

## 第七章 电解质溶液

### 一、 选择题

- 关于电解质溶液的电导率的概念，下列说法正确的是 ( )  
(A)  $1\text{m}^3$  导体的电导 (B) 两个相距为  $1\text{m}$  的平行电极间导体的电导  
(C) 面积各为  $1\text{m}^2$  且相距  $1\text{m}$  的两平行电极间导体的电导  
(D) 含  $1\text{mol}$  电解质溶液的电导
- $\text{AgCl}$  在以下溶液中溶解度递增次序为：  
( )  
(a)  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaNO}_3$  (b)  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$  (c)  $\text{H}_2\text{O}$   
(d)  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (e)  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaBr}$   
(A) (a) < (b) < (c) < (d) < (e)  
(B) (b) < (c) < (a) < (d) < (e)  
(C) (c) < (a) < (b) < (e) < (d)  
(D) (c) < (b) < (a) < (e) < (d)
- $z_B$ 、 $r_B$  及  $c_B$  分别是混合电解质溶液中 B 种离子的电荷数、迁移速率及浓度，对影响 B 离子迁移数 ( $t_B$ ) 的下述说法哪个对？  
( )  
(A)  $|z_B|$  愈大， $t_B$  愈大 (B)  $|z_B|$ 、 $r_B$  愈大， $t_B$  愈大  
(C)  $|z_B|$ 、 $r_B$ 、 $c_B$  愈大， $t_B$  愈大 (D) A、B、C 均未说完全
- 在  $298\text{K}$  无限稀释的水溶液中，下列离子摩尔电导率最大的是： ( )  
(A)  $\text{La}^{3+}$  (B)  $\text{Mg}^{2+}$  (C)  $\text{NH}_4^+$  (D)  $\text{H}^+$
- $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  水溶液的离子强度为： ( )  
(A)  $6.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (B)  $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   
(C)  $4.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (D)  $3.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- 在浓度为  $c_1$  的  $\text{HCl}$  与浓度  $c_2$  的  $\text{BaCl}_2$  混合溶液中，离子迁移数可表示成：  
( )  
(A)  $\lambda_m(\text{H}^+)/[\lambda_m(\text{H}^+) + \lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$   
(B)  $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) + (c_1 + 2c_2)\lambda_m(\text{Cl}^-)]$   
(C)  $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)]$   
(D)  $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2c_2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$
- 已知  $\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}, 291\text{K}) = 4.89 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，此时 (291K) 纯水中的  $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-) = 7.8 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，则该温度下纯水的电导率为  
( )  
(A)  $3.81 \times 10^{-9} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (B)  $3.81 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$   
(C)  $7.63 \times 10^{-9} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (D)  $7.63 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
- 已知  $\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}, 291\text{K}) = 4.89 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，此时 (291K) 纯水中的  $m(\text{H}^+)$

$=m(\text{OH}^-) = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 则该温度下纯水的电导率为  
( )

- (A)  $3.81 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  (B)  $3.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$   
(C)  $7.63 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  (D)  $7.63 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

9. 德拜-休克尔理论及其导出的关系式是考虑了诸多因素的, 但下列因素中哪点是不曾包括的?

- ( )  
(A) 强电解质在稀溶液中完全解离  
(B) 每一个离子都是溶剂化的  
(C) 每一个离子都被电荷符号相反的离子所包围  
(D) 溶液与理想行为的偏差主要是由离子间静电引力所致

10. 在无限稀释的电解质溶液中, 正离子淌度  $U_+$ , 正离子的摩尔电导率  $\lambda_{m,+}^\infty (\text{M}^{2+})$  和法拉第常数  $F$  之间的关系是: ( )

- (A)  $z_+ U_+ / \lambda_{m,+}^\infty = F$  (B)  $z_+ U_+ \lambda_{m,+}^\infty = F$   
(C)  $z_+ \lambda_{m,+}^\infty U_+ F = 1$  (D)  $\lambda_{m,+}^\infty / z_+ U_+ = F$

11. 电导测定应用广泛, 但下列问题中哪个是不能用电导测定来解决的? ( )

- (A) 求难溶盐的溶解度 (B) 求弱电解质的解离度  
(C) 求平均活度系数 (D) 测电解质溶液的浓度

12. 离子电迁移率的单位可以表示成

- ( )  
(A)  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (B)  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (C)  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (D)  $\text{s}^{-1}$

13. 298 K 时,  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 KCl 和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaAc 溶液的离子平均活度系数分别为  $\gamma_{\pm,1}$  和  $\gamma_{\pm,2}$ , 则有

- ( )  
(A)  $\gamma_{\pm,1} = \gamma_{\pm,2}$  (B)  $\gamma_{\pm,1} > \gamma_{\pm,2}$  (C)  $\gamma_{\pm,1} < \gamma_{\pm,2}$  (D)  $\gamma_{\pm,1} \geq \gamma_{\pm,2}$

14. 298 K 时, 无限稀释的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液中正离子迁移数  $t_+ = 0.491$ 。已知

$\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.0150 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则:

- ( )  
(A)  $\lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = 0.00764 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $\lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) = 0.00764 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C) 淌度  $U_{\text{Cl}^-}^\infty = 737 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (D) 淌度  $U_{\text{Cl}^-}^\infty = 7.92 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

15. LiCl 的无限稀释摩尔电导率为  $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 298 K 时, 测得 LiCl 稀溶液中  $\text{Li}^+$  的迁移数为 0.3364, 则  $\text{Cl}^-$  离子的摩尔电导率  $\lambda_m(\text{Cl}^-)$  为: ( )

- (A)  $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$       (B)  $113.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (C)  $38.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$       (D)  $76.33 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

16. 对于给定离子 B, 应当满足下列条件中的哪几个, 才能使离子的摩尔电导率  $\Lambda_m$  和离子淌度  $U_b$  为常数。(a) 强电解质溶液; (b) 无限稀释溶液; (c) 一定温度下; (d) 一定溶剂下; (e) 一定的共存离子。 ( )  
 (A) a, b, c, d      (B) a, b, c, d, e  
 (C) b, c, d      (D) b, c, d, e
17. 下列物理量除哪一个外, 均与粒子的阿伏加德罗数有关: ( )  
 (A) 法拉第 (B) 标准状态下  $22.4 \text{ dm}^3$  气体 (C) 摩尔 (D) 库仑
18. 使  $2000 \text{ A}$  的电流通过一个铜电解器, 在  $1 \text{ h}$  内, 得到铜的质量是 ( $M_r = 64$ ): ( )  
 (A)  $10 \text{ g}$  (B)  $100 \text{ g}$  (C)  $500 \text{ g}$  (D)  $2700 \text{ g}$
19. 影响离子极限摩尔电导率  $\lambda_m^\infty$  的是: ①浓度、②溶剂、③温度、④电极间距、⑤离子电荷。  
 ( )  
 (A) ①② (B) ②③ (C) ③④ (D) ②③⑤

## 二、填空题

1.  $298 \text{ K}$  时, 有  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCl}$  水溶液, 已知:  $U^+(\text{Na}^+) = 4.26 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U^-(\text{Cl}^-) = 6.80 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 则该溶液之摩尔电导率为\_\_\_\_\_。
2. 离子迁移数 ( $t_i$ ) 与温度、浓度都有关, 对  $\text{BaCl}_2$  水溶液来说, 随着溶液浓度的增大,  $t(\text{Ba}^{2+})$  应\_\_\_\_\_, 当温度升高时,  $t(\text{Ba}^{2+})$  应\_\_\_\_\_。(填增大或减小)。
3.  $298 \text{ K}$  时, 当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的浓度从  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  增加到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 其电导率  $\kappa$  将\_\_\_\_\_和摩尔电导率  $\Lambda_m$ \_\_\_\_\_。(填增加、减少或不变)
4. 在  $10 \text{ cm}^3 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$  溶液中加入  $10 \text{ cm}^3$  水, 其电导率将\_\_\_\_\_, 摩尔电导率将\_\_\_\_\_ (填入增加、减小、不能确定)。
5. 有浓度都是  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{AlCl}_3$  四个电解质溶液, 其中平均活度系数  $\gamma_\pm$  最大的是\_\_\_\_\_溶液。最小的是\_\_\_\_\_溶液。
6.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$  与  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  混合水溶液的离子强度  $I =$ \_\_\_\_\_。在  $25^\circ\text{C}$  时, 该溶液中  $\text{KCl}$  的平均活度系数  $\gamma_\pm =$ \_\_\_\_\_。

\_\_\_\_\_。已知常数  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$

7. 有四种电解质溶液: (A)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$ ; (B)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ; (C)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ LaCl}_3$ ; (D)  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$ 。其中平均活度系数最大的是\_\_\_\_\_, 最小的是\_\_\_\_\_。
8. 已知  $18^\circ\text{C}$ 时,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的无限稀释摩尔电导率分别为  $2.88 \times 10^{-2}$ ,  $1.203 \times 10^{-2}$ ,  $1.298 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 那么 $18^\circ\text{C}$ 时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的 $\Lambda_m^\infty =$  \_\_\_\_\_, 强电解质MX、MY和HY的摩尔极限电导分别为 $\Lambda_1$ 、 $\Lambda_2$ 、 $\Lambda_3$ , 则HX的摩尔极限电导为\_\_\_\_\_。
9. 测定电解质溶液电导时必须采用\_\_\_\_\_电源, 以防止\_\_\_\_\_。
10. 某一强电解质 $\text{M}_{\nu_+} \text{X}_{\nu_-}$ 的整体活度为 $a_b$ , 则其平均活度 $a_{\pm}$ 与 $a_b$ 之间的关系是: \_\_\_\_\_。

### 三、计算题

1. 在  $298\text{K}$  时, 饱和  $\text{AgCl}$  水溶液的电导率是  $2.68 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 而形成此溶液的水的电导率是  $0.86 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 硝酸、盐酸及硝酸银水溶液在  $298 \text{ K}$  时极限摩尔电导率(用  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  表示)分别是  $4.21 \times 10^{-2}$ ,  $4.26 \times 10^{-2}$ ,  $1.33 \times 10^{-2}$ , 计算在此温度下  $\text{AgCl}$  在水中的溶解度。(答案  $C = 1.89 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$ )
2. 用两个银电极电解  $\text{AgNO}_3$  溶液, 通电一定时间后, 阴极有  $7.8 \times 10^{-5} \text{ kg Ag}_{(s)}$  沉积下来。经分析测定得知, 电解后阳极区有  $\text{AgNO}_3$   $2.36 \times 10^{-4} \text{ kg}$ , 水  $2.314 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 。已知原来所用溶液浓度为每克水含有  $\text{AgNO}_3$   $7.39 \times 10^{-6} \text{ kg}$ , 计算迁移数  $t(\text{Ag}^+)$  和  $t(\text{NO}_3^-)$ 。(已知  $M_r(\text{AgNO}_3) = 169.9 \text{ g/mol}$ ) (答案  $t(\text{Ag}^+) = 0.47$ ;  $t(\text{NO}_3^-) = 0.53$ )
3.  $25^\circ\text{C}$ 时,  $\text{AgCl}$  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  $\text{AgCl} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的标准吉布斯自由能  $\Delta_r G_m^\theta$ , 并计算  $\text{AgCl}$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的饱和溶液的浓度。已知此混合溶液的离子强度为  $I = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 已知:  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$  (答案  $m_2 = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
4.  $291\text{K}$ ,  $\text{CaF}_2$  饱和溶液的电导率  $k = 38.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 纯水之电导率  $k = 1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。设  $291 \text{ K}$  下  $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaF})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2)$  分别为  $108.9 \times 10^{-4}$ ,  $90.2 \times 10^{-4}$  和  $116.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试判断:  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaF}$  溶液中加入等体积、同浓度的  $\text{CaCl}_2$  溶液是否有沉淀生成? (答案无沉淀)

5. 298 K 时, 某一电导池中充以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液(其  $k=0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 其电阻为  $525 \Omega$ , 若在电导池内充以  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液时, 电阻为  $2030 \Omega$ 。已知这时纯水的电导率为  $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。  $\lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 1.98 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   $\lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (1) 求该  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液的解离度。
- (2) 若该电导池充以纯水, 电阻应为若干?
- (答案  $\alpha = 0.01345$   $R(\text{H}_2\text{O})=3.705 \times 10^5 \Omega$ )
6. 在希托夫迁移管中放  $\text{AgNO}_3$  溶液, 通电一段时间后, 取中部溶液  $36.58 \text{ g}$ , 用  $\text{NH}_4\text{CNS}$  滴定, 耗去  $32.7 \text{ cm}^3$ , 已知  $1 \text{ cm}^3 \text{NH}_4\text{CNS}$  相当于  $0.0085 \text{ g AgNO}_3$ ; 取阴极部溶液  $43.17 \text{ g}$ , 滴定用去  $\text{NH}_4\text{CNS}$   $29.4 \text{ cm}^3$ 。串联在线路中的铜库仑计上析出  $\text{Cu}$   $0.029 \text{ g}$ 。请计算  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的迁移数。(已知  $M_r(\text{Cu})=63.6$ )
- (答案  $t_- = 0.513$   $t_+ = 0.487$ )
7. (1) 已知  $\Lambda_m^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK})=105.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_m^\infty(\text{H}^+)=349.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_m^\infty(\text{K}^+) = 73.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求  $\Lambda_m^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ 。均为  $25^\circ\text{C}$  (2) 已知安息酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ )的解离常数为  $6.30 \times 10^{-5}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), 试计算  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的安息酸的  $\Lambda_m^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$  及  $\kappa(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ 。(答案  $\Lambda_m^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 382.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   $\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^\infty = 13.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   $\kappa = c \Lambda_m = 0.068 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ )

## 第七章 电解质溶液参考答案

### 一、 选择题

1C 2B 3D 4D 5A 6B 7B 8A 9B 10D 11C 12C 13A 14C 15A 16C 17D 18D 19D

### 二、 填空题

- $1.07 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- 减小, 增大;
- 增加, 减少
- 减小, 增加
- KCl,  $\text{AlCl}_3$
- $I = 0.011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm} = 0.88$
- (D), (C)
- $2.383 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_2 + \Lambda_3 - \Lambda_1$
- 交流, 极化
- $a_{\pm} = (\alpha_B)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$