前需要将电量计中阴极铜片进行打磨，然后稀硝酸清洗，再使用酒精冲洗晾干。否则电极上的污垢会碍电子或离子在电极与溶液之间的传输，导致电荷转移的阻力增加，从而影响电位测量的准确性；也可能降低电极表面的反应速率，这会影响电极与溶液中发生的电化学反应速率，进而影响到测量的准确性。
- 所有用于称量和滴定的锥形瓶都需要在实验前清洗烘干，充分
- 滴定的操作失误（在“实验反思”中已经总结）