例12：已知 $Ag^+ + e^- = Ag$，$\varphi^\circ = 0.80V$；　$AgI(固) + e^- = Ag + I^-$　$\varphi^\circ = -0.15V$，求 AgI 的溶度积(忽略离子强度影响)。

解：

$$\varphi^\circ_{AgI/Ag} = \varphi^\circ_{Ag^+/Ag} + 0.059 lg \frac{K_{sp}}{[I^-]}$$

$$lgK_{sp} = \frac{\varphi^\circ_{AgI/Ag} - \varphi^\circ_{Ag^+/Ag}}{0.059} = \frac{-0.15 - 0.80}{0.059} = -16.1$$

$$K_{sp(AgI)} = 10^{-16.1} = 7.9 \times 10^{-17}$$

例13. （1）求反应 $Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 的平衡常数。

（2）当用0.0100mol/L $TiCl_3$滴定0.0100mol/L Fe^{3+}溶液，滴定至终点时溶液中 $[Fe^{3+}]=1.0 \times 10^{-5}$mol/L 时，求溶液中 $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}]$的比值。（$\varphi^{\theta}_{Fe3+/Fe2+}=0.77v$, $\varphi^{\theta}_{TiO2+/Ti3+}=0.1v$）

解： （1）$K = \dfrac{(\varphi^{\theta}_1 - \varphi^{\theta}_2)n_1n_2}{0.059} = \dfrac{0.77 - 0.1}{0.059} = 11.4$ $K = 2.51 \times 10^{11}$

（2）$\lg K = \lg \dfrac{[Ti^{4+}][Fe^{2+}]}{[Ti^{3+}][Fe^{3+}]} = 11.4$

终点时 $[Fe^{2+}]=0.0100/2 - 1.0 \times 10^{-5} = 0.0050$ mol/L

$$\dfrac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = \dfrac{10^{11.4} \times 1.0 \times 10^{-5}}{0.0050} = 10^{8.7}$$

例14. 通过理论计算说明，Co^{2+}的氨性溶液($[NH_3]=1.0$ mol/L)敞开在空气中，钴以何价态存在，请计算出$c_{(Co(III))}/c_{(Co(II))}$值。

已知：$Co(NH_3)_6^{2+}$ 的 $lg\beta_1 \sim lg\beta_6$ 为 2.11, 3.74, 4.79, 5.55, 5.73, 5.11, $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的 $lg\beta_1 \sim lg\beta_6$ 为 6.7, 14.0, 20.1, 25.7, 30.8, 33.2, $pK_b(NH_3)=4.74$,

$$\varphi^{\theta}_{(Co^{3+}/Co^{2+})}=1.84 \text{ V}, \quad \varphi^{\theta}_{(O_2/OH^-)}=0.401 \text{ V}$$

解：$\alpha_{ox}=1+\sum_{i=1}^{6}\beta_i[NH_3]^i=1+10^{6.7}+10^{14.0}+10^{20.1}+10^{25.7}+10^{30.8}+10^{33.2}=10^{33.2}$

同理：$\alpha_{Red}=10^{6.03}$

$$\varphi^{\theta'}=\varphi^{\theta}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{ox}}=1.84+0.059\lg\frac{10^{6.03}}{10^{33.2}}=0.24V$$

$$O_2+2H_2O+4e=4OH^- \qquad [OH^-]=\sqrt{K_b c_{(NH_3)}}=\sqrt{10^{-4.74}\times 1}=10^{-2.37}$$

$$\varphi_{O_2/OH^-}=\varphi^{\theta}+\frac{0.059}{4}\lg\frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4}=0.401+\frac{0.059}{4}\lg 0.22+0.059\lg 10^{2.37}=0.56V$$

$$\varphi=\varphi^{\theta'}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \qquad\qquad \varphi^{\theta'}_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} \quad < \quad \varphi_{O_2/OH^-}$$

$$0.56=0.24+0.059\lg\frac{c_{Co^{3+}}}{c_{Co^{2+}}}$$

$$\frac{c_{Co^{3+}}}{c_{Co^{2+}}}=2.63\times 10^5$$