

## 作业：电解质溶液（2）作业点评

1. 某电导池内装有两个半径为  $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}$  的相互平行的 Ag 电极，电极之间距离为  $0.120 \text{ m}$ 。若在电解池内装满  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  溶液，并施以  $20.0 \text{ V}$  的电压，测得此时的电流强度为  $0.1976 \text{ A}$ 。试计算该溶液的电导、电导率、摩尔电导率及电导池常数。（朱传征）

$$\begin{aligned} \text{解} \quad G &= \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \\ &= \left\{ \frac{0.1976}{20.0} \right\} \text{ S} = 9.88 \times 10^{-3} \text{ S} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \kappa &= GK_{\text{cell}} \\ &= \{(9.88 \times 10^{-3}) \times (95.5)\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 0.944 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

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

**【点评】** 本题涉及到的均是电解质溶液的电导、电导率和摩尔电导率之间的相互关系以及电导池常数等基本问题。通过解题，明晰电导、电导率、摩尔电导率的概念以及电导池常数含义与测定方法。

2. 在标准压力和  $298 \text{ K}$  时，已知纯水的电导率  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 5.50 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水的密度

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 997.09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad A_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) = 3.498 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$A_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^-) = 1.980 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算纯水的解离度和离子活度积常数  $K_{\text{w}}^{\ominus}$ 。

**解：** 纯水是弱电解质，它的无限稀释摩尔电导率可以用  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的无限稀释摩尔电导率的加和得到。它的物质的量浓度可以用密度除以摩尔质量得到。

$$\begin{aligned} A_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) &= A_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) + A_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^-) \\ &= (3.498 + 1.980) \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.478 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{997.09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{18.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55.36 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{\kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{5.50 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{55.36 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} = 9.935 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\Lambda_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{9.935 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{5.478 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.814 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{w}}^{\ominus} &= a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = \left( \gamma_{\pm} \frac{\alpha c}{c^{\ominus}} \right)^2 \approx \left( \frac{\alpha c}{c^{\ominus}} \right)^2 \\ &= \left( \frac{1.814 \times 10^{-9} \times 55.36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right)^2 = 1.008 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

【点评】 纯水的解离度和离子活度积常数为我们所熟悉。如何利用电导率的测定方法计算纯水的解离度和离子活度积常数,关键在于理解解离度的概念以及如何建立解离度与纯水的摩尔电导率与极限摩尔电导率之间的联系,在此基础上,通过纯水浓度的计算以及水的离子活度系数的定义即可计算纯水的解离度和离子活度积常数。解题中可关注哪些数据可以通过数据查阅获得,哪些数据需要通过实验测定获得,并以此建立相应的实验设计方法。

通过上述方法,可以计算其他弱电解质的解离度和离子活度积常数。

3. 298.15K 时测得 AgCl 饱和溶液及配制此溶液使用的水的电导率分别为  $3.41 \times 10^{-4}$  和  $1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试求 AgCl 在该温度下的溶度积 ( $K_{\text{sp}} = \frac{c_{+}}{c^{\ominus}} \frac{c_{-}}{c^{\ominus}}$ )。

解 依题设条件可得:

$$\begin{aligned} \kappa(\text{AgCl}) &= \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \{(3.41 - 1.60) \times 10^{-4}\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

由于溶液很稀, 作如下近似

$$\begin{aligned}
\Lambda_m(\text{AgCl}) &\approx \Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) \\
&= \Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) \\
&= \{(61.92 + 76.34) \times 10^{-4}\} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 138.26 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c(\text{AgCl}) &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_m(\text{AgCl})} \\
&= \left\{ \frac{1.81 \times 10^{-4}}{138.26 \times 10^{-4}} \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \\
&= 1.309 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}
\end{aligned}$$

所以  $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1.309 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{则 } K_{\text{sp}} = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus} \times \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\ominus} = \left\{ \frac{(1.309 \times 10^{-5})^2}{1^2} \right\} = 1.713 \times 10^{-10}$$

**【点评】** 测量难溶盐的溶度积是电导测定的应用之一。其关键在于：(1) 难溶盐饱和溶液的导电率是已溶解的溶质的导电率和纯水的导电率之和。纯水的导电率与一定浓度强电解质的导电率相比很小，一般可忽略不计，因难溶盐的溶解度很小，则纯水对溶液导电率的贡献就不能忽略。(2) 难溶盐饱和溶液很稀，因此该溶液的摩尔电导率近似等于其极限摩尔电导率。

通过上述方法，可以计算其他难溶盐的溶度积，并理解其实验的设计方法。