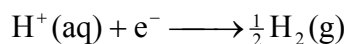


计算题及解答

例8-1 298.15K及101325Pa下电解CuSO₄水溶液,当通入的电量为965.0C时,在阴极上沉积出2.859×10⁻⁴kg的铜,同时在阴极上有多少H₂放出?

解 在阴极上发生的反应: $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}(\text{s})$



在阴极上析出物质的总物质的量为

$$n_{\text{t}} = \left\{ \frac{965.0}{96485} \right\} \text{mol} = 1.000 \times 10^{-2} \text{mol}$$

而 $n_{\text{t}} = n(\frac{1}{2}\text{Cu}) + n(\frac{1}{2}\text{H}_2)$

$$n(\frac{1}{2}\text{Cu}) = \left\{ \frac{2.859 \times 10^{-4}}{\frac{63.54 \times 10^{-3}}{2}} \right\} \text{mol} = 8.999 \times 10^{-3} \text{mol}$$

故 $n(\frac{1}{2}\text{H}_2) = \{1.000 \times 10^{-2} - 8.999 \times 10^{-3}\} \text{mol}$
 $= 1.00 \times 10^{-3} \text{mol}$

$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2}n(\frac{1}{2}\text{H}_2) = \left\{ \frac{1}{2} \times 1.00 \times 10^{-3} \right\} \text{mol} = 5.00 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2} &= \frac{n(\text{H}_2)RT}{p} \\ &= \left\{ \frac{(5.00 \times 10^{-4}) \times (8.314) \times (298.15)}{101325} \right\} \text{m}^3 \\ &= 1.22 \times 10^{-5} \text{m}^3 \end{aligned}$$

【点评】 同一电极上发生多个反应时,通过该电极的电流为各反应电流之和,本题中公式

$n_{\text{t}} = n(\frac{1}{2}\text{Cu}) + n(\frac{1}{2}\text{H}_2)$ 就是该思想的具体体现。此外,本题未告知水在该温度下的饱

和蒸气压,因此在计算氢气的体积时用外压代替氢气的压力。

例8-2 用界面移动法测定H⁺的电迁移率时,751s内界面移动4.00×10⁻²m,迁移管两极间的距离为9.60×10⁻²m,电势差为16.0V,试计算H⁺的电迁移率。

解 H⁺的移动速率为

$$r(\text{H}^{+}) = \left\{ \frac{4.00 \times 10^{-2}}{751} \right\} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 5.33 \times 10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

由 $r(\text{H}^+) = U(\text{H}^+) \frac{dE}{dl}$ 得

$$\begin{aligned} U(\text{H}^+) &= r(\text{H}^+) \left(\frac{dE}{dl} \right)^{-1} \\ &= \{5.33 \times 10^{-5} \times \left(\frac{16.0}{9.6 \times 10^{-2}} \right)^{-1}\} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \\ &= 3.20 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】 本题中离子在电场中移动的速率的定义式是关键。

例8-3 在291.15K时，将 $0.100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的NaCl溶液充入直径为 $2.00 \times 10^{-2} \text{m}$ 的迁移管中，管中两个电极(涂有AgCl的Ag片)的距离为 0.200m ，电极间的电势差为 50.0V 。假定电势梯度很稳定，并已知291.15K时 Na^+ 和 Cl^- 的电迁移率分别为 $3.73 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 和 $5.78 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ，试求通电30min后，(1)各离子迁移的距离；(2)各离子通过迁移管某一截面的物质的量；(3)各离子的迁移数。

解 (1) 因为 $r(\text{Na}^+) = U(\text{Na}^+) \frac{dE}{dl}$ ， $r(\text{Cl}^-) = U(\text{Cl}^-) \frac{dE}{dl}$ ，所以

$$\begin{aligned} l(\text{Na}^+) &= r(\text{Na}^+)t = U(\text{Na}^+) \frac{dE}{dl} t \\ &= \{ (3.73 \times 10^{-8}) \times \left(\frac{50.0}{0.200} \right) \times (1800) \} \text{m} \\ &= 1.68 \times 10^{-2} \text{m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l(\text{Cl}^-) &= r(\text{Cl}^-)t = U(\text{Cl}^-) \frac{dE}{dl} t \\ &= \{ (5.78 \times 10^{-8}) \times \left(\frac{50.0}{0.200} \right) \times (1800) \} \text{m} \\ &= 2.60 \times 10^{-2} \text{m} \end{aligned}$$

(2)

$$\begin{aligned} n(\text{Na}^+) &= \pi r^2 l(\text{Na}^+) c(\text{Na}^+) \\ &= \{ 3.14 \times (1.00 \times 10^{-2})^2 \times (1.68 \times 10^{-2}) \times (0.100 \times 10^3) \} \text{mol} \\ &= 5.28 \times 10^{-4} \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}^-) &= \pi r^2 l(\text{Cl}^-) c(\text{Cl}^-) \\ &= \{ 3.14 \times (1.00 \times 10^{-2})^2 \times (2.60 \times 10^{-2}) \times (0.100 \times 10^3) \} \text{mol} \\ &= 8.16 \times 10^{-4} \text{mol} \end{aligned}$$

(3)

$$t(\text{Na}^+) = \frac{n(\text{Na}^+)}{n(\text{Na}^+) + n(\text{Cl}^-)} \\ = \frac{5.28 \times 10^{-4}}{5.28 \times 10^{-4} + 8.16 \times 10^{-4}} = 0.393$$

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{n(\text{Na}^+) + n(\text{Cl}^-)} \\ = \frac{8.16 \times 10^{-4}}{5.28 \times 10^{-4} + 8.16 \times 10^{-4}} = 0.607$$

$$\text{或 } t(\text{Cl}^-) = 1 - t(\text{Na}^+) = 1 - 0.393 = 0.607$$

【点评】本题中离子的迁移数以及离子在电场中运动的速率的定义式是关键。

例8-4 298.15K时, 某电导池中充以 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl溶液, 测得其电阻为 112.3Ω , 若改充以同浓度的溶液X, 测得其电阻为 2184Ω , 试求溶液X的电导率和摩尔电导率。已知298.15K时, $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl溶液的电导率为 $0.14106 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 溶剂水的电导率可以忽略不计。

解 $K_{\text{cell}} = \kappa \cdot R = \{(0.14106) \times (112.3)\} \text{ m}^{-1} = 15.84 \text{ m}^{-1}$

溶液X的电导率为

$$\kappa(\text{X}) = \frac{K_{\text{cell}}}{R(\text{X})} = \left\{ \frac{15.84}{2184} \right\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 7.253 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

溶液X的摩尔电导率为

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{X}) = \frac{\kappa(\text{X})}{c} = \left\{ \frac{7.253 \times 10^{-3}}{0.01000 \times 10^3} \right\} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 7.253 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】求出电导池常数是关键, 计算摩尔电导率时要注意正确选择电解质溶液浓度的单位。

例8-5 某电导池内装有两个半径为 $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的相互平行的Ag电极, 电极之间距离为 0.120 m 。若在电解池内装满 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO₃溶液, 并施以 20.0 V 的电压, 测得此时的电流强度为 0.1976 A 。试计算该溶液的电导、电导率、摩尔电导率及电导池常数。

解 $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$
 $= \left\{ \frac{0.1976}{20.0} \right\} \text{ S} = 9.88 \times 10^{-3} \text{ S}$

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$$

$$= \left\{ \frac{0.120}{3.14 \times (2.00 \times 10^{-2})^2} \right\} \text{ m}^{-1} = 95.5 \text{ m}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\kappa &= GK_{\text{cell}} \\ &= \{(9.88 \times 10^{-3}) \times (95.5)\} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 0.944 \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ A_{\text{m}} &= \frac{\kappa}{c} = \left\{ \frac{0.944}{0.1000 \times 10^3} \right\} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 9.44 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

【点评】本题和上一题涉及到的均是电解质溶液的电导、电导率和摩尔电导率之间的相互关系以及电导池常数等基本问题。

例8-6 在298.15K时测得不同浓度的LiCl水溶液的电导率数据如下：

$c/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	1.0000	0.7500	0.5000	0.3000	0.1000
$\kappa/(10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	1.1240	0.8455	0.5658	0.3407	0.1142

试用外推法求LiCl水溶液的极限摩尔电导率。

解 在浓度极稀时，强电解质的 A_{m} 与 $\sqrt{c}$ 有如下线性关系

$$A_{\text{m}} = A_{\text{m}}^{\infty}(1 - \beta\sqrt{c}) \quad (1)$$

由实验数据，可算出一系列 $\sqrt{c}$ 及 A_{m} 值(后者由公式 $A_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c}$ 求算)：

$\sqrt{c} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{\frac{1}{2}}$	1.000	0.8660	0.7071	0.5477	0.3162
$10^2 A_{\text{m}} / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	1.1240	1.1273	1.1316	1.1357	1.1420

作 $A_{\text{m}} \sim \sqrt{c}$ 关系图并外推得到 $A_{\text{m}}^{\infty} = 1.150 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

【点评】本题为典型的求算强电解质溶液的 A_{m}^{∞} 的实验方法，关键是使用强电解质的 A_{m} 与 $\sqrt{c}$ 间的线性关系，然后使用所作之图外推而得 $c \rightarrow 0$ 时的摩尔电导率即为所求。

例8-7 298.15K时，将某电导池中充以 $0.1000 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液，测得其电阻为 23.78Ω ；若换以 $0.002414 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液，则电阻为 3942Ω ，试计算该 HAc 溶液的离解度 α 及其离解平衡常数 $K^{\ominus}$ 。已知 $0.1000 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液在 298.15K 时的电导率为 $1.289 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解 查表得 298.15K 时

$$\kappa(\text{KCl}) = 1.289 \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (0.1000 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl})$$

$$A_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc}) = 0.03907 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由} \quad \frac{\kappa(\text{HAc})}{\kappa(\text{KCl})} = \frac{K_{\text{cell}}/R(\text{HAc})}{K_{\text{cell}}/R(\text{KCl})} = \frac{R(\text{KCl})}{R(\text{HAc})}$$

$$\begin{aligned} \text{得} \quad \kappa(\text{HAc}) &= \left\{ \frac{23.78}{3942} \times 1.289 \right\} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 7.776 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \Lambda_{\text{m}}(\text{HAc}) &= \frac{\kappa(\text{HAc})}{c(\text{HAc})} \\ &= \left\{ \frac{7.776 \times 10^{-3}}{0.002414 \times 10^3} \right\} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.221 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\Lambda_{\text{m}}(\text{HAc})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc})} \\ &= \frac{3.221 \times 10^{-3}}{0.03907} \\ &= 8.244 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K^{\ominus} &= \frac{\frac{c}{c^{\ominus}} \alpha^2}{1-\alpha} \\ &= \frac{0.002414 \times (8.244 \times 10^{-2})^2}{1 - 8.244 \times 10^{-2}} \\ &= 1.788 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

【点评】 测量弱电解质的解离度和解离平衡常数是电导测定的应用之一。对于诸如HAc这

样的1-1型弱电解质，解离度 $\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}(\text{HAc})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc})}$ 是解题的关键。

例8-8 在配制由HCl和NaCl组成的混合溶液时，设溶液中HCl浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若要使该溶液中的 H^+ 的迁移数为0.5，则溶液中NaCl的浓度应为多少？设溶液中各离子的摩尔电导率均为极限摩尔电导率。

解 设溶液中HCl的浓度为 c_1 ，NaCl的浓度为 c_2

$$\begin{aligned} \text{则} \quad t(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) / [c(\text{H}^+) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-)] \\ &= c_1 \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) / [c_1 \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) + c_2 \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^+) + (c_1 + c_2) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-)] \end{aligned}$$

分式上下各除以 c_2 并加以整理得

$$c_1/c_2 = [A_m^\infty(\text{Na}^+) + A_m^\infty(\text{Cl}^-)] / \{A_m^\infty(\text{H}^+) [(1/t(\text{H}^+)) - 1] - A_m^\infty(\text{Cl}^-)\}$$

而 $A_m^\infty(\text{H}^+) = 3.498 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$A_m^\infty(\text{Na}^+) = 5.011 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A_m^\infty(\text{Cl}^-) = 7.634 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

解得 $c_1/c_2 = 0.46$

所以 $c_2 = 0.216 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

【点评】这是一道看似无从下手其实很简单的题，关键在于：混合电解质溶液中某离子B

的迁移数 $t(\text{B}) = \frac{I(\text{B})}{I(\text{总})} = \frac{Q(\text{B})}{Q(\text{总})}$ ，而 $Q(\text{B}) = c(\text{B})V|z_{\text{B}}|F$ ， $Q(\text{总}) = \sum_{\text{B}} Q(\text{B})$ ，这样就建立

了迁移数和离子浓度之间的关系。

例8-9 在291.15K时，已知Ba(OH)₂、BaCl₂和NH₄Cl溶液在无限稀释时的摩尔电导率分别为0.04576 S·m²·mol⁻¹、0.02406 S·m²·mol⁻¹和0.01298 S·m²·mol⁻¹，试求算该温度时NH₄OH溶液的极限摩尔电导率。

解 根据柯尔劳乌施定律，

$$\begin{aligned} A_m^\infty(\text{NH}_4\text{OH}) &= A_m^\infty(\text{NH}_4^+) + A_m^\infty(\text{OH}^-) \\ &= A_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) + A_m^\infty[\tfrac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2] - A_m^\infty(\tfrac{1}{2}\text{BaCl}_2) \\ &= \{0.01298 + \tfrac{1}{2} \times 0.04576 - \tfrac{1}{2} \times 0.02406\} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.02383 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】本题的关键在于离子独立移动定律即柯尔劳乌施定律的使用。

例8-10 298.15K时测得AgCl饱和溶液及配制此溶液使用的水的电导率分别为3.41×10⁻⁴和

1.60×10⁻⁴ S·m⁻¹，试求AgCl在该温度下的溶度积 ($K_{\text{sp}} = \frac{c_+}{c^\ominus} \frac{c_-}{c^\ominus}$)。

解 依题设条件可得：

$$\begin{aligned} \kappa(\text{AgCl}) &= \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \{(3.41 - 1.60) \times 10^{-4}\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

由于溶液很稀，作如下近似

$$\begin{aligned} A_m(\text{AgCl}) &\approx A_m^\infty(\text{AgCl}) \\ &= A_m^\infty(\text{Ag}^+) + A_m^\infty(\text{Cl}^-) \\ &= \{(61.92 + 76.34) \times 10^{-4}\} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 138.26 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c(\text{AgCl}) &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{A_m(\text{AgCl})} \\
 &= \left\{ \frac{1.81 \times 10^{-4}}{138.26 \times 10^{-4}} \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \\
 &= 1.309 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

所以 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1.309 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{则 } K_{\text{sp}} = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus} \times \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\ominus} = \left\{ \frac{(1.309 \times 10^{-5})^2}{1^2} \right\} = 1.713 \times 10^{-10}$$

【点评】 测量难溶盐的溶度积是电导测定的应用之一。其关键在于：(1) 难溶盐饱和溶液的导电率是已溶解的溶质的导电率和纯水的导电率之和。纯水的导电率与一定浓度强电解质的导电率相比很小，一般可忽略不计，因难溶盐的溶解度很小，则纯水对溶液导电率的贡献就不能忽略。(2) 难溶盐饱和溶液很稀，因此该溶液的摩尔电导率近似等于其极限摩尔电导率。

例8-11 在298.15K时，测得高纯蒸馏水的电导率为 $5.80 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，已知HAc、NaOH及NaAc的极限摩尔电导率分别为 $0.03907 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $0.02481 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $0.00910 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求该温度下水的离子积。

解 $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\rho}{M} = \left\{ \frac{1000}{18 \times 10^{-3}} \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 55.56 \times 10^3 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$A_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa}{c} = \left\{ \frac{5.80 \times 10^{-6}}{55.56 \times 10^3} \right\} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.044 \times 10^{-10} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 A_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) &= A_m^\infty(\text{HAc}) + A_m^\infty(\text{NaOH}) - A_m^\infty(\text{NaAc}) \\
 &= \{0.03907 + 0.02481 - 0.00910\} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 0.05478 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{A_m(\text{H}_2\text{O})}{A_m^\infty(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.04 \times 10^{-10}}{0.05478} = 1.90 \times 10^{-9}$$

$$K_w = \left[\alpha \left(\frac{c}{c^\ominus} \right) \right]^2 = \left[1.90 \times 10^{-9} \times \left(\frac{55.56}{1} \right) \right]^2 = 1.12 \times 10^{-14}$$

【点评】 本题关键在于把水看作1-1型弱电解质，其摩尔电导率根据其实际电导率和浓度

求得，其极限摩尔电导率根据离子独立移动定律求得，这样由公式 $\alpha = \frac{A_m(\text{H}_2\text{O})}{A_m^\infty(\text{H}_2\text{O})}$ 计算其解

离度。

例8-12 291.15K时,测得CaF₂饱和水溶液及配制该溶液的纯水之电导率分别为 $3.86 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $1.50 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。已知在291.15K时, CaCl₂、NaCl及NaF的极限摩尔电导率分别为 $0.02334 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $0.01089 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.00902 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该温度下CaF₂的溶度积。

$$\text{解 } \Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\frac{1}{2}\text{CaF}_2) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\frac{1}{2} \text{CaCl}_2) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{NaF}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\text{NaCl})$$

$$= 98.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\kappa(\text{CaF}_2) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水}) = 3.71 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$c(\text{CaF}_2) = \kappa / [2\Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\frac{1}{2}\text{CaF}_2)] = 1.89 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = c_{\text{Ca}^{2+}} / c^{\ominus} \times (c_{\text{F}^{-}} / c^{\ominus})^2 = 2.70 \times 10^{-11}$$

【点评】 本题关键在于CaF₂饱和溶液的导电率是已溶解的溶质CaF₂的导电率和纯水的导电率之和。

例8-13 298.15K时, TlCl在纯水中的溶解度是 3.855×10^{-3} , 在 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl溶液中的溶解度是 9.476×10^{-4} , TlCl的活度积($K_a = a_{+} \cdot a_{-}$)是 2.022×10^{-4} , 试求在不含NaCl和含有 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl的TlCl饱和溶液中的离子平均活度因子。

$$\text{解 } K_a = a(\text{Tl}^{+})a(\text{Cl}^{-}) = \frac{\gamma_{\pm}^2 c(\text{Tl}^{+})c(\text{Cl}^{-})}{(c^{\ominus})^2}$$

在不含NaCl的TlCl饱和溶液中:

$$c(\text{Tl}^{+}) = c(\text{Cl}^{-}) = \left\{ \frac{3.855 \times 10^{-3}}{239.83 \times 10^{-3}} \right\} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 1.607 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_a \times (c^{\ominus})^2}{c(\text{Tl}^{+})c(\text{Cl}^{-})}} = \sqrt{\frac{2.022 \times 10^{-4} \times 1^2}{(1.607 \times 10^{-2})^2}} = 0.8849$$

在含 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl的TlCl饱和溶液中:

$$c(\text{Tl}^{+}) = \left\{ \frac{9.476 \times 10^{-4}}{239.83 \times 10^{-3}} \right\} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 3.95 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Cl}^{-}) = 0.1040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_a \times (c^{\ominus})^2}{c(\text{Tl}^{+})c(\text{Cl}^{-})}} = \sqrt{\frac{2.022 \times 10^{-4} \times 1^2}{(3.95 \times 10^{-3}) \times (0.1040)}} = 0.7016$$

【点评】 如何由溶解度计算出离子的浓度是解题的关键。

例8-14 设下列五种电解质的水溶液的质量摩尔浓度均为 m_B ，离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$ 为已知值，

试求出其相应的 $m_{\pm}$ 、 $a_{\pm}$ 和 a_B 。

(1) KNO_3 ; (2) K_2SO_4 ; (3) FeCl_3 ; (4) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; (5) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

解 $m_{+} = \nu_{+} m_B$, $m_{-} = \nu_{-} m_B$

$$m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \left(\frac{m_{\pm}}{m^{\theta}} \right)$$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \left(\frac{m_{\pm}}{m^{\theta}} \right)^{\nu}$$

(1)对 KNO_3 而言, $\nu_{+}=1$, $\nu_{-}=1$, 则 $m_{+}=m_{-}=m_B$

因此, $m_{\pm}=m_B$, $a_{\pm}=\gamma_{\pm}\left(\frac{m_B}{m^{\theta}}\right)$, $a_B=\gamma_{\pm}^2\left(\frac{m_B}{m^{\theta}}\right)^2$

(2)对 K_2SO_4 而言, $\nu_{+}=2$, $\nu_{-}=1$, 则 $m_{+}=2m_B$, $m_{-}=m_B$

因此, $m_{\pm}=\sqrt[3]{4}m_B$, $a_{\pm}=\gamma_{\pm}\left(\frac{\sqrt[3]{4}m_B}{m^{\theta}}\right)$, $a_B=\gamma_{\pm}^3\left(\frac{4m_B}{m^{\theta}}\right)^3$

(3)对 FeCl_3 而言, $\nu_{+}=1$, $\nu_{-}=3$, 则 $m_{+}=m_B$, $m_{-}=3m_B$

因此, $m_{\pm}=\sqrt[4]{27}m_B$, $a_{\pm}=\gamma_{\pm}\left(\frac{\sqrt[4]{27}m_B}{m^{\theta}}\right)$, $a_B=\gamma_{\pm}^4\left(\frac{27m_B}{m^{\theta}}\right)^4$

(4)对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 而言, $\nu_{+}=2$, $\nu_{-}=3$, 则 $m_{+}=2m_B$, $m_{-}=3m_B$

因此, $m_{\pm}=\sqrt[5]{108}m_B$, $a_{\pm}=\gamma_{\pm}\left(\frac{\sqrt[5]{108}m_B}{m^{\theta}}\right)$, $a_B=\gamma_{\pm}^5\left(\frac{108m_B}{m^{\theta}}\right)^5$

(5)对 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 而言, $\nu_{+}=4$, $\nu_{-}=1$, 则 $m_{+}=4m_B$, $m_{-}=m_B$

因此, $m_{\pm}=\sqrt[5]{256}m_B$, $a_{\pm}=\gamma_{\pm}\left(\frac{\sqrt[5]{256}m_B}{m^{\theta}}\right)$, $a_B=\gamma_{\pm}^5\left(\frac{256m_B}{m^{\theta}}\right)^5$

【点评】根据正、负离子的价数由化学式区分电解质的类型(如1-1型、2-2型等)是解题的关键

例8-15 在298.15K时, 某水溶液含 CaCl_2 的浓度为 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含 LaCl_3 的浓度为 0.001

$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，含 ZnSO_4 的浓度为 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。试用德拜—休克尔公式求算 CaCl_2 的离子平均活度因子。

$$\begin{aligned}\text{解} \quad I &= \left\{ \frac{1}{2} \times (2 \times 0.002 \times 1^2 + 0.002 \times 2^2 + 3 \times 0.001 \times 1^2 + 0.001 \times 3^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times 2^2) \right\} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \\ &= 0.02\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{则} \quad \lg \gamma_{\pm} &= -Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I} \\ &= -0.509 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.02} \\ &= -0.1440\end{aligned}$$

$$\text{解得} \quad \gamma_{\pm} = 0.718$$

【点评】 在计算溶液的离子强度时要把溶液中的所有离子都考虑进去。

例8-16 298.15K时， AgCl 在水中饱和溶液的浓度为 $1.27 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，根据德拜—休克尔理论计算反应 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ ，并计算 AgCl 在 KNO_3 溶液(此时混合溶液的离子强度 $I=0.010 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)中的饱和浓度。

解 依题设条件可知， AgCl 饱和水溶液的离子强度为：

$$\begin{aligned}I &= \left\{ \frac{1}{2} \times (1.27 \times 10^{-5} \times 1^2 + 1.27 \times 10^{-5} \times 1^2) \right\} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \\ &= 1.27 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{则} \quad \lg \gamma_{\pm} &= -Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I} \\ &= -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{1.27 \times 10^{-5}} \\ &= -1.814 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\text{解得} \quad \gamma_{\pm} = 1.004$$

因此，298.15K时反应 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ 标准解离平衡常数(即活度积)为：

$$\begin{aligned}K^{\ominus} &= a(\text{Ag}^{+}) \cdot a(\text{Cl}^{-}) = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^2 = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^{\ominus}} \right)^2 = 1.004^2 \times \left(\frac{1.27 \times 10^{-5}}{1} \right)^2 \\ &= 1.626 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = \{-8.314 \times 298.15 \times \ln(1.626 \times 10^{-10})\} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 55.88 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

若 AgCl 在含有 KNO_3 的水溶液中，此时混合溶液的离子强度 $I=0.010 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，

$$\begin{aligned}\text{则} \quad \lg \gamma_{\pm} &= -Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I} \\ &= -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{0.01}\end{aligned}$$

$$=-0.0509$$

$$\gamma_{\pm}=0.8894$$

因此, 由 $K^{\ominus} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$ 得

$$1.626 \times 10^{-10} = 0.8894^2 \times \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

解得 $m = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此即 AgCl 在 KNO₃ 溶液(此时混合溶液的离子强度 $I = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 中的饱和浓度。

【点评】 在一定温度下, 任一反应的标准平衡常数为与浓度无关的常数。

例8-17 含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 及 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ACl(强电解质)的水溶液的电导率是 $0.382 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 如果 K^+ 及 Cl^- 的摩尔电导率分别为 $7.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $7.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则离子 A^+ 的摩尔电导率是多少?

解 对混合电解质溶液, 其电导率为各电解质的电导率之和, 在忽略水的电导率的情况下, 有 $\kappa = \kappa(\text{KCl}) + \kappa(\text{ACl})$

而 $\kappa(\text{KCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) \cdot c(\text{KCl})$

$$\kappa(\text{ACl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{ACl}) \cdot c(\text{ACl})$$

$$\text{所以 } \kappa = \Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) \cdot c(\text{KCl}) + \Lambda_{\text{m}}(\text{ACl}) \cdot c(\text{ACl}) \quad (1)$$

假设科尔劳乌施离子独立移动定律近似成立, 即

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{K}^+) + \Lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) \quad (2)$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{ACl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{A}^+) + \Lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) \quad (3)$$

将(2)、(3)两式代入(1)式得:

$$0.382 = 0.01 \times 10^3 \times (7.4 + 7.6) \times 10^{-3} + 0.02 \times 10^3 \times [\Lambda_{\text{m}}(\text{A}^+) / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} + 7.6 \times 10^{-3}]$$

$$\text{故 } \Lambda_{\text{m}}(\text{A}^+) = 4.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 对混合电解质溶液, 其电导率为各电解质的电导率之和, 这是此类题目求解的关键。

例8-18 某水溶液含有 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 和 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ RbCl, 若 K^+ 、 Rb^+ 及 Cl^- 的摩尔电导率分别为 $7.44 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $4.00 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $7.60 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求该溶液的电导率。

解 $\Lambda_{\text{m}}(\text{KCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{K}^+) + \Lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) = 1.50 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{RbCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{Rb}^+) + \Lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-) = 1.16 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\kappa(\text{KCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{KCl})c(\text{KCl}) = \{(1.50 \times 10^{-2}) \times (0.100 \times 10^3)\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 1.50 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{RbCl}) = \Lambda_{\text{m}}(\text{RbCl})c(\text{RbCl}) = \{(1.16 \times 10^{-2}) \times (0.200 \times 10^3)\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 2.32 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

所以该溶液的电导率 κ (溶液) 为:

$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{KCl}) + \kappa(\text{RbCl}) = \{(1.50 + 2.32)\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 3.82 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

【点评】 对浓度不大的混合强电解质溶液, 每一电解质组分的摩尔电导率遵循离子独立移动定律; 混合电解质溶液的电导率为各电解质组分的电导率之和。