

第 16 章 电解质溶液

习题解答

1. 试分别写出 CuSO_4 、 K_2SO_4 、 Na_3PO_4 溶液的离子平均浓度 b_{\pm} 与电解质质量摩尔浓度 b 的关系式。

解: CuSO_4 : $b_{\pm} = (1^1 \times 1^1)^{\frac{1}{2}} b = b$

K_2SO_4 : $b_{\pm} = (2^2 \times 1^1)^{\frac{1}{3}} b = \sqrt[3]{4} b$

Na_3PO_4 : $b_{\pm} = (3^3 \times 1^1)^{\frac{1}{4}} b = \sqrt[4]{27} b$

2. 计算由 NaCl 、 CuSO_4 、 LaCl_3 各 0.025 mol 溶于 1 kg 水时所形成溶液的离子强度。

解: $I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$

$$= \frac{1}{2} \times [0.025 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2 + 0.025 \times 2^2 + 0.025 \times (-2)^2 + 0.025 \times 3^2 + (3 \times 0.025) \times (-1)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$
$$= 0.275 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3. 已知 298 K 时 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl 水溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.659$ ，溶剂渗透因子 $\varphi = 0.936$ ，计算该溶液的离子平均浓度、离子平均活度、电解质活度、溶剂活度和活度因子。

解: $b_{\pm} = b = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$a_{\pm} = \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\circ}} \right) \gamma_{\pm} = 1.00 \times 0.659 = 0.659$$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = 0.659^2 = 0.434$$

$$x_A = \frac{1}{1 + \nu M_A} = \frac{1}{1 + 2 \times 1.00 \times 0.0180} = 0.965$$

$$a_A = x_A^{\varphi} = 0.965^{0.936} = 0.967$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.967}{0.965} = 1.002$$

4. 设 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ZnSO_4 水溶液的离子平均活度因子与离子强度的关系服从德拜-休克尔极限公式, 计算 298 K 时该溶液的离子平均活度因子和溶剂渗透因子。

$$\begin{aligned} \text{解: } I &= \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 = \frac{1}{2} [0.001 \times 2^2 + 0.001 \times (-2)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.004 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} = 1.171 \times 2 \times (-2) \times \sqrt{0.004} = -0.296$$

$$\gamma_{\pm} = e^{-0.296} = 0.744$$

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 + \left(\frac{A}{3} \right) z_+ z_- \sqrt{I} \\ &= 1 + \left(\frac{1.171}{3} \right) \times 2 \times (-2) \times \sqrt{0.004} = 0.901 \end{aligned}$$

5. 以 0.1 A 电流电解硫酸铜溶液, 10 min 后, 在阴极上可析出多少质量的铜? 在铂阳极上又可获得多少体积的氧 O_2 (298 K、100kPa)?

$$\text{解: } n_{\text{Cu}} = \frac{Q}{zF} = \left(\frac{0.1 \times 10 \times 60}{2 \times 96485} \right) \text{ mol} = 3.11 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Cu}} &= nM \\
 &= (3.11 \times 10^{-4} \times 63.5 \times 10^{-3}) \text{ kg} = 1.97 \times 10^{-5} \text{ kg} = 19.7 \text{ mg} \\
 n_{\text{O}_2} &= \frac{1}{2} n_{\text{Cu}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \\
 V_{\text{O}_2} &= \frac{nRT}{p} \\
 &= \left(\frac{1.56 \times 10^{-4} \times 8.3145 \times 298}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 3.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 3.87 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

6. 以电解水的方法制取 1 m^3 (STP) 干燥氢气, 需消耗多少电量。若通电电流为 10 A , 需多少时间?

解: $Q = n_{\text{B}} z F$

$$= \left(\frac{1}{22.414 \times 10^{-3}} \times 2 \times 96485 \right) \text{ C} = 8.61 \times 10^6 \text{ C}$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{8.61 \times 10^6}{10} \text{ s} = 8.61 \times 10^5 \text{ s} \approx 239 \text{ h}$$

7. 用铜作电极电解硫酸铜溶液。电解前每 100 g 溶液含 CuSO_4 10.06 g , 电解后阳极区溶液为 54.565 g , 含 CuSO_4 5.726 g , 测得银库仑计中析出银 0.5008 g , 计算 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的迁移数。

解: 按阳极区对 Cu^{2+} 作物料衡算, 并设电解前后电极区的水量不变。

$$n_{\text{前}} = \left(\frac{10.06}{159.60} \times \frac{54.565 - 5.726}{100 - 10.06} \right) \text{ mol} = 34.23 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{后}} = \left(\frac{5.726}{159.60} \right) \text{ mol} = 35.88 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电}} = \left(\frac{0.5008}{107.87} \times \frac{1}{2} \right) \text{mol} = 2.321 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{迁}} &= n_{\text{前}} - n_{\text{后}} + n_{\text{电}} \\ &= (34.23 - 35.88 + 2.321) \times 10^{-3} \text{mol} = 0.67 \times 10^{-3} \text{mol} \end{aligned}$$

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} = \frac{0.67 \times 10^{-3}}{2.321 \times 10^{-3}} = 0.29$$

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - t_{\text{Cu}^{2+}} = 1 - 0.29 = 0.71$$

8. 用银作电极电解 KCl 溶液。电解前每 100 g 溶液含 KCl 0.7422 g, 电解后阳极区溶液为 117.51 g, 含 KCl 0.6659 g, 测得银库仑计中析出银 0.6136 g。已知阳极反应为 $\text{Ag} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$, 求 K^+ 和 Cl^- 的迁移数。

解: 按阳极区对 Cl^- 作物料衡算, 并设电解前后电极区的水量不变。

$$n_{\text{前}} = \left(\frac{0.7422}{74.55} \times \frac{117.51 - 0.6659}{100 - 0.7422} \right) \text{mol} = 11.719 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n_{\text{后}} = \left(\frac{0.6659}{74.55} \right) \text{mol} = 8.932 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n_{\text{电}} = \left(\frac{0.6136}{107.87} \right) \text{mol} = 5.688 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{迁}} &= n_{\text{后}} - n_{\text{前}} + n_{\text{电}} \\ &= (8.932 - 11.719 + 5.688) \times 10^{-3} \text{mol} = 2.901 \times 10^{-3} \text{mol} \end{aligned}$$

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{2.901 \times 10^{-3}}{5.688 \times 10^{-3}} = 0.510$$

$$t_{\text{K}^+} = 1 - t_{\text{Cl}^-} = 1 - 0.510 = 0.490$$

9. 一根均匀的玻璃迁移管, 截面积为 3.25 cm^2 , 底部放 CdCl_2 溶液,

上部放 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液, 两溶液间有清晰的界面。当以 3.00 mA 电流通电 45 min 后, 观察到界面向上移动了 2.13 cm , 求氢离子的迁移数 t_{H^+} 。

$$\begin{aligned} \text{解: } t_{\text{H}^+} &= \frac{z_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} VF}{It} \\ &= \frac{1 \times (0.0100 \times 10^3) \times (3.25 \times 10^{-4} \times 2.13 \times 10^{-2}) \times 96485}{3.00 \times 10^{-3} \times 45 \times 60} \\ &= 0.825 \end{aligned}$$

10. 将某电导池盛以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液, 在 298 K 时测得其电阻为 161.5Ω , 换以 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2SO_4 溶液后测得电阻为 326Ω 。已知 298 K $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 求 K_2SO_4 溶液的电导率和摩尔电导率。

$$\text{解: } \left(\frac{l}{A_s} \right) = \left(\frac{\kappa}{G} \right) = \kappa R = (0.14114 \times 161.5) \text{ m}^{-1} = 22.79 \text{ m}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{K}_2\text{SO}_4} &= \left(\frac{l}{A_s} \right) G = \frac{l}{A_s} \cdot \frac{1}{R} = \left(22.79 \cdot \frac{1}{326} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 69.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{K}_2\text{SO}_4) &= \frac{\kappa}{c} = \frac{69.9 \times 10^{-3}}{2.50 \times 10^{-3} \times 10^3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 28.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

11. 291 K 时, 在同一电导池中分别测得 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液、 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2SO_4 溶液及用来配制溶液的蒸馏水的电阻(蒸馏水中因含有微量杂质如碳酸及氨, 故电导率较纯水略大)为 97.8Ω 、 937Ω 及 10000Ω 。

(1) 求两种溶液及蒸馏水的电导。假如蒸馏水完全不含杂质, 试再

计算两溶液的电导。

(2) 已知 291 K 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.12227 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 试用(1)的结果计算 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2SO_4 溶液的电导率。

$$\text{解: (1) } G'_{\text{KCl}} = \frac{1}{97.8 \Omega} = 10.22 \times 10^{-3} \text{ S}$$

$$G'_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{937 \Omega} = 1.067 \times 10^{-3} \text{ S}$$

$$G'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{10000 \Omega} = 0.100 \times 10^{-3} \text{ S}$$

若水不含杂质, 则

$$G_{\text{KCl}} = (10.22 - 0.100) \times 10^{-3} \text{ S} = 10.12 \times 10^{-3} \text{ S}$$

$$G_{\text{K}_2\text{SO}_4} = (1.067 - 0.100) \times 10^{-3} \text{ S} = 0.967 \times 10^{-3} \text{ S}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \kappa_{\text{K}_2\text{SO}_4} &= \frac{G_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{G_{\text{KCl}}} \kappa_{\text{KCl}} = \left(\frac{0.967 \times 10^{-3}}{10.12 \times 10^{-3}} \cdot 0.12227 \right) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 0.01168 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

12. 298 K 时 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BaCl_2 水溶液的电导率为 $0.2382 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 溶液中 Ba^{2+} 的迁移数为 0.4375。试计算 Ba^{2+} 和 Cl^- 的电迁移率。

$$\begin{aligned} \text{解: } u_{\text{Ba}^{2+}} &= \frac{t_+ \Lambda_m}{\alpha \nu_+ z_+ F} = \frac{t_+ (\kappa/c)}{\alpha \nu_+ z_+ F} \\ &= \left[\frac{0.4375 \times (0.2382 / 0.01 \times 10^3)}{1 \times 1 \times 2 \times 96485} \right] \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 5.40 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{\text{Cl}^-} &= \frac{t_-}{t_+} u_{\text{Ba}^{2+}} \\ &= \frac{1 - 0.4375}{0.4375} \times 5.40 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 6.94 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

13. 298 K 时, NH_4Cl 溶液的无限稀释摩尔电导率为 $14.97 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 阳离子在无限稀释时的迁移数为 0.4907。试计算无限稀释时 NH_4^+ 和 Cl^- 的摩尔电导率和电迁移率。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty &= t_{\text{NH}_4^+} \Lambda_{\text{m}}^\infty = 0.4907 \times 14.97 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 7.35 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty &= t_{\text{Cl}^-} \Lambda_{\text{m}}^\infty = (1 - 0.4907) \times 14.97 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 7.62 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 u_{\text{NH}_4^+}^\infty &= \frac{\lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty}{F} = \left(\frac{7.35 \times 10^{-3}}{96485} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 7.62 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 u_{\text{Cl}^-}^\infty &= \frac{\lambda_{\text{Cl}^-}^\infty}{F} = \left(\frac{7.62 \times 10^{-3}}{96485} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 7.90 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

14. 已知 291 K 时 NaIO_3 , CH_3COONa , CH_3COOAg 的无限稀释摩尔电导率分别为 7.694×10^{-3} , 7.816×10^{-3} , $8.88 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 AgIO_3 在 291 K 时的无限稀释摩尔电导率。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{AgIO}_3) &= \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{NaIO}_3) + \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{CH}_3\text{COOAg}) - \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) \\
 &= (7.694 + 8.88 - 7.816) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 8.76 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

15. 测得 $1.028 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液在 298 K 时的摩尔电导率为 $4.815 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算醋酸在此浓度时的解离度 α 和解离常数 K_c 。

$$\text{解: } \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\text{m}}^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda_{\text{m}}^\infty(\text{H}^+)$$

$$\begin{aligned}
 &= (40.9 + 349.8) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 390.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} = \frac{4.815 \times 10^{-3}}{390.7 \times 10^{-4}} = 0.1232$$

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{0.1232^2}{1 - 0.1232} \times 1.028 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 &= 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

16. 已知 298 K 时纯水的电导率为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，纯水的密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算水在 298 K 时的解离度。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Lambda_{\text{m}} &= \frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa}{\rho/M} = \frac{5.5 \times 10^{-6}}{997 / (18.02 \times 10^{-3})} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 0.99 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) &= \lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^-) \\
 &= (349.8 + 198.3) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 548.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} = \frac{0.99 \times 10^{-10}}{548.1 \times 10^{-4}} = 1.81 \times 10^{-9}$$

17. 298 K 时 AgBr 的饱和水溶液的电导率减去纯水的电导率等于 $1.174 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。求 AgBr 的溶解度和溶度积。298 K 时无限稀释的溶液中 Ag^+ 和 Br^- 的摩尔电导率可查表 16-5。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) &= (61.9 + 78.1) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 140.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} = \left(\frac{1.174 \times 10^{-5}}{140.0 \times 10^{-4}} \right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 8.39 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= c^2 = (8.39 \times 10^{-4} \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \\ &= 7.04 \times 10^{-13} \text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6} \end{aligned}$$

18. 291 K 时测得 CaF_2 的饱和水溶液的电导率为 $38.6 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的电导率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假定 CaF_2 完全解离, 求 CaF_2 的溶度积。已知, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl}) = 0.01089 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaF}) = 0.00902 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = 0.01167 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}。$$

$$\text{解: } \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{CaF}_2) = 2 \times (0.01167 + 0.00902 - 0.01089) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 19.60 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{\text{CaF}_2} = \frac{(38.6 - 1.5) \times 10^{-4}}{19.60 \times 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.189 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^{-}}^2 \\ &= [0.189 \times 10^{-3} \times (2 \times 0.189 \times 10^{-3})^2] \text{mol}^3 \cdot \text{dm}^{-9} \\ &= 2.70 \times 10^{-11} \text{mol}^3 \cdot \text{dm}^{-9} \end{aligned}$$

19. 求 298 K 时无限稀释的水溶液中 H^+ 和 Cl^- 的扩散系数 $D_{\text{H}^+}^{\infty}$ 、 $D_{\text{Cl}^-}^{\infty}$ 以及 HCl 的扩散系数 D_{HCl}^{∞} 。298 K 时无限稀释的水溶液中 H^+ 和 Cl^- 的摩尔电导率可查表 16-5。

$$\begin{aligned} \text{解: } D_{\text{H}^+}^{\infty} &= \frac{\lambda_{+}^{\infty} RT}{z_{+}^2 F^2} = \left(\frac{349.8 \times 10^{-4} \times 8.3145 \times 298}{1^2 \times 96485^2} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 9.31 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

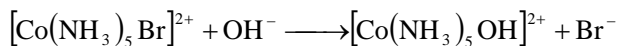
$$D_{\text{Cl}^-}^{\infty} = \frac{\lambda_{-}^{\infty} RT}{z_{-}^2 F^2} = \left(\frac{76.4 \times 10^{-4} \times 8.3145 \times 298}{1^2 \times 96485^2} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 2.03 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{HCl}}^{\infty} = \frac{\nu_{+} + \nu_{-}}{\nu_{+} D_{+}^{-1} + \nu_{-} D_{-}^{-1}} = \left(\frac{1+1}{\frac{1}{9.31 \times 10^{-9}} + \frac{1}{2.03 \times 10^{-9}}} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 3.33 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

20. 已知配合物离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ 的碱解反应



其速率系数与溶液的离子强度有关。试求 25℃ 时当溶液的离子强度由

$I = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加至 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 相应的速率系数之比。

解: $\ln\left(\frac{k_1}{k_{\infty}}\right) = 2A z_A z_B \sqrt{I_1}$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_{\infty}}\right) = 2A z_A z_B \sqrt{I_2}$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = 2A z_A z_B (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})$$

$$= 2 \times 1.171 \times 2 \times (-1) \times (\sqrt{0.02} - \sqrt{0.01}) = -0.194$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp(-0.194) = 0.824$$