



三导丛书

物理化学 (下册)

(南大·第四版)

导教 · 导学 · 导考

DAOJIAO DAOXUE DAOKAO

卢荣 高新 张小燕 顾玲 编

- 大纲要求及考点提示
- 主要概念、重要定理与公式
- 考研典型题及常考题型范例精解
- 学习效果两级测试题及答案
- 课后习题全解

西北工业大学出版社

三导丛书

物理化学

(南大·第四版)

下册

导教·导学·导考

卢荣高新 张小燕 顾玲 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是与南京大学物理化学教研室的《物理化学》(上、下册)(第四版)教材配套使用的教学辅导书,参照原书的内容,各章按五个板块设计。通过学习与训练,帮助读者正确理解物理化学的基本概念,掌握题解的方法与技巧。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 导教·导学·导考/卢荣等编. —西安:西北工业大学出版社,2004.2

(三导丛书)

ISBN 7-5612-1743-9

I. 物… II. 卢… III. 物理化学—高等学校—解题 IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 008873 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072 电话:(029)88493844

网 址:www.nwpup.com

印刷者:陕西友盛印务有限责任公司

开 本:850 mm×1 168 mm 1/32

印 张:17.875

字 数:558 千字

版 次:2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月第 1 次印刷

印 数:1~6 000 册

定 价:全书定价:25.00 元(本册定价:13.00 元)

前 言

物理化学是化学、化工类各专业的一门重要的基础课，也是理学、工学相关专业硕士研究生入学考试的考试科目。学习好该课程的基本理论和方法，对锻炼学生思维、开发智力、提高能力有着重要作用。由于物理化学理论性较强，内容较抽象，因而成为化学化工专业中较难学的一门课程。学习物理化学的目的主要有两方面：（1）学生能系统地掌握物理化学的基本知识和基本原理，加深对自然现象本质的认识。这些知识和原理不仅是化学的理论基础，也是其他与化学有关的技术科学的发展基础；（2）使学生学会物理化学的科学思维方法，培养学生提出问题、研究问题、分析问题的能力，培养他们获取知识并用来解决实际问题的能力。

在物理化学的学习过程中，许多初学者都感到内容好学但题难做；有的内容很抽象；还有一些学生感觉很多公式太长，不知道规律，难背，记不住；因此作者根据多年从事物理化学课程教学及其相关科研实践的经验，编写了本书。

本书是按国家教育部颁布的教学大纲的要求，从

指导课程教学、学习和考试、考研的角度，通过对大量涉及内容广、类型多、技巧性强的习题及解答，揭示了物理化学的解题方法、解题规律和解题技巧。这对于提高读者分析问题的能力、理解基本概念和理论、开拓解题思路都会收到良好的效果。

全书分十三章，每章设计了五个板块：

一、大纲要求及考点提示

二、主要概念、重要定律与公式

三、考研典型题及常考题型范例精解

四、学习效果两级（基础知识测试题，考研训练模拟题）测试题及答案

五、课后习题全解

编者的目的是通过以上五个层次的学习与训练，帮助读者正确理解物理化学的基本概念，掌握题解的方法与技巧，提高综合分析问题及解决问题的能力。本书可供化学、化工类本科学生学习物理化学之用，也可供有关教师备课，报考化学、化工类专业研究生备考复习时参考。

全书由卢荣、高新、张小燕、顾玲等编写。第一、二、五、六、十二章及综合测试题卢荣编写；第三、四、九、十、十一章高新编写；第七、八章张小燕编写；第十三章顾玲编写。全书由卢荣统稿。最后由博导陈开勋教授审阅定稿。本书在编写过程中得到了张杏梅、高剑琴、曾波、焦文涛、张粉燕、樊安等同志的协助。对于他们的支持和帮助，谨致谢忱。本书在编写出版过程中得到西北工业大学出版社的大力支持和帮助，在此深表谢意。

由于水平有限，书中疏漏与不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2003 年 10 月

目 录

下 册

第七章 电解质溶液	267
一、大纲要求及考点提示	267
二、主要概念、重要定理与公式.....	267
三、考研典型题及常考题型范例精解	270
四、学习效果两级测试题及答案	274
五、课后习题全解	283
第八章 可逆电池的电动势及其应用	301
一、大纲要求及考点提示	301
二、主要概念、重要定理与公式.....	301
三、考研典型题及常考题型范例精解	304
四、学习效果两级测试题及答案	306
五、课后习题全解	320
第九章 电池与极化作用	352
一、大纲要求及考点提示	352
二、主要概念、重要定理与公式.....	352
三、考研典型题及常考题型范例精解	354
四、学习效果两级测试题及答案	357
五、课后习题全解	367

第十章 化学动力学基础(一)	381
一、大纲要求及考点提示	381
二、主要概念、重要定理与公式	381
三、考研典型题及常考题型范例精解	387
四、学习效果两级测试题及答案	392
五、课后习题全解	403
第十一章 化学动力学基础(二)	435
一、大纲要求及考点提示	435
二、主要概念、重要定理与公式	435
三、考研典型题及常考题型范例精解	439
四、学习效果两级测试题及答案	444
五、课后习题全解	451
第十二章 界面现象	466
一、大纲要求及考点提示	466
二、主要概念、重要定理与公式	466
三、考研典型题及常考题型范例精解	475
四、学习效果两级测试题及答案	481
五、课后习题全解	492
第十三章 胶体分散体系和大分子溶液	505
一、大纲要求及考点提示	505
二、主要概念、重要定理与公式	505
三、考研典型题及常考题型范例精解	511
四、学习效果两级测试题及答案	513
五、课后习题全解	526
附录	537
综合测试题(一)	537
综合测试题(二)	542
参考文献	551

第七章 电解质溶液

一、大纲要求及考点提示

- (1)了解电解质溶液的导电机理;理解离子迁移数;了解法拉第电解定律。
- (2)理解表征电解质溶液导电能力的物理量(电导率、摩尔电导率)。
- (3)掌握电导的测定及其应用。
- (4)理解离子独立运动定律。
- (5)理解电解质活度和离子平均活度系数的概念。
- (6)了解离子氛的概念,掌握离子强度,掌握德拜—休克尔极限公式。

二、主要概念、重要定理与公式

1. 电解质及其分类

电解质是指溶于溶剂或熔化时能形成带相反电荷的离子,从而具有导电能力的物质。电解质在溶剂(如 H_2O)中解离成正、负离子的现象叫电离。根据电解质电离度的大小,电解质分为强电解质和弱电解质,强电解质在溶液中几乎全部解离成正、负离子,弱电解的分子在溶液中部分地解离为正、负离子。在一定条件下,正、负离子与未解离的电解质分子间存在电离平衡。

2. 导体

- (1)第一类导体:电子导体(金属、石墨)。
- (2)第二类导体:离子导体(电解质溶液和熔融电解质)。

3. 第二类导体导电机理

- (1)电流通过溶液是由离子的定向迁移实现的。
- (2)电流在电极和溶液界面得以连续是由两电极上得失电子实现的。

注:电极反应:在电极上进行的有电子得失的化学反应。

电池反应:电池上两个电极反应的总结果。

阳极:发生氧化反应的电极。

阴极:发生还原反应的电极。

正极:电位较高的电极。

负极:电位较低的电极。

4. 法拉第定律

自然界中最准确的定律之一,不受温度、压力、电解质浓度、电极材料和溶剂性质的影响。

(1)定义:每通过 96 485.309 C 的电量,在任一电极上发生得失 1 mol 电子的电子反应,同时与得失 1 mol 电子相对任一电极反应的物质的量亦为 1 mol。

(2)数学表达式:

$$Q = znF$$

式中 Q ——电量,库[仑]C;

z ——电荷数,即得失电子数;

n ——物质的量, mol;

F ——法拉第常数, $F = 96\,485.309\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. 电导

物体导电能力的大小可以用两个物理量来表示,即电阻 R 及电导 G 。 G 的单位是西[门子](Siemens),用 S 表示。

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

式中 A ——导体的截面积;

l ——导体的长度。

6. 电导率 κ

是指长 1m,截面积为 1m² 的导体的电导,单位是 S · m⁻¹。

7. 摩尔电导率

是指把含有 1 mol 电解质的溶液置于相距为 1m 的电导池的两个平行电极之间,所具有的电导,单位是 S · m² · mol⁻¹。

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

式中, c 是电解质溶液的物质质量浓度 mol · m⁻³。

8. 科尔劳乌施经验式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

9. 离子独立移动定律

无论是强电解质还是弱电解质,在无限稀薄时,离子间的相互作用均可忽略不计,离子彼此独立运动,互不影响。每种离子的摩尔电导率不受其它离子的影响,它们对电解质的摩尔电导率都有独立的贡献。因而无限稀薄时电解质摩尔电导率为正、负离子摩尔电导率之和。即

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m-}^\infty \quad (M\nu_+ A\nu_-)$$

叫科尔劳乌施(Kohlrausch)离子独立运动定律。

10. 离子的迁移数

如溶液中有 i 种离子,迁移数 t_i 为

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{Q_i}{Q} = \frac{r_i}{r_1 + r_2 + \cdots + r_i} = \frac{U_i}{U_1 + U_2 + \cdots + U_i}$$

r 代表离子运动的速度,单位 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, U 代表离子的淌度,也叫迁移率,单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

$$\sum t_i = 1$$

对于强电解质溶液,当浓度不大时,

$$t_i = \frac{\lambda_{m,i}}{\Lambda_m}$$

离子摩尔电导率 $\lambda_{m,i} = U_i F$, $\lambda_{m,i}$ 的单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

11. 离子迁移数的测定

$$t_+ = \frac{n_{\text{迁}}^+}{n_{\text{电}}} \quad t_- = 1 - t_+$$

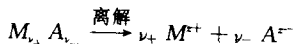
(1) 根据通电前后阴极区或阳极区物质质量改变关系计算出 $n_{\text{迁}}^+$:

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} \pm n_{\text{迁}} \mp n_{\text{电}}$$

(2) 界面移动法:

z_+ 是被测离子的价数; c 是被测溶液的物质质量浓度, V 是被测溶液移动体积; F 是法拉第常数; Q 是通过溶液的电量。

12. 任意电解质 B 的分子式为 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$



正、负离子及电解质的化学势分别为

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln a_-$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = (\nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus) + RT \ln a_+^{\nu_+} + RT \ln a_-^{\nu_-} = \mu^\ominus + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})$$

电解质 B 的活度:

$$a_B = a_\pm = \left(\gamma_\pm \frac{m_\pm}{m^\ominus} \right)^\nu \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

平均活度:

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

平均质量摩尔浓度:

$$m_\pm = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

平均活度系数:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

13. 离子强度

将溶液中每个离子的质量摩尔浓度 m_i 乘以离子价数 z_i 的平方, 这些乘积总和起来除以 2 所得结果称为离子强度。

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

14. 德拜—休克尔极限定律

德拜—休克尔于 1923 年提出的强电解溶液理论认为强电解质在低浓度溶液中完全电离, 并认为强电解质与理想溶液的偏差主要是由离子间的静电引力所引起的, 于是提出了离子氛的概念, 并引进了若干假定, 从而导出了强电解质稀溶液中离子活度系数 γ_i 和离子平均活度系数 $\gamma_\pm$ 的计算公式, 即德拜—休克尔极限定律。公式如下:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_\pm = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

对于水溶液, 在 298K 时, $A = 0.509 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{\frac{1}{2}}$ 。

三、考研典型题及常考题型范例精解

例 7-1 测得 298.2K 时饱和 AgCl 溶液的电导率为 $3.410 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

所用水的电导率为 $1.600 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试求 AgCl 在该温度下的溶解度及溶度积。

解 $\kappa(\text{AgCl}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) =$

$$3.410 \times 10^{-4} - 1.600 \times 10^{-4} = 1.810 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

查表得 298.2K 时

$$\lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) = 0.06192 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = 0.007634 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

故

$$\Lambda_m(\text{AgCl}) \approx \Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) = \lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) =$$

$$0.006192 + 0.007634 = 0.01383 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

则

$$c(\text{AgCl}) = \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_m(\text{AgCl})} = \frac{1.810 \times 10^{-4}}{0.01383} \approx 1.309 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所求溶解度 $= M(\text{AgCl}) \times c(\text{AgCl}) =$

$$0.1435 \times 1.309 \times 10^{-5} = 1.878 \times 10^{-6}$$

所求溶度积为

$$K_{\text{sp}} = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus} \times \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\ominus} = \frac{(0.01309 \times 10^{-3})^2}{1^2} = 1.713 \times 10^{-10}$$

例 7-2 某导电池内装有两个半径为 $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}$ 相互平行的 Ag 电极, 电极之间的距离为 0.120 m 。若在导电池内装满 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 溶液, 并施以 20 V 的电压, 则所得电流强度为 0.1976 A , 试计算溶液的电导、导电池常数电导率和摩尔电导率。

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

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \frac{0.120}{3.14 \times (2.00 \times 10^{-2})^2} = 95.5 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa = LK_{\text{cell}} = 9.88 \times 10^{-3} \times 95.5 = 0.944 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

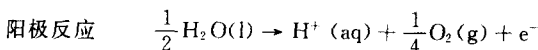
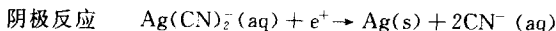
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.944}{0.1000 \times 10^3} = 9.44 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 7-3 通电子 AgCN 和 KCN 的混合溶液, Ag 在阴极上沉积, 每通过 1.00 mol 电子电量, 阴极区失去 1.40 mol 的 Ag^+ 和 0.80 mol 的 CN^- , 增加了 0.60 mol 的 K^+ 。试求络粒子的组成和迁移数, 并写出电极式及总反应式。

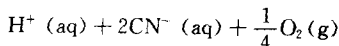
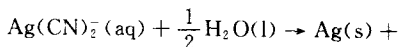
解 每通过 1.00 mol 电子电量, 阴极上只能沉积出 1.00 mol 的 Ag , 但实

验测得阴极区失去了 1.40 mol 的 Ag^+ , 这说明有 0.40 mol 的 Ag^+ 与 CN^- 结合形成 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 络阴离子而移出了阴极, 故 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 的迁移数为 0.40 , 实验又知阴极区增加了 0.60 mol K^+ , 故 K^+ 的迁移数为 0.60 。总迁移数为 1 , 这说明溶液的导电主要由 K^+ 和 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 承担, 溶液中自由的 Ag^+ 和 CN^- 量很少。

根据从阴极区移出的 Ag^+ 及 CN^- 的物质质量之比为 $1:2$ (即 $0.40:0.80$) 可推知络离子的组成为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。



总反应



例 7-4 在 291K 时, 设稀溶液中 H^+ , K^+ 和 Cl^- 的离子摩尔电导率分别为 $278 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $48 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $49 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 问在该温度下, 在 $1 \times 10^3 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 的电场中, 每种离子的迁移率为多少?

$$\text{解} \quad \gamma_+ = U + \frac{\text{d}E}{\text{d}l} = \lambda_{m,+} / F \times \frac{\text{d}E}{\text{d}l}$$

$$\gamma_{\text{H}^+} = \Lambda_m(\text{H}^+) / F \times \frac{\text{d}E}{\text{d}l} =$$

$$278 \times 10^{-4} / 96\,500 \times 1 \times 10^3 = 2.88 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{K}^+} = \Lambda_m(\text{K}^+) / F \times \frac{\text{d}E}{\text{d}l} =$$

$$48 \times 10^{-4} / 96\,500 \times 1 \times 10^3 = 4.97 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \Lambda_m(\text{Cl}^-) / F \times \frac{\text{d}E}{\text{d}l} =$$

$$49 \times 10^{-4} / 96\,500 \times 1 \times 10^3 = 5.08 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

例 7-5 298.2K 时, 在某电导池中充以 $0.010\,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 溶液, 测得其电阻为 $112.3 \, \Omega$ 若改充以同浓度的溶液 X, 测得其电阻为 $2\,184 \, \Omega$, 试计算:

(1) 此电导池的电导池常数;

(2) 溶液 X 的电导率;

(3) 溶液 X 的摩尔电导率 (水的电导率可忽略不计)。

解 (1) 由手册查得, 在 298.2K 时, $0.010\,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 溶液的电导

率为

$$\kappa = 0.141\ 06\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

故

$$K_{\text{cell}} = \kappa \cdot R = 0.141\ 06 \times 112.3 = 15.84\ \text{m}^{-1}$$

(2) 溶液 X 的电导率为

$$\kappa(X) = \frac{K_{\text{cell}}}{R(X)} = \frac{15.84}{2\ 184} = 7.253 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

(3) 溶液 X 的摩尔电导率为

$$\Lambda_{\text{m}}(X) = \frac{\kappa(X)}{c} = \frac{7.253 \times 10^{-3}}{0.010\ 00 \times 10^3} = 7.253 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 7-6 用外推法得到下列强电解质溶液 298.2 K 时的极限摩尔电导率分别为:

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.014\ 99\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaOH}) = 0.024\ 87\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl}) = 0.012\ 65\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

解

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+) + \lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^-) =$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaOH}) =$$

$$0.014\ 99 - 0.012\ 65 + 0.024\ 87 =$$

$$0.027\ 21\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 7-7 用电流强度为 5 A 的直流来电解稀 H_2SO_4 溶液, 在 3 000 K, $p^{\ominus}$ 压力下如欲获得氧气和氢气各 1 dm³, 需分别通电多少时间? 已知该温度下水的蒸气压力为 3 565 Pa。

解 放出气体的压力为

$$p = 101\ 325 - 3\ 565 = 97\ 760\ \text{Pa}$$

在 1 dm³ 中含气体的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{97\ 760 \times 1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} = 0.039\ 19\ \text{mol}$$

放出 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 需 4 mol 电子的电量, 放出 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 需 2 mol 电子的电量, 获得 1 dm³ 的氧气或氢气分别需时:

$$t = \frac{n \times 4F}{I} = \frac{0.03919 \times 4 \times 96500}{5} = 3026 \text{ s}$$

$$t = \frac{n \times 2F}{I} = \frac{0.03919 \times 2 \times 96500}{5} = 1513 \text{ s}$$

例 7-8 求 298.2K 时纯水电导率的理论值。已知：

$$K_w = 1.008 \times 10^{-14}$$

$$\lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

解 纯水的 $\gamma_{\pm} \approx 1$, 故

$$K_w = K_a = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-} = \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\ominus} \times \frac{c_{\text{OH}^-}}{c^\ominus}$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w} \times c^\ominus = 1.004 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

设水的浓度为 c (298.2K 时, 此值为 $55.35 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$), 电离度为 α , 则

$$c\alpha = c_{\text{H}^+} = 1.004 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\kappa/c}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\kappa}{c\Lambda_m^\infty}$$

故

$$\begin{aligned} \kappa &= (c\alpha) \times \Lambda_m^\infty = (c\alpha) \times [\lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{OH}^-)] = \\ &1.004 \times 10^{-4} \times 349.82 + 198.0 \times 10^{-4} = \\ &5.500 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

四、学习效果两级测试题及答案

基础知识测试题

一、选择题(每题只有一个正确答案)

- 下列溶液中()溶液的摩尔电导最大。
A. 0.1 M KCl 水溶液; B. 0.001 M HCl 水溶液;
C. 0.001 M KOH 水溶液; D. 0.001 M KCl 水溶液。
- 1 摩尔电子的电量与下列()相同。
A. 安培秒; B. 库仑; C. 法拉第; D. 单位电荷。
- 分别将 $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{NaCl}$ 从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 降低到

0.01 mol · dm⁻³, 则 Δ_m 变化最大的是()。

- A. CuSO₄ B. H₂SO₄ C. NaCl D. HCl

4. 下面阳离子的离子迁移率最大的是()。

- A. Be²⁺ B. Mg²⁺ C. Na⁺ D. H⁺

5. 不能用测定电解质溶液所得的电导来计算出物理量是()。

- A. 离子迁移数; B. 难溶盐溶解度;
C. 弱电解质电离度; D. 电解质溶液浓度。

6. 用 0.5 C 的电量可以从 CuSO₄ 溶液中沉淀出铜大约()(原子量 Cu 为 64, S 为 32, O 为 16)。

- A. 16 g B. 32 g C. 48 g D. 64 g

7. 在界面移动法测定离子的迁移数的实验中, 其实验结果的准确性主要取决于()。

- A. 界面移动清晰程度; B. 外加电压大小;
C. 正负离子的价数值相等; D. 正负离子运动数相同否。

8. 298K 时, 0.1 mol · dm⁻³ NaCl 溶液的电阻率为 93.6 Ω · m 它的电导率为()。

- A. 6.4 Ω⁻¹ · m⁻¹ B. 0.936 Ω⁻¹ · m⁻¹
C. 9.36 Ω⁻¹ · m⁻¹ D. 0.011 Ω⁻¹ · m⁻¹

9. 摩尔电导率的定义中固定的因素有()。

- A. 两个电极间的距离; B. 两个电极间的面积;
C. 电解质的数量固定; D. 固定一个立方体溶液的体积。

10. 0.400 0 mL 水溶有 2 g 无水 BaCl₂, 溶液的电导率为 0.00 585 S · m⁻¹, 该溶液的摩尔电导率为()。

- A. 1 × 10⁻⁷ S · m² · mol⁻¹
B. 2.41 × 10⁻⁶ S · m² · mol⁻¹ (BaCl₂ 式量为 208)
C. 2.41 × 10⁻⁴ S · m² · mol⁻¹
D. 2.41 × 10⁻³ S · m² · mol⁻¹

11. 科尔劳乌斯关于电解质溶液的摩尔电导率与其浓度关系的公式: $\Delta_m = \Delta_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$ 仅适用于()。

- A. 强电解质稀溶液; B. 弱电解质;
C. 无限稀的溶液; D. 摩尔浓度为 1 的溶液。

12. 无限稀释的水溶液中, 离子摩尔电导率最大的是()。

A. CH_3CO^- B. OH^- C. Cl^- D. Br^-

13. 在无限稀释的电解质溶液中,正离子浓度 U_+^∞ 正离子的摩尔电导率 λ_{m+}^∞ 和法拉第常数的关系是()。

A. $U_+^\infty / \lambda_{m+}^\infty = F$ B. $U_+^\infty \times \lambda_{m+}^\infty = F$
C. $U_+^\infty \times \lambda_{m+}^\infty \times F = 1$ D. $\lambda_{m+}^\infty / U_+^\infty = F$

14. 无限稀释溶液中, KCl 的摩尔电导率为 $130 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 同样温度下的 KCl 溶液中, Cl^- 的迁移数为 0.505, 则溶液中 K^+ 离子的迁移率 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) 为()。

A. 0.495 B. 130 C. 64.3 D. 65.7

15. 已知: $\Delta_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) = 150$, $\Delta_m^\infty(\text{NaOH}) = 248$, $\Delta_m^\infty(\text{NaCl}) = 127$, 的 Δ_m^∞ 单位是: $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则无限稀释溶液中 NaOH 的摩尔电导率为()。

A. 271 B. 29 C. 525 D. 98

16. 对于 0.002 mol/kg 的 Na_2SO_4 溶液, 其平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 是()。

A. 3.175×10^{-3} B. 2.828×10^{-3}
C. 1.789×10^{-4} D. 4×10^{-3}

17. 在电导测定中应该采用的电源是()。

A. 测固体电导用直流电源, 测溶液电导用交流电源;
B. 直流电源或交流电源;
C. 直流电源;
D. 交流电源。

18. 奥斯特瓦尔德稀释定律: $K_v = \frac{c}{\Theta} \Delta_m^2 / \Delta_m^\infty (\Delta_m^\infty - \Delta_m)$ 仅适用于()。

A. 强电解质溶液;
B. 电离度很小的电解质溶液;
C. 无限稀释的电解质溶液;
D. 非电解质溶液。

19. 离子运动速度直接影响离子的迁移数, 它们的关系是()。

A. 离子运动速度越大, 迁移电量越多, 迁移数越大;
B. 同种离子运动速度是一定的, 故在不同电解质溶液中, 其迁移数相同;
C. 在某种电解质溶液中, 离子运动速度越大, 迁移数越大;