

物 习

文
王
郑

北
京

物理化学习题解答

下 册

王文清 高执棣 等编

郑克祥 高盘良

韩 德 刚 审

北 京 大 学 出 版 社

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

第一章 光谱分析法实验概述	1
第一节 光谱分析法实验基本内容与目的要求	1
第二节 光谱分析的仪器	2
第三节 光谱分析实验须知	3
第四节 光谱分析实验数据处理与表达	4
第五节 计算机在光谱分析中的应用	9
第二章 原子发射光谱分析法	24
实验一 试样摄谱和感光板的暗室处理	24
实验二 特种钢中杂质元素的光谱定性全分析	33
实验三 纯铜中杂质元素的光谱定性分析	34
实验四 纯铝中杂质元素的光谱定性全分析	38
实验五 高纯石墨电极中痕量杂质元素的光谱定性分析	40
实验六 金属镍催化剂中杂质元素光谱定性全分析	42
实验七 矿物试样光谱定性与半定量分析	44
实验八 锡合金中铅和镉的光谱半定量分析——均称线对法	48
实验九 乳剂特性曲线的绘制	50
实验十 低合金钢中锰的光谱定量分析	53
实验十一 直读光谱法测定铝合金中微量杂质元素	56
实验十二 纯试剂中杂质元素的光谱定量分析——溶液干渣法	58
实验十三 ICP-AES同时测定黄酒中钙、镁、铜、铁和锰	61
实验十四 ICP-AES同时测定自来水中钙、镁和铁	64
实验十五 火焰光度法测定土壤中水溶性钾和钠	67
附录2-1 WP1型平面光栅摄谱仪结构及使用方法	73
附录2-2 DV-4型真空光量计使用方法	77
附录2-3 PSX程序扫描等离子体光谱仪使用方法	83
附录2-4 8W型光谱投影仪	89
附录2-5 9W型测微光度计	91

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?

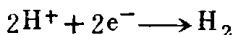
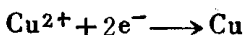
(b) 欲获得 1 dm^3 氢气, 需通电多少时间?

[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

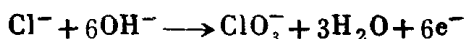
$$N = N_{\text{Cu}} + N_{\text{H}_2}$$

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

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

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

8-4 电解碱性的KCl溶液可以制备 KClO_3 , 电极反应为

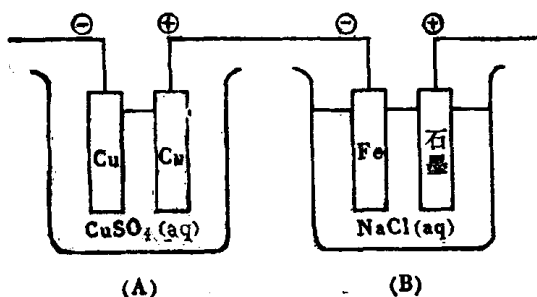


若电流效率为60%，试问用2安培的电流需通电多少时间才能获得10g KClO_3 ? [答: 10.9 hr.]

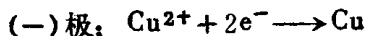
8-5 两个电解池串联如图, 分别写出(A)、(B)两电池的电极反应, 现以250 mA 通电半小时, 问:

(a) 电池(A)的(-)极增重若干克?

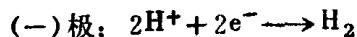
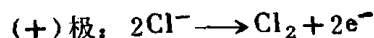
(b) 电池(B)的(-)极释放气体多少立方厘米(标准状况下)?



解 (A)电池的电极反应:



(B)电池的电极反应:



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. 比例

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

$$\downarrow \frac{L}{A}$$

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

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:

- 此电导池的电导池常数;
- 溶液 X 的电导率;
- 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12.0 cm。若在电导池内装满0.1000N AgNO_3 溶液, 并施以20.0 V的电压, 则所得电流强度为0.1976 A, 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
$$L = \frac{l}{R} = \frac{l}{E}$$

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

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

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

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

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

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

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:

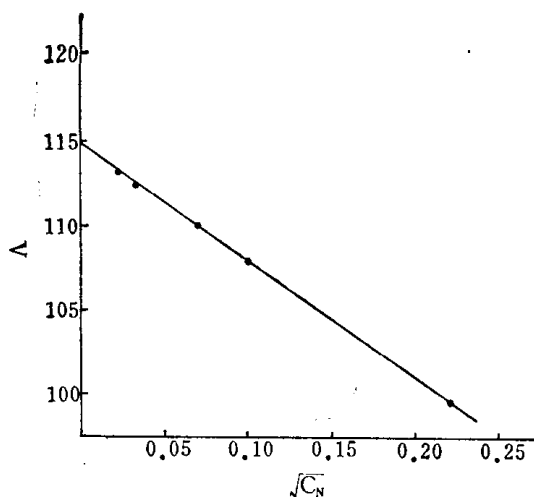
$C_N(N)$	0.05	0.01	0.005	0.001	0.0005
$\kappa \times 10^5 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	500.55	107.32	54.70	11.24	5.6575

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℃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℃时,将某电导池充以0.1000N KCl(κ 查表),测得其电阻为23.78 Ω ;若换以0.002414 mol dm³醋酸溶液,则电阻为3942 Ω .计算该醋酸溶液的电离度 α 及其电离常数K.

解 查表得 25℃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

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{1000 R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}}}{C_N R_{\text{HA}^\circ} \Lambda_0} \\ &= \frac{1000 \times 23.78 \times 0.01289}{0.002414 \times 3942 \times 390.7} = 8.245 \times 10^{-2} \\ K &= \frac{Ca^2}{1-\alpha} = \frac{0.002414 (8.245 \times 10^{-2})^2}{1 - 8.245 \times 10^{-2}} \\ &= 1.788 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

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 $\Lambda_{\infty, \text{H}^+} = 350$ 和 $\Lambda_{\infty, \text{HCO}_3^-} = 47$, 在同温测得 $0.0275 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{CO}_3$ 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 α ;
- 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 $108.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$, 0.1 N 和 0.01 N 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 $0.01\text{ N NH}_4\text{OH}$ 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,

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

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

8-22 18℃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℃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, 滴定过程中测得电导池电阻 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

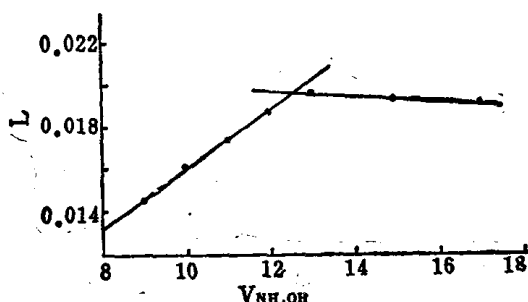
试求该 HAc 溶液的当量浓度。

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 $U_{0,i}$ 。

$$\text{解 } \because t_{0,+} = 0.491 \quad \therefore t_{0,-} = 0.509$$

$$\text{而 } \Lambda_{0,i} = \Lambda_0 t_{0,i}$$

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

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

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

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

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

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) $l_i = v_i t = U_i \frac{dV}{dl} t$

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

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

(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℃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 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 络阴离子而移出了阴极,故 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 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 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 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