

内 容 提 要

本书是在北京大学历年来物理化学教学的基础上编写的，共收集约一千道习题。

全书分上、下两册。上册是化学热力学基础部分；下册内容包括：化学动力学、电化学、胶体化学及统计热力学基础等部分，并附有综合试题。

本书可作为综合大学及高等师范院校有关专业的教学参考书。

责任编辑李彦奇。

物理化学习题解答(下册)

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

北京大学印刷厂排版

一二〇二印刷厂印装

787×1092毫米 32开本 14.5印张 326千字

1981年4月第一版 1981年4月第一次印刷

印数：000001—140000

统一书号：13209·8 定价：1.50元

目 录

(下 册)

第 八 章	电 化 学	1
第 九 章	化 学 动 力 学	71
第 十 章	表 面 现 象 与 胶 体 化 学	184
第十一章	统 计 热 力 学	257
第十二章	综 合 试 题	331

36114

第八章 电 化 学

8-1 在 27°C 及 1 atm 下, 用 5 A 的直流电来电解很稀的硫酸水溶液。

(a) 如欲获得 1 dm^3 氧气, 问需通电多少时间?

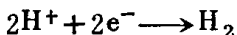
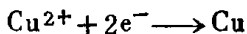
(b) 欲获得 1 dm^3 氢气, 需通电多少时间?

[答: (a) 0.871 hr ; (b) 0.436 hr .]

8-2 为了在总表面积为 200 cm^2 的金属片上电镀一层厚 0.01 mm 的镍, 问需 2 A 的电流通过镍盐溶液多少时间? 已知镍的密度为 8.9 g cm^{-3} 。 [答: 0.81 hr .]

√8-3 25°C 及 1 atm 下电解硫酸铜溶液, 当通入的电量为 965 库仑时, 在阴极上沉积出 0.2859 g 的铜, 问同时在阴极上有多少氢气放出?

解 在阴极上发生的反应:



在阴极上析出物质的总量 (以克当量表示) 为

$$N = \frac{965}{96500} = 0.01000$$

而

$$N = N_{\text{Cu}} + N_{\text{H}_2}$$

$$N_{\text{Cu}} = \frac{0.2859 \times 2}{63.54} = 0.008999$$

则 $N_{\text{H}_2} = N - N_{\text{Cu}} = 0.01000 - 0.008999 = 0.00100$

$$V_{H_2} = \frac{\frac{N}{2}RT}{P} = \frac{0.00100 \times 0.08206 \times 298}{2 \times 1} = 0.0122 \text{ dm}^3$$

8-4 电解碱性的KCl溶液可以制备 $KClO_3$, 电极反应为

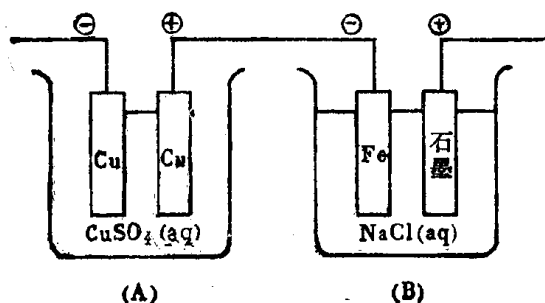
$$Cl^- + 6OH^- \longrightarrow ClO_3^- + 3H_2O + 6e^-$$

若电流效率为60%，试问用2安培的电流需通电多少时间才能获得10g $KClO_3$? [答: 10.9 hr.]

8-5 两个电解池串联如图，分别写出(A)、(B)两电池的电极反应，现以250 mA 通电半小时，问：

(a) 电池(A)的(一)极增重若干克？

(b) 电池(B)的(一)极释放气体多少立方厘米（标准状况下）？



解 (A)电池的电极反应：

(+)极: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

(-)极: $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

(B)电池的电极反应：

(+)极: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

(-)极: $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

通电半小时所耗电量为

$$Q = 0.250 \times 30 \times 60 = 450 \text{ C}$$

(a) (A) 的 (—) 极增重

$$W = \frac{QN}{F} = \frac{450}{96500} \times \frac{63.5}{2} = 0.148 \text{ g}$$

(b) (B) 的 (—) 极所释放的气体体积

$$V = \frac{450}{96500} \times \frac{22.4 \times 10^3}{2} = 52.2 \text{ cm}^3$$

8-6 电导池两极面积 A 都为 1.25 cm^2 , 两极间距离为 4.02 cm , 测得电阻为 20.78Ω . 试求电导池常数和溶液的电导率.

$$\text{解 } \frac{A}{l} = \frac{1.25}{4.02} = 0.311 \text{ cm}$$

$$\begin{aligned} \kappa &= L \left(\frac{A}{l} \right)^{-1} = \frac{1}{R} \left(\frac{A}{l} \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{20.78} \times \frac{1}{0.311} = 0.155 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

8-7 25°C 时, 在某电导池中充以 0.01000 N 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 , 试计算:

(a) 此电导池的电导池常数;

(b) 溶液 X 的电导率;

(c) 溶液 X 的当量电导 (水的电导率可忽略不计)。

解 (a) 由手册查出, 在 25°C 时, 0.01000 N KCl 溶液的电导率

$$\kappa = 0.0014106 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

则电导池常数

$$\frac{A}{l} = \frac{1}{\kappa R} = \frac{1}{0.0014106 \times 112.3} = 6.313 \text{ cm}$$

(b) 溶液X的电导率

$$\begin{aligned} \kappa_x &= L_x \left(\frac{A}{l} \right)^{-1} = \frac{1}{R_x} \left(\frac{A}{l} \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{2184 \times 6.313} = 7.253 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

(c) 溶液X的当量电导

$$\begin{aligned} \Lambda_x &= \kappa_x \frac{1000}{C_{N, x}} = \frac{7.253 \times 10^{-5} \times 1000}{0.01000} \\ &= 7.253 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1} \end{aligned}$$

8-8 将某电导池盛以0.0200N KCl溶液(25℃时,其电导率为 $0.00277 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$),在25℃测得其电阻R为82.4Ω。再换用0.00500N K_2SO_4 溶液,测得其电阻为326.0Ω。求:

- (a) 电导池常数;
- (b) K_2SO_4 溶液的电导率;
- (c) K_2SO_4 溶液的当量电导。

[答: (a) 4.38 cm; (b) $7.00 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$,
(c) $140 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$]

8-9 某电导池内装有两个直径为4.00cm相互平行的银电极,电极之间距离为12.0cm。若在电导池内装满0.1000N AgNO_3 溶液,并施以20.0V的电压,则所得电流强度为0.1976A,试计算溶液的电导、电导池常数、电导率和溶液的当量电导。

解
$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{E}$$

$$= \frac{0.1976}{20.0} = 9.88 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$$

$$\frac{A}{l} = \frac{3.1416 \times 2^2}{12.0} = 1.05 \text{ cm}$$

$$\kappa = L \left(\frac{A}{l} \right)^{-1} = 9.88 \times 10^{-3} \times \frac{1}{1.05}$$

$$= 9.44 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Lambda = \kappa \frac{1000}{C_N} = \frac{9.44 \times 10^{-3} \times 1000}{0.1000}$$

$$= 94.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

8-10 70%的硫酸溶液在18℃时比重为1.614, 电导率为 $0.2178 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 求此溶液的当量电导。

[答: $9.45 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$]

8-11 18℃时, $0.01000 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液的当量电导为 $71.70 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$, 试求截面积为 5.000 cm^2 、高为 20.00 cm 液柱的电阻。

[答: 2789Ω .]

8-12 在25℃时测得 LiCl 溶液的电导率随其当量浓度的变化如下:

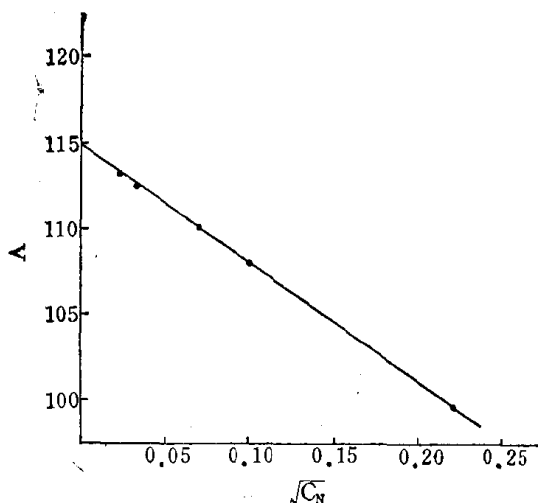
$C_N(N)$	0.05	0.01	0.005	0.001	0.0005
$\kappa \times 10^5 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	500.55	107.32	54.70	11.24	5.6575

试用外推法求 LiCl 的极限当量电导。

解 根据 $\Lambda = \kappa \frac{1000}{C_N}$, 求得不同当量浓度时的 Λ 值如下:

$C_N(N)$	0.05	0.01	0.005	0.001	0.0005
$\sqrt{C_N}$	0.2236	0.1	0.0707	0.0316	0.0224
$\Lambda (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1})$	100.11	107.32	109.4	112.40	113.15

以 Λ 对 $\sqrt{C_N}$ 作图如下:



图中曲线外推至 $\sqrt{C_N} = 0$ 时, 求得 $\Lambda_0 = 115 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$.

8-13 用外推法得到下列强电解质溶液 25°C 时的极限当量电导分别为: $\Lambda_0, \text{NH}_4\text{Cl} = 149.9$, $\Lambda_0, \text{NaOH} = 248.7$, $\Lambda_0, \text{NaCl} = 126.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$. 试计算 NH_4OH 溶液的 $\Lambda_0, \text{NH}_4\text{OH}$.

解

$$\begin{aligned} \Lambda_0, \text{NH}_4\text{OH} &= \Lambda_0, \text{NH}_4^+ + \Lambda_0, \text{OH}^- \\ &= \Lambda_0, \text{NH}_4\text{Cl} - \Lambda_0, \text{NaCl} + \Lambda_0, \text{NaOH} \\ &= 149.9 - 126.5 + 248.7 = 272.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \end{aligned}$$

8-14 25°C 时, 将某电导池充以 0.1000N KCl (κ 查表), 测得其电阻为 23.78Ω ; 若换以 0.002414mol dm^3 醋酸溶液, 则电阻为 3942Ω . 计算该醋酸溶液的电离度 α 及其电离常数 K_a .

解 查表得 25°C 时

$$\kappa_{\text{KCl}} = 0.01289 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\Lambda_0, \text{HAc} = 390.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\therefore \frac{\kappa_{\text{HA}^\circ}}{\kappa_{\text{KCl}}} = \frac{R_{\text{KCl}}}{R_{\text{HA}^\circ}}$$

$$\therefore \Lambda_{\text{HA}^\circ} = \frac{1000}{C_N} \kappa_{\text{HA}^\circ} = \frac{1000}{C_N} \frac{R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}}}{R_{\text{HA}^\circ}}$$

则

$$\begin{aligned} a &= \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{1000 R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}}}{C_N R_{\text{HA}^\circ} \Lambda_0} \\ &= \frac{1000 \times 23.78 \times 0.01289}{0.002414 \times 3942 \times 390.7} = 8.245 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{Ca^2}{1-a} = \frac{0.002414 (8.245 \times 10^{-2})^2}{1 - 8.245 \times 10^{-2}} \\ &= 1.788 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

8-15 25℃时 0.0140 N 一氯乙酸的当量电导 Λ 为 $109.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$, 若其极限当量电导 $\Lambda_0 = 389.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$, 试求一氯乙酸的电离常数. [答: 1.523×10^{-3} .]

8-16 25℃时, H^+ 和 HCO_3^- 的离子电导 $\Lambda_{0, \text{H}^+} = 350$ 和 $\Lambda_{0, \text{HCO}_3^-} = 47$, 在同温测得 $0.0275 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液的电导率 $\kappa = 3.86 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 求 H_2CO_3 离解为 H^+ 和 HCO_3^- 的离解度. [答: 3.50×10^{-3} .]

8-17 测得 0.001028 N 醋酸溶液在 25℃ 时当量电导为 $48.15 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$. 求:

- 醋酸在此浓度的电离度 a ;
- 电离常数 K ;
- 溶液的 pH.

[答: (a) 0.1232; (b) 1.779×10^{-5} ; (c) 3.898.]

8-18 18℃时, NH_4Cl 、 NaOH 、 NaCl 的极限当量电导 Λ_0 分别为 129.8 、 217.2 和 $108.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$, 0.1N 和 0.01N NH_4OH 的当量电导分别为 3.09 和 $9.62 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$.

试根据上述数据求 18°C 时 0.1 N 和 0.01 N NH_4OH 的离解常数。
〔答： 1.71×10^{-5} ； 1.70×10^{-5} 。〕

✓ 8-19 求纯水在 25°C 时的离解度和水的离子活度积。设测得最纯水的电导率是 $5.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。（纯水的浓度指每升水中以摩尔表示的水的数量。）

解 纯水中离解的水极少，所以纯水是 H^+ 与 OH^- 的无限稀释的溶液，则 $\gamma_{\pm} = 1$

令 C'_N 为离解的那部分水的浓度，

$$\text{则 } C'_N = a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \frac{1000}{\Lambda_0} \kappa$$

$$K = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = \left(\frac{1000}{\Lambda_0} \kappa \right)^2$$

$$= \left(\frac{1000}{548.4} \times 5.5 \times 10^{-8} \right)^2 = 1.01 \times 10^{-14}.$$

8-20 已知 18°C 时水的离子积 $K_w = 0.61 \times 10^{-14}$ ，试求在该温度纯水的电导率。

解 设纯水中发生电离的那一部分水的当量浓度为 C_N 。

$$\begin{aligned} C_N &= [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (0.61 \times 10^{-14})^{\frac{1}{2}} \\ &= 7.8 \times 10^{-8} \text{ N}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{0, \text{H}_2\text{O}} &= \Lambda_{0, \text{H}^+} + \Lambda_{0, \text{OH}^-} = 315 + 174 \\ &= 489 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \kappa_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{\Lambda_{0, \text{H}_2\text{O}} \cdot C_N}{1000} \\ &= \frac{489 \times 7.8 \times 10^{-8}}{1000} = 3.8 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

8-21 测得 25°C 时饱和氯化银溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。所用水的电导率为 $1.60 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

求氯化银的溶度积。

解 氯化银溶液净电导率为

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{AgCl}} &= 3.41 \times 10^{-6} - 1.60 \times 10^{-6} \\ &= 1.81 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

查表计算得

$$\Lambda_0, \text{AgCl} = 61.9 + 76.4 = 138.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

由于 AgCl 溶解度小, 可近似看作无限稀释的溶液,

$$\text{则 } C_N = C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-} \simeq \frac{1000}{\Lambda_0} \kappa$$

$$\begin{aligned}\text{故 } K_{\text{SP}} &= C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} \simeq \left(\frac{1000}{\Lambda_0} \kappa \right)^2 \\ &= \left(\frac{1000}{138.3} \times 1.81 \times 10^{-6} \right)^2 = 1.71 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

8-22 18°C 时饱和氯化银溶液的电导率比纯水的电导率大 $1.005 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 试计算氯化银在水中的溶解度。

[答: $8.45 \times 10^{-6} \text{mol dm}^{-3}$.]

8-23 25°C 时测得 SrSO_4 饱和水溶液的电导率为 $1.482 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 该温度水的电导率为 $1.50 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 试计算 SrSO_4 在水中的溶解度。

[答: $5.26 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$]

8-24 在一定温度下用电导滴定法以 0.5000N 的 NH_4OH 标定体积为 100cm^3 的 HAc 溶液, 滴定过程中测得导电池电阻 R 随加入 NH_4OH 体积 V 的变化如下:

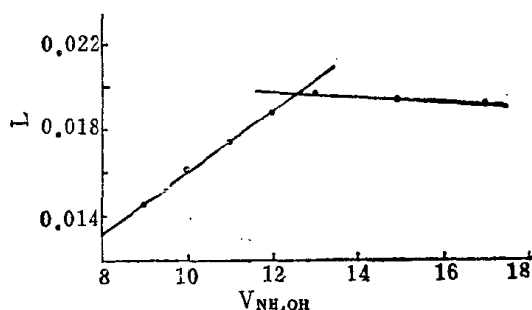
$V(\text{cm}^3)$	8.00	9.00	10.00	11.00
$R(\Omega)$	75.0	68.0	62.0	57.0
$V(\text{cm}^3)$	12.00	13.00	15.00	17.00
$R(\Omega)$	53.0	50.8	51.5	52.1

试求该 HAc 溶液的当量浓度。

解 由 $L = \frac{1}{R}$ 求出每次加入 NH_4OH 后, 溶液的电导如下:

$V(\text{cm}^3)$	8.00	9.00	10.00	11.00
L	0.01333	0.01471	0.01613	0.01754
$V(\text{cm}^3)$	12.00	13.00	15.00	17.00
L	0.01887	0.01968	0.01942	0.01920

作 $L \sim V_{\text{NH}_4\text{OH}}$ 图如下:



在图中两直线交点处 (等当点) 所加入的 NH_4OH 体积为 12.60 cm^3 ,

$$\begin{aligned}
 \text{则 } N_{\text{HAc}} &= \frac{N_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH}}}{V_{\text{HAc}}} \\
 &= \frac{0.5000 \times 0.0126}{0.100} = 0.0630 N
 \end{aligned}$$

8-25 25°C 时, 氯化铵溶液无限稀释的当量电导 Λ_0 为 $149.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$, $t_{0,+}$ 为 0.491。试计算 NH_4^+ 和 Cl^- 的 $\Lambda_{0,i}$ 及淌度 $U_{0,i}$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{解 } \because t_{0,+} &= 0.491 \quad \therefore t_{0,-} = 0.509 \\
 \text{而 } \Lambda_{0,i} &= \Lambda_0 t_{0,i}
 \end{aligned}$$

$$\text{则 } \Lambda_{0, \text{NH}_4^+} = 149.9 \times 0.491 = 73.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{0, \text{Cl}^-} = 149.9 - 73.6 = 76.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

$$\text{又 } \because U_{0, i} = \frac{\Lambda_{0, i}}{F}$$

$$\therefore U_{0, \text{NH}_4^+} = \frac{73.6}{96500} = 7.63 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$$

$$U_{0, \text{Cl}^-} = \frac{76.3}{96500} = 7.91 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$$

8-26 25℃ 时, 0.100 N NaCl 水溶液中的离子淌度 U_{Na^+} 为 $42.6 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, U_{Cl^-} 为 $68.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。求该溶液的当量电导和电导率。

[答: $107 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$; $0.0107 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.]

8-27 用界面移动法测定 H^+ 离子的淌度时, 在 12.52 分钟内界面移动 40 cm, 迁移管两极间的距离为 9.6 cm, 电位差为 16.0 V, 试计算 H^+ 的淌度。

解 设 v_{H^+} 为 H^+ 移动速度, U_{H^+} 为 H^+ 的淌度,

$$\text{则 } v_{\text{H}^+} = \frac{l}{t} = \frac{40}{12.52 \times 60} = 0.053 \text{cm s}^{-1}$$

$$U_{\text{H}^+} = v_{\text{H}^+} \left(\frac{dV}{dl} \right)^{-1} = 0.053 \left(\frac{16.0}{9.6} \right)^{-1} \\ = 0.032 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

8-28 在 18℃ 时, 将 0.1 N NaCl 溶液充入直径为 2 cm 的迁移管中, 管中两个电极 (是涂有 AgCl 的 Ag 片) 的距离为 20 cm, 电极间的电位降为 50 V。假定电位梯度很稳定, 并已知 18℃ 时 Na^+ 与 Cl^- 的淌度分别为 3.73×10^{-4} 和 $5.78 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。试求通电 30 分钟后:

(a) 各离子迁移的距离 l_i ;

(b) 各离子通过迁移管某一横截面的当量数 n_i ;

(c) 各离子的迁移数 t_i 。

解 (a) $l_i = v_i t = U_i \frac{dV}{dI} t$

$$l_{Na^+} = 3.73 \times 10^{-4} \times \frac{50}{20} \times 30 \times 60 = 1.68 \text{ cm}$$

$$l_{Cl^-} = 5.78 \times 10^{-4} \times \frac{50}{20} \times 30 \times 60 = 2.60 \text{ cm}$$

(b) $n_i = \frac{l_i \pi r^2 C_i}{1000}$

$$n_{Na^+} = \frac{1.68 \times 3.1416 \times 1^2 \times 0.1}{1000} = 5.28 \times 10^{-4} \text{ eq}$$

$$n_{Cl^-} = \frac{2.60 \times 3.1416 \times 1^2 \times 0.1}{1000} = 8.17 \times 10^{-4} \text{ eq}$$

(c) $t_i = \frac{n_i F}{F \sum n_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$

$$t_{Na^+} = \frac{5.28 \times 10^{-4}}{(5.28 + 8.17) \times 10^{-4}} = 0.393$$

$$t_{Cl^-} = 1 - t_{Na^+} = 1 - 0.393 = 0.607$$

8-29 18°C 时, 氯化钾溶液的极限当量电导 Λ_0, KCl 为 $130 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$, K^+ 的极限离子迁移数 t_0, K^+ 为 0.496, 求在该温度时 K^+ 和 Cl^- 的极限当量电导。

[答: $64.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$; $65.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$]

8-30 18°C 时, 在某稀溶液中 H^+ 、 K^+ 和 Cl^- 的当量电导分别为 278 、 48 和 $49 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$, 如果电位梯度为 10 V cm^{-1} 。求每种离子的平均速度。

[答: 2.9×10^{-2} , 5.0×10^{-3} , $5.1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ 。]

8-31 25°C 时在毛细管中先注入浓度为 $3.327 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 GdCl_3 水溶液,再在其上小心地注入 $7.3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 LiCl 水溶液,使其有明显的分界面,然后通过 5.594 mA 的电流,经 3976 s 后,界面向下移动的距离相当于 1.002 cm^3 溶液在管中所占的长度,试求出 Gd^{3+} 及 Cl^- 的迁移数。

解 1.002 cm^3 溶液中所含 Gd^{3+} 的克当量数为

$$\frac{3.327 \times 10^{-2} \times 3 \times 1.002}{1000} = 1.000 \times 10^{-4} \text{ eq}$$

$$t_{\text{Gd}^{3+}} = \frac{Q_{\text{Gd}^{3+}}}{Q_{\text{总}}} = \frac{1.000 \times 10^{-4} F}{I t}$$

$$= \frac{1.000 \times 10^{-4} \times 96500}{5.594 \times 10^{-3} \times 3976} = 0.434$$

$$t_{\text{Cl}^-} = 1 - 0.434 = 0.566$$

8-32 通电子氰化银和氰化钾的混合溶液,银在阴极上沉积,每通过 1 F 的电量,阴极区失去 1.40 eq 的 Ag^+ 和 0.8 eq 的 CN^- ,增加了 0.60 eq 的 K^+ 。试求络离子的组成和迁移数,并写出两极上的反应式和总的反应式。

解 每通过 1 F 的电量,阴极上只能沉积出 1 eq 的 Ag ,但实验测得阴极区失去 1.40 eq 的 Ag^+ ,这说明有 0.4 eq 的 Ag^+ 与 CN^- 结合形成 $\text{Ag}(\text{CN})_{1/2}^-$ 络阴离子而移出了阴极,故 $\text{Ag}(\text{CN})_{1/2}^-$ 的迁移数为 0.4。实验又知阴极区增加了 0.6 eq 的 K^+ ,故 K^+ 的迁移数为 0.6。总的迁移数为 1,这说明溶液的导电完全由 K^+ 及 $\text{Ag}(\text{CN})_{1/2}^-$ 承担,溶液中自由的 Ag^+ 及 CN^- 量很少。

根据从阴极区移出的 Ag^+ 及 CN^- 量的当量比为 1 : 2 (即 0.4 : 0.8),说明络离子的组成为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。电解时

阴极反应: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \longrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$

阳极反应: $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \frac{1}{4}\text{O}_2 + e^-$

总的反应: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag} + \text{HCN}$

$+ \text{CN}^- + \frac{1}{4}\text{O}_2$

8-33 25°C 时, TlCl 在纯水中的溶解度是 $1.607 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, 在 $0.1000 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中的溶解度是 $3.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, TlCl 的活度积是 2.022×10^{-4} , 试求在不含 NaCl 和含有 $0.1000 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 的 TlCl 饱和溶液中离子的平均活度系数。

$$\begin{aligned}\text{解 } K_{\text{sp}} &= a_{\text{Tl}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Tl}^+} C_{\text{Tl}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-} \\ &= \gamma_{\pm}^2 C_{\text{Tl}^+} C_{\text{Cl}^-} \\ \gamma_{\pm} &= \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{C_{\text{Tl}^+} C_{\text{Cl}^-}}}\end{aligned}$$

在不含 NaCl 的 TlCl 饱和溶液中,

$$\begin{aligned}C_{\text{Tl}^+} &= C_{\text{Cl}^-} = 1.607 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \\ \gamma_{\pm} &= \sqrt{\frac{2.022 \times 10^{-4}}{(1.607 \times 10^{-2})^2}} = 0.885\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}C_{\text{Tl}^+} &= 3.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \\ C_{\text{Cl}^-} &= 3.95 \times 10^{-3} + 0.1000 = 0.1040 \text{ mol dm}^{-3} \\ \gamma_{\pm} &= \sqrt{\frac{2.022 \times 10^{-4}}{3.95 \times 10^{-3} \times 0.1040}} = 0.702\end{aligned}$$

8-34 试用 D-H (Debye-Hückel) 极限公式, 计算 25°C 时 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的平均

活度系数，并与实验值 ($\gamma_{\pm}=0.808$) 相对比。

$$\begin{aligned}\text{解} \quad I &= \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} [3.00 \times 10^{-3} \times 1^2 + 1.00 \times 10^{-3} \times (-3)^2] \\ &= 6.00 \times 10^{-3} \\ \lg \gamma_{\pm} &= \frac{-0.5115 \times |1 \times (-3)| \sqrt{6.00 \times 10^{-3}}}{1 + \sqrt{6.00 \times 10^{-3}}} \\ &= \overline{1}.8897 \\ \gamma_{\pm} &= 0.776 \text{ (计算值)}.\end{aligned}$$

相对误差：

$$\sigma = \frac{0.808 - 0.776}{0.808} \approx 4\%$$

8-35 溶液中含有 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 HCl 及 $9.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 KCl，试估算溶液的 pH。

[答：pH=3.12.]

8-36 已知在 0.01 mol dm^{-3} 的 KNO_3 溶液 (1) 中，平均离子活度系数 $\gamma_{\pm(1)} = 0.916$ ，在 0.01 mol dm^{-3} 的 KCl 溶液 (2) 中，平均离子活度系数 $\gamma_{\pm(2)} = 0.922$ 。假设 $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$ ，求在 0.01 mol dm^{-3} 的 KNO_3 溶液中的 $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ 。

解 根据题设 $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$ ，

故 $\gamma_{\text{K}^+(2)} = \gamma_{\text{Cl}^-(2)} = \gamma_{\pm(2)} = 0.922$

$\therefore$ 溶液 (1) 与溶液 (2) 的离子强度相同，

$\therefore \gamma_{\text{K}^+(1)} = \gamma_{\text{K}^+(2)}$

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{NO}_3^-(1)} &= \frac{\gamma_{\pm(1)}^2}{\gamma_{\text{K}^+(1)}} = \frac{\gamma_{\pm(1)}^2}{\gamma_{\text{K}^+(2)}} \\ &= \frac{(0.916)^2}{0.922} = 0.910\end{aligned}$$