

第八章 电解质溶液

一、选择题

1. 下列关于电解质溶液的电导率的概念, 说法正确的是 ()
 - (A) 1m^3 导体的电导
 - (B) 两个相距为 1m 的平行电极间导体的电导
 - (C) 面积各为 1m^2 且相距 1m 的两平行电极间导体的电导
 - (D) 含 1mol 电解质溶液的电导

2. 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) H_2O
 - (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)

3. 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

4. 在 298K 无限稀释的水溶液中, 下列离子摩尔电导率最大的是: ()
 - (A) La^{3+} (B) Mg^{2+} (C) NH_4^+ (D) H^+

5. $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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) $3.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

6. 在浓度为 c_1 的 HCl 与浓度为 c_2 的 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) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2c_2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$

7. 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) $7.63 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

8. 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. 下列哪点因素在德拜-休克尔理论及其导出的关系式中没有考虑? ()
 - (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 $\lambda_{m,+}^\infty$ (M^{2+}) 和法拉第常数 F 之间的关系是: ()
 (A) $z_+ U_+^\infty / \lambda_{m,+}^\infty = F$ (B) $z_+ U_+^\infty \lambda_{m,+}^\infty = F$
 (C) $z_+ \lambda_{m,+}^\infty U_+^\infty F = 1$ (D) $\lambda_{m,+}^\infty / z_+ U_+^\infty = F$
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) $m \cdot s^{-1}$ (B) $m \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ (C) $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ (D) 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 NH_4Cl 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 $U^{\text{Cl}^-} = 737 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ (D) 淌度 $U^{\text{Cl}^-} = 7.92 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
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 Li^+ 的迁移数为 0.3364, 则 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 Λ_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 dm^3 气体 (C) 摩尔 (D) 库仑
18. 使 2000 A 的电流通过一个铜电解器, 在 1 h 内, 得到铜的质量是 ($M_r = 64$): ()
 (A) 10 g (B) 100 g (C) 500 g (D) 2700 g
19. 影响离子极限摩尔电导率 λ_m^∞ 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

- 298 K时, 有 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 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_____。
- 离子迁移数 (t_i) 与温度、浓度都有关, 对 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)。
- 298K时, 当 H_2SO_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 κ 将 _____ 和摩尔电导率 Λ_m _____。(填增加、减少或不变)
- 在 $10 \text{ cm}^3 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液中加入 10 cm^3 水, 其电导率将 _____, 摩尔电导率将 _____(填入增加、减小、不能确定)。
- 有浓度都是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl, CaCl_2 , Na_2SO_4 和 AlCl_3 四个电解质溶液, 其中平均活度系数 γ_{\pm} 最大的是 _____ 溶液。最小的是 _____ 溶液。
- $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 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°C 时, 该溶液中 KCl 的平均活度系数 $\gamma_{\pm} =$ _____。已知常数 $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$
- 有四种电解质溶液: (A) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl; (B) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CaCl_2 ; (C) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ LaCl_3 ; (D) $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl。其中平均活度系数最大的是 _____, 最小的是 _____。
- 已知 18°C 时, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCl_2 , NH_4Cl 溶液的无限稀释摩尔电导率分别为 2.88×10^{-2} , 1.203×10^{-2} , $1.298 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么 18°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 Λ_1 、 Λ_2 、 Λ_3 , 则 HX 的摩尔极限电导为 _____。
- 测定电解质溶液电导时必须采用 _____ 电源, 以防止 _____。
- 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

- 在 298K 时, 饱和 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 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 4.21×10^{-2} , 4.26×10^{-2} , 1.33×10^{-2} , 计算在此温度下 AgCl 在水中的溶解度。
- 用两个银电极电解 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 $M_r(\text{AgNO}_3) = 169.9 \text{ g/mol}$)
- 25°C 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 $\text{AgCl} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\theta$, 并计算 AgCl 在 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: $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$

4. 291K, 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 K 下 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaF})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2)$ 分别为 108.9×10^{-4} , 90.2×10^{-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 NaF 溶液中加入等体积、同浓度的 CaCl_2 溶液是否有沉淀生成?

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 525Ω , 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 2030Ω 。

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?

6. 在希托夫迁移管中放 AgNO_3 溶液, 通电一段时间后, 取中部溶液 36.58 g , 用 NH_4CNS 滴定, 耗去 32.7 cm^3 , 已知 $1 \text{ cm}^3 \text{NH}_4\text{CNS}$ 相当于 0.0085 g AgNO_3 ; 取阴极部溶液 43.17 g , 滴定用去 NH_4CNS 29.4 cm^3 。串联在线路中的铜库仑计上析出 Cu 0.029 g 。请计算 Ag^+ 和 NO_3^- 的迁移数。(已知 $M(\text{Cu}) = 63.6$)

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°C (2) 已知安息酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 的解离常数为 6.30×10^{-5} (25°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 $\kappa(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ 。

第八章 电解质溶液参考答案

一、选择题

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

二、填空题

1. $1.07 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
2. 减小, 增大;
3. 增加, 减少
4. 减小, 增加
5. KCl, AlCl₃
6. $I = 0.011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm} = 0.88$
7. (D), (C)
8. $2.383 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_2 + \Lambda_3 - \Lambda_1$
9. 交流, 极化

10. $a_{\pm} = (\alpha_B)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

三、计算题

1. $C = 1.89 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$
2. $t(\text{Ag}^+) = 0.47$; $t(\text{NO}_3^-) = 0.53$
3. $m_2 = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
4. 无沉淀
5. $\alpha = 0.01345$ $R(\text{H}_2\text{O}) = 3.705 \times 10^5 \Omega$
6. $t = 0.513$ $t_i = 0.487$
7. $C_6\text{H}_5\text{COOH} = 382.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^\infty = 13.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\kappa = c \Lambda_m = 0.068 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$