第 16 章　　电解质溶液

基本概念

1. $(b_+/b^\ominus)\gamma_{b,+}$； $(b_-/b^\ominus)\gamma_{b,-}$； $b^\ominus=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的理想稀溶液。
2. 在电解质溶液中，正负离子总是同时存在，难以用实验方法测定单种离子的活度；$(a_{b,+}^{\nu_+}a_{b,-}^{\nu_-})^{1/\nu}$；
   $a_{b,\text{Bu}}=\dfrac{a_{b,+}^{\nu_+}a_{b,-}^{\nu_-}}{K_a}$； $a_\pm^\nu/K_a$。
3. $4^{1/3}(b/b^\ominus)\gamma_\pm$； $4^{1/3}b$； $4(b/b^\ominus)^3\gamma_\pm^3$。
4. $\frac{1}{2}\sum_i b_i z_i^2$； $0.7\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。
5. $\ln\gamma_\pm = Az_+z_-\sqrt{I}$；强电解质稀溶液。
6. $\gamma_{\pm,\text{NaCl}}>\gamma_{\pm,\text{MgCl}_2}>\gamma_{\pm,\text{MgSO}_4}$。
7. 离子迁移与电极反应。
8. $\xi=\dfrac{n_\text{B}-n_{\text{B}0}}{\nu_\text{B}}=\dfrac{Q}{zF}$； 96485C。
9. $n_{\text{电解后}}-n_{\text{电解前}}-\Delta n_{\text{电极反应}}$。
10. $\kappa\overset{\text{def}}{=\!=}1/\rho$； $\Lambda_\text{m}\overset{\text{def}}{=\!=}\kappa/c$。
11. $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$； $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$。
12. 50 。
13. $\Lambda_\text{m}^\infty=\nu_+\lambda_+^\infty+\nu_-\lambda_-^\infty$； $\lambda_{\text{H}^+}^\infty+\lambda_{\text{HCO}_3^-}^\infty$ 。
14. $\Lambda_\text{m}/\Lambda_\text{m}^\infty$ ； $c\Lambda_\text{m}^2/\Lambda_\text{m}^\infty(\Lambda_\text{m}^\infty-\Lambda_\text{m})$。

计算题

1. 解：$\Lambda_\text{m}^\infty(\text{KCl})=\lambda_+^\infty(\text{K}^+)+\lambda_-^\infty(\text{Cl}^-)$

$$=73.5\times10^{-4}+76.4\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}=149.9\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\kappa(\text{KCl})=c_\text{KCl}\Lambda_\text{m}(\text{KCl})\approx c_\text{KCl}\Lambda_\text{m}^\infty(\text{KCl})=1\times149.9\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}=149.9\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_\text{m}^\infty(\text{CaCl}_2)=2\left[\lambda_+^\infty(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})+\lambda_-^\infty(\text{Cl}^-)\right]$$

$$=2(59.5\times10^{-4}+76.4\times10^{-4})\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}=271.8\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\kappa(\text{CaCl}_2)=c_{\text{CaCl}_2}\Lambda_\text{m}\approx c_{\text{CaCl}_2}\Lambda_\text{m}^\infty=2\times271.8\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}=543.6\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

2. 解：$K_\text{sp}^\ominus=a_{\text{Ba}^{2+}}a_{\text{SO}_4^{2-}}=(b_{\text{Ba}^{2+}}/b^\ominus)\gamma_{b,\text{Ba}^{2+}}\cdot(b_{\text{SO}_4^{2-}}/b^\ominus)\gamma_{b,\text{SO}_4^{2-}}$

$$=(b_{\text{Ba}^{2+}}\cdot b_{\text{SO}_4^{2-}})(\gamma_{b,\text{Ba}^{2+}}\cdot\gamma_{b,\text{SO}_4^{2-}})/(b^\ominus)^2$$

$$=b_{\text{Ba}^{2+}}\cdot b_{\text{SO}_4^{2-}}\cdot\gamma_\pm^2/(b^\ominus)^2$$

$$b_{\text{Ba}^{2+}}=K_\text{sp}^\ominus(b^\ominus)^2/(b_{\text{SO}_4^{2-}}\cdot\gamma_\pm^2)$$

$$I=\frac{1}{2}\sum_i b_i z_i^2=\frac{1}{2}(0.001\times 2\times 1^2+0.001\times 2^2)\,\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}=0.003\,\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

（因为 Ba^{2+} 浓度很低，所以在 I 的计算中可略去）

$$\ln\gamma_{\pm}=Az_+z_-\sqrt{I}=1.171\times 2\times(-2)\times\sqrt{0.003}=-0.2566$$

$$\gamma_{\pm}=0.7737$$

$$b_{Ba^{2+}}=[0.9160\times 10^{-10}\times 1^2/(0.001\times 0.7737^2)]\,\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}=1.5302\times 10^{-7}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$