

## 希托夫法测定离子迁移数的影响因素探究

才东奇, 田福平\*, 赵泽瑞, 张艳娟, 戴岳, 黄斐斐, 王瑜

大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024

**摘要:** 离子迁移数作为物理化学课程中电化学部分的一个重要概念, 其测定实验被设置在多所高校的物理化学实验课程中。文献调研及过往教学实践表明, 使用希托夫(Hittorf)法测定的离子迁移数, 结果与文献值有较大出入。为了降低测定误差, 以及探究测试结果的影响因素, 本实验从溶液装液量控制、断液断电顺序、计算电量的数据来源三个方面进行改进, 尽可能降低实验操作和浓度测定导致的误差, 从而分析真正影响测试结果的因素。实验表明, 当采用电流乘以时间作为电量的数据来源, 且采用阴极区溶液计算离子迁移数时, 所得结果更接近实验参考值。

**关键词:** 离子迁移数; 希托夫法; 影响因素; 分光光度法

**中图分类号:** G64; O6

## Exploration of Factors Influencing the Determination of Ion Migration Number by Hittorf Method

Dongqi Cai, Fuping Tian\*, Zerui Zhao, Yanjuan Zhang, Yue Dai, Feifei Huang, Yu Wang

School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.

**Abstract:** As one of the important concepts in the electrochemical part in physical chemistry, the determination of ion migration number is involved in the physical chemistry experiment course in various universities. Literature research and our past teaching practices have shown that the ion migration number measured using the Hittorf method differs significantly from the literature values. In order to reduce the measurement errors and investigate the influencing factors of the test results, this experiment made improvements in three aspects: controlling the amount of solution, the sequence of solution/electricity disconnection, and the calculation of the quantity of electricity. After minimizing the errors caused by experimental operations and concentration measurement, the factors that truly influence the measurement results of ion migration number were analyzed. The experimental results indicated that when using current multiplied by time as the data source for the quantity of electricity and calculating the ion migration number using the cathodic solution, the obtained results were closer to the reference value.

**Key Words:** Ion migration number; Hittorf method; Influencing factors; Spectrophotometry

### 1 引言

离子迁移数是电化学中的一个重要概念, 在多所高校的物理化学实验课程中都开设了测定离子迁移数的实验项目<sup>[1-4]</sup>。测定离子迁移数的方法主要有希托夫(Hittorf)法、界面移动法和电动势法<sup>[5]</sup>等。其中Hittorf法原理易懂、操作便捷、计算容易、便于实验教学开展, 因此多数高校均采用Hittorf

收稿: 2023-10-10; 录用: 2024-01-08; 网络发表: 2024-01-12

\*通讯作者, Email: fptian@dlut.edu.cn

基金资助: 国家质量工程项目(ZL2022034); 大连理工大学教育教学改革一般项目(YB2022026); 大连理工大学大学生创新实验项目(20231014140433)

法测定离子迁移数。但Hittorf法也存在缺点。一方面,任何能够导致溶液内部发生扰动的因素(如对流、装置震动等)都会导致溶液扩散,从而使得阴极区和阳极区溶液的测试浓度无法代表迁移后的真实浓度。另一方面,由于离子的水化作用,在迁移过程中是水化离子的定向迁移,因此Hittorf法测得的是表观迁移数(也称Hittorf迁移数),并非真实的迁移数<sup>[6-8]</sup>。

尽管从原理上,利用迁移后阳极区或阴极区溶液的浓度变化以及利用阳极铜片减重或阴极铜片增重计算得到的离子迁移数结果应该一致,但教学实践发现,不同组学生的测试结果相差很大,并且与文献值有明显出入,学生对此颇感疑惑。为了探究测试结果偏差大的产生原因,本实验从迁移管内溶液用量、溶液收集顺序、电量数据来源三个方面进行改进,以期在保证结果重现性的基础上,发现规律,探究原因,回应学生的疑问。

## 2 实验方案

### 2.1 仪器和药品

无活塞U型迁移管1套;铜电极2支,直流稳流电源1台;分光光度计1台;库仑计1台;电子分析天平1台;锥形瓶(100 mL)6个;移液管(10 mL)3支;CuSO<sub>4</sub>溶液(0.10 mol·L<sup>-1</sup>, 0.05 mol·L<sup>-1</sup>);饱和CuSO<sub>4</sub>溶液;CuSO<sub>4</sub>标准溶液(1.000 mg·mL<sup>-1</sup>)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 分光光度法测定Cu<sup>2+</sup>浓度

离子迁移数测定实验中,很多教材使用碘量法测定迁移前后不同区域硫酸铜溶液的浓度。但此方法对滴定终点的判断存在较大误差,这主要是由于CuI沉淀表面会吸附I<sub>2</sub>,且吸附较强导致的<sup>[9]</sup>。本实验采用分光光度法,建立吸光度-浓度标准曲线,测定硫酸铜原溶液和迁移后三个区的硫酸铜溶液的吸光度,借助商品标准铜溶液的准确浓度,计算出各溶液中的Cu<sup>2+</sup>浓度。对同一溶液的多次测试表明,该方法的重现性好、准确度高,可以降低在浓度分析步骤引入的误差,从而能够探究离子迁移数准确测定的真正影响因素。

由Hittorf法的原理可知,对阳极区,

$$n^+ = n_0 - n_{\text{迁移}} + n_e \quad (1)$$

对阴极区,

$$n^- = n_0 + n_{\text{迁移}} - n_e \quad (2)$$

其中, $n_0$ 是迁移前原溶液中Cu<sup>2+</sup>的物质的量; $n^+$ 和 $n^-$ 分别是迁移后阳极区和阴极区溶液中Cu<sup>2+</sup>的物质的量; $n_{\text{迁移}}$ 是迁移离开阳极区或进入阴极区的Cu<sup>2+</sup>的物质的量; $n_e$ 是库仑计铜片上沉积或脱落的铜的物质的量。

由离子迁移数的定义,可计算得到Cu<sup>2+</sup>的离子迁移数,

$$t_+ = \frac{n_{\text{迁移}}}{n_e} \quad (3)$$

当采用阳极区溶液进行计算时,得到:

$$t_+ = \frac{n_0 - n^+}{n_e} + 1 = \frac{V^+}{n_e}(c_0 - c^+) + 1 = \frac{V^+}{kn_e}(A_0 - A^+) + 1 \quad (4)$$

同理,采用阴极区溶液进行计算时,得到:

$$t_+ = \frac{V^-}{n_e}(c^- - c_0) + 1 = \frac{V^-}{kn_e}(A^- - A_0) + 1 \quad (5)$$

其中, $c_0$ 是原溶液Cu<sup>2+</sup>的浓度; $c^+$ 和 $c^-$ 分别是迁移后阳极区和阴极区溶液中Cu<sup>2+</sup>的浓度; $V^+$ 和 $V^-$ 分别是阳极区和阴极区硫酸铜溶液的体积(认为迁移前后各自不变); $A_0$ 是原溶液的吸光度; $A^+$ 和 $A^-$ 分别是迁移后阳极区和阴极区溶液的吸光度; $k$ 是Cu<sup>2+</sup>在测定波长下的摩尔吸光系数。

摩尔吸光系数 $k$ 由建立的标准曲线求解；测定各溶液的吸光度和阳极区、阴极区硫酸铜溶液的体积，代入公式(4)或(5)，即可计算离子迁移数。

### 2.2.2 建立标准曲线

文献中配制的硫酸铜溶液的浓度大多采用碘量法进行测定<sup>[6,7]</sup>，在滴定终点的判断上容易引入误差。本实验将配制的浓度约为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液(浓度记为 $C_0$ )进行不同倍数(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)的稀释，分别测定稀释后6个溶液的吸光度(见表1)，建立吸光度-浓度标准曲线，并拟合为与 $C_0$ 有关的线性方程。再测定浓度为 $1.000 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (即 $0.01562 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的标准 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液的吸光度，代入拟合好的线性方程中，可计算出 $C_0$ 的数值，并得到对应的标准曲线。

表1 稀释前后硫酸铜溶液的浓度与吸光度

浓度 $c'/C_0$	吸光度 $A$	浓度 $c'/C_0$	吸光度 $A$
0.1	0.112	0.4	0.450
0.2	0.226	0.5	0.561
0.3	0.333	0.6	0.674

通过线性拟合，我们得到标准曲线为 $A = 1.1223 (1/C_0)c'$  ( $c'$ 为以 $C_0$ 为单位的浓度)， $R^2 = 0.9999$  (截距约为 $10^{-4}$ ，可忽略)。这表明在上述测定范围内，浓度与吸光度呈正比，完全符合Lambert-Beer定律。随后，测得 $1.000 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液的吸光度为0.180，代入标准曲线表达式，得到商品标准 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液的浓度 $c' = 0.160C_0$ 。由标准 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液的浓度，可计算得到配制的硫酸铜溶液浓度为 $C_0 = 0.01562/0.160 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.09763 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。则吸光度 $A$ 对摩尔浓度 $c$ 的标准曲线的表达式为 $A = 11.50 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1} c$ 。

### 2.2.3 离子迁移数的测定方案

配制浓度约为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CuSO}_4$ 溶液。清洗迁移管，检查旋塞不漏水后，用待迁移 $\text{CuSO}_4$ 溶液润洗迁移管至少两次。将 $\text{CuSO}_4$ 溶液倒入迁移管中，控制加入量，使未插入铜电极时，两侧管内液面低于中间管，溶液不连通(图1a)；在两侧管中同时插入铜电极时，则液面上升，与中间管溶液连通(图1b)。迁移管中不能有气泡。

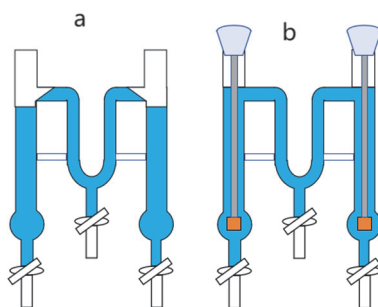


图1 迁移管内溶液液面示意图

(a) 未插入铜电极；(b) 插入铜电极

将库仑计的两个铜片均取下，先用细砂纸磨光，再依次用去离子水和无水乙醇淋洗，吹干，分别在分析天平上称重、记录，装回库仑计中。

将库仑计、迁移管、直流稳流电源连接后，打开稳流电源开关，调节电流为 $18.00 \text{ mA}$ ，发生离子迁移。连续通电 $60 \text{ min}$ 后，同时轻轻拔出两个铜电极，两侧管液面同时降低至中间管以下，形成断路(图1a)，再关闭稳流电源开关。这样操作的目的是避免先断电引起存在浓度差的溶液发生扩散，

导致迁移后浓度不准确。如果在不拔出电极的情况下先放出中间区溶液，则阴极区和阳极管上端的溶液会流入中间区，对三个区域的溶液浓度都会产生影响。

三个区域溶液彼此断开后，先将中间区溶液接入锥形瓶中。然后采用差减法分别得到全部阳极区、全部阴极区、10 mL阳极区和10 mL阴极区的溶液质量。并计算出阳极区、阴极区溶液的体积。将两个铜片从库仑计中取出，依次用去离子水和无水乙醇冲洗干净，吹干，称重。

分别将原溶液和迁移后各区溶液置于分光光度计中测量吸光度，利用标准曲线计算各溶液的浓度。

### 3 结果与讨论

共进行了5组平行实验，各组实验的测试数据均列于表2中。

表2 铜离子迁移数测定的原始实验数据与计算结果

物理量	数据来源	第1组	第2组	第3组	第4组	第5组
溶液吸光度	中间区	0.566	0.561	0.562	0.563	0.558
	原溶液	0.563	0.558	0.560	0.562	0.560
	阳极区	0.614	0.612	0.614	0.613	0.612
	阴极区	0.503	0.499	0.500	0.500	0.498
溶液总体积/mL	阳极区	40.64	40.54	39.84	39.95	40.90
	阴极区	42.71	42.52	42.50	42.26	42.26
库仑计铜片	阳极	0.0207	0.0187	0.0221	0.0224	0.0238
质量变化/g	阴极	0.0248	0.0235	0.0247	0.0268	0.0269
$n_e/(10^{-4} \text{ mol})$	阳极	3.257	2.943	3.478	3.525	3.745
	阴极	3.903	3.698	3.887	4.217	4.233
	电流×时间	3.560	3.560	3.560	3.560	3.560
离子迁移数	阳极区	0.538	0.485	0.519	0.580	0.563
(阴极增重)	阴极区	0.427	0.410	0.430	0.460	0.462
离子迁移数	阳极区	0.447	0.353	0.462	0.497	0.506
(阳极减重)	阴极区	0.316	0.259	0.362	0.354	0.392
离子迁移数	阳极区	0.494	0.465	0.474	0.502	0.481
(电流×时间)	阴极区	0.374	0.387	0.377	0.360	0.360

#### 3.1 溶液扩散误差

从表2数据可见，相比于硫酸铜原溶液，中间区溶液的吸光度偏差在-0.36%–0.54%之间，可以认为在误差范围内几乎没有变化。吸光度变化率等于硫酸铜浓度变化率，说明通过控制迁移管内硫酸铜溶液的装液量、调整迁移后断液断电顺序和溶液收集顺序，可简便有效地避免先断电引起的溶液扩散，以及收集溶液过程中的溶液流动。

#### 3.2 溶液体积平行性

从表2数据可见，5组平行实验中，阳极区和阴极区溶液的体积极差分别为1.06 mL和0.45 mL，平均值分别为 $40.37 \pm 0.53$  mL和 $42.45 \pm 0.26$  mL。阳极区和阴极区硫酸铜溶液的体积有很好的平行性，再次说明控制迁移管内硫酸铜溶液的装液量和迁移后溶液收集顺序，可有效减小实验误差。

#### 3.3 库仑计通电量

从表2结果来看，由库仑计中阳极或阴极的铜片质量变化来计算通过的电量，结果的平行性均不太理想。我们查阅了一些高校的实验教材，北京大学用阴极铜片质量增加值计算电量<sup>[1]</sup>；南开大学

采用分析铜电量计中通电结束后阳极区 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度计算总电量<sup>[2]</sup>；南京大学的教材<sup>[3]</sup>通过阴极铜片质量增加值计算电量，在该校教师发表的教学研究论文中，也使用电流和时间的乘积计算通入的电量<sup>[8]</sup>。考虑到铜库仑计中阳极和阴极发生的氧化及还原反应存在形成一价铜的可能性及铜片质量变化小等多种因素，由质量变化计算电量往往和实际值有一定差别。借鉴文献，本文采用电流乘以时间计算电量作为对照。本实验所采用的稳流电源在60 min测试时间内电流从18.00 mA逐渐增大到18.30 mA，为此，我们在测试时间内跟踪电流值的变化，并分段计算电流乘以时间、再加和，得到通过库仑计的总电量。平行测定三次，计算得到总电量分别为0.3482、0.3587、0.3610 mmol，重现性较好。取平均值0.3560 mmol，结果列于表2中。

### 3.4 离子迁移数结果分析

本实验利用各区溶液的吸光度计算浓度。从5组阳极区和阴极区溶液的吸光度数据可见，各区溶液浓度的平行性很好，但离子迁移数的计算结果却差别很大。考虑到各区溶液的体积具有很好的平行性，以及所建立标准曲线的比例系数 $k$ 一定，从离子迁移数的计算公式来看，计算通过库仑计的电量 $n_e$ 的数据来源，成为影响离子迁移数结果的重要因素。

目前，多所高校教材采用阴极铜片增重来计算 $n_e$ 和离子迁移数。从本实验的测试数据看，无论阳极铜片减重还是阴极铜片增重计算得到的电量，与电流和时间的乘积得到的参考值相比，总会出现较大的偏差，见表3。可能原因：(1) 铜电极表面发生的氧化还原反应存在形成一价铜的可能性，对质量测量有影响；(2) 与铜片本身质量相比，质量变化数值小，测量相对误差大。因此在后续计算中通入库仑计的电量采用电流与通电时间的乘积更为合理。

表3 库仑计阳极和阴极铜片质量变化计算的电量与参考电量的偏差

数据来源	第1组	第2组	第3组	第4组	第5组
阳极减重	-8.51	-17.33	-2.30	-0.98	5.20
阴极增重	9.63	3.88	9.19	18.46	18.90

当以电流与通电时间的乘积来计算 $n_e$ 和离子迁移数时，又分为两种情况(见表2和表4)：当采用阳极区溶液浓度增加的数据进行计算时，离子迁移数的平均值为0.483，标准偏差为0.0149；当采用阴极区溶液浓度降低的数据时，离子迁移数的平均值为0.372，标准偏差为0.0116，此结果不仅准确性高(以0.390为 $\text{Cu}^{2+}$ 迁移数的参考值时<sup>[8]</sup>，与参考值之间的相对误差仅为4.62%)，而且结果的平行性好(5组结果之间的相对标准偏差仅为3.12%)。为便于对照，将阴极铜片增重得到的计算结果同样列于表4中。

表4 不同 $n_e$ 来源计算的离子迁移数结果分析

$n_e$ 来源	溶液分区	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
电流×时间	阳极区	0.483	0.0149	3.09
	阴极区	0.372	0.0116	3.12
阴极铜片增重	阳极区	0.537	0.0373	6.94
	阴极区	0.438	0.0225	5.14

## 4 结语

本实验使用分光光度法测定溶液的吸光度，利用商品标准铜溶液的浓度计算出配制硫酸铜溶液及迁移后各区硫酸铜溶液的浓度，准确性高、平行性好，显著降低了离子迁移数测定实验中浓度测定环节的误差，使对离子迁移数测定的影响因素研究更具有说服力。

实验结果表明,控制迁移管内装液量和迁移后先断液再断电,可使中间区浓度几乎与原溶液相同,保证了两侧区域溶液浓度不受收集过程中溶液流动的影响。对照实验表明,电量的数据来源是造成离子迁移数测量误差的主要原因之一。采用电流乘以时间得到的电量计算离子迁移数,比称量库仑计阳极铜片减重和阴极铜片增重获得的结果更接近实验参考值。改进后采用阴极区溶液计算可以获得理想的结果。

#### 参 考 文 献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [2] 邱晓航, 李一峻, 韩杰, 尚贞锋. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2017.
- [3] 邱金恒, 孙尔康, 吴强. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [4] 顾月妹, 宋淑娥. 基础化学实验(III)——物理化学实验. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] 孟德坤, 周南, 林世泉, 周爱秋, 林猛, 张树永. 大学化学, **2021**, 36 (12), 2101007.
- [6] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022.
- [7] 丛铁, 肇启东, 陈茜, 高立国, 张新. 大学化学, **2023**, 38 (5), 137.
- [8] 杨金月, 朱静, 高卫, 淳远. 大学化学, **2017**, 32 (11), 45.
- [9] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜. 分析化学: 定量化学分析简明教程. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2020.