

# 基礎電気化学(2)

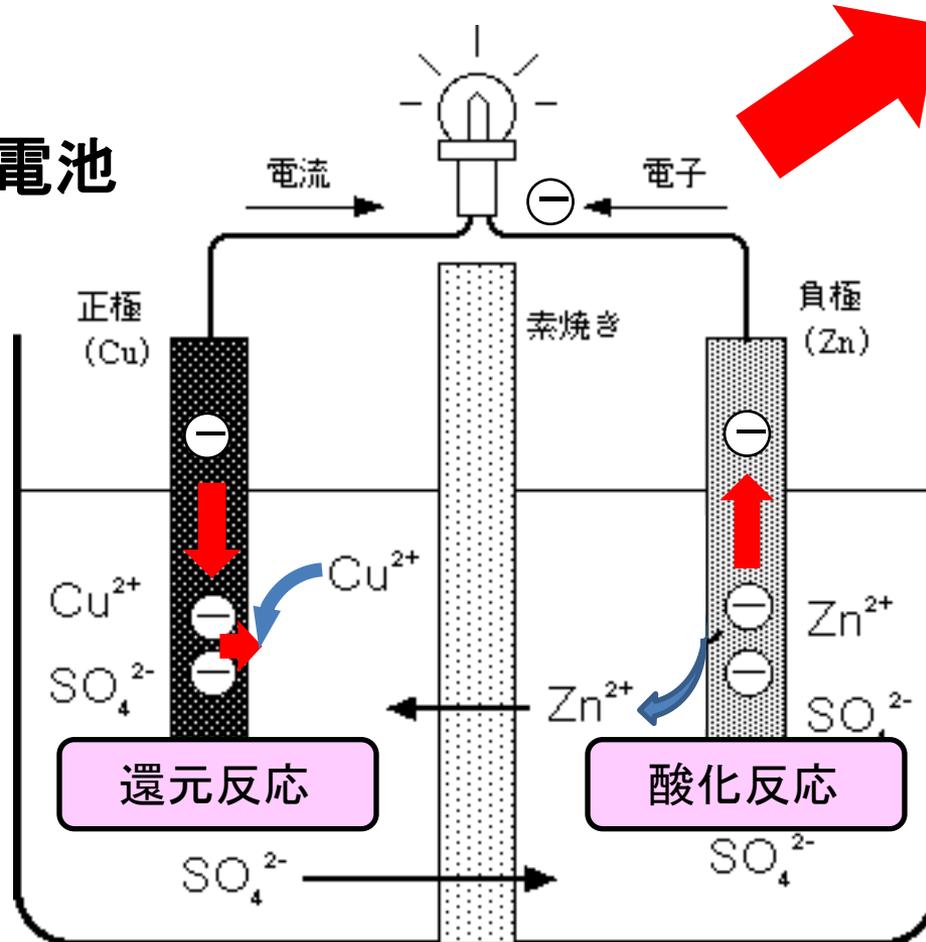
~電離と電気伝導~

2010-10-4

# 電池

電気エネルギーを取り出す

## ダニエル電池

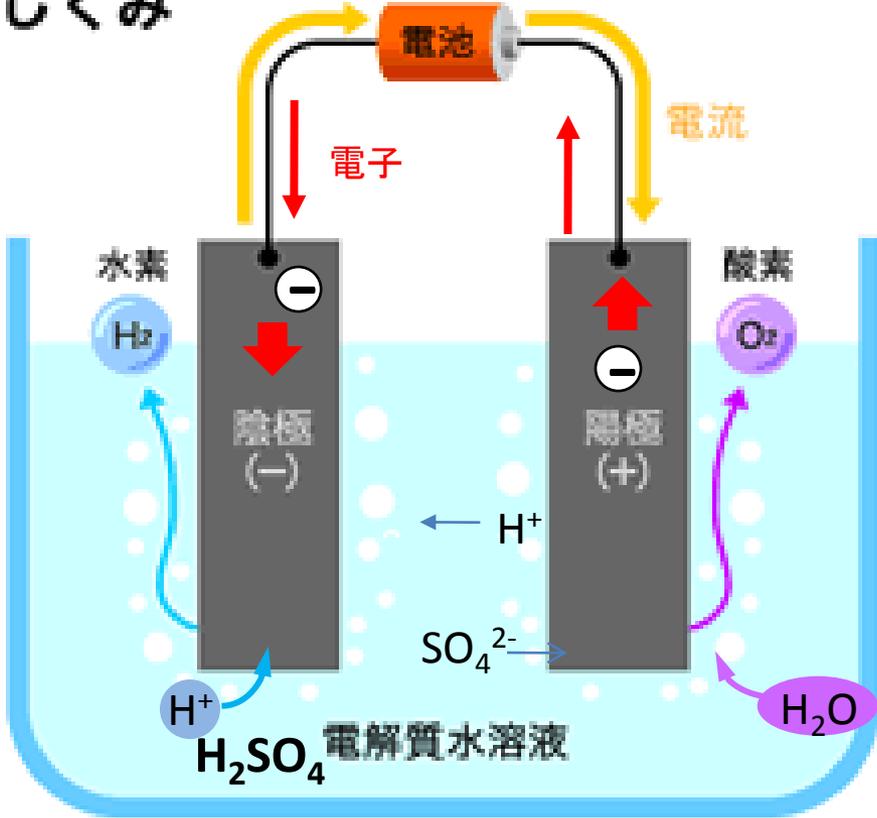


- 電池 (自発的に起こる反応)

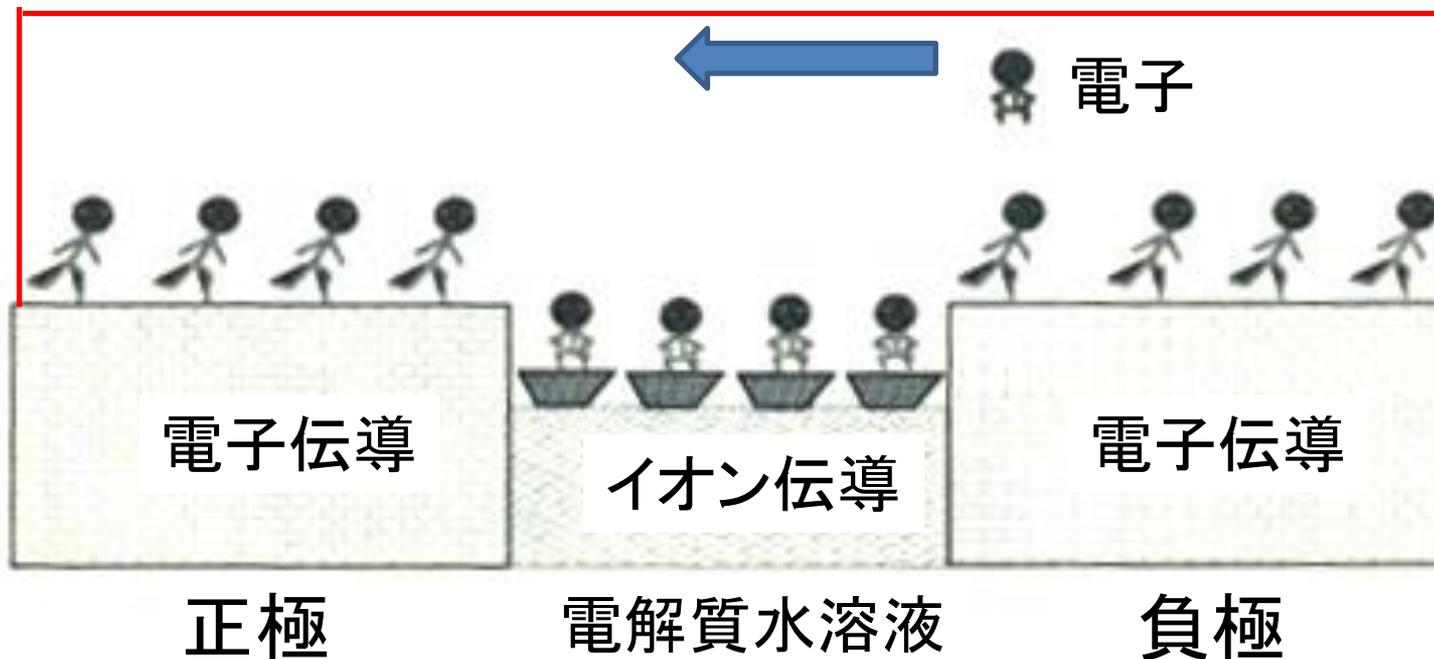
$$\Delta G < 0$$

# 電気分解

水の電気分解のしくみ

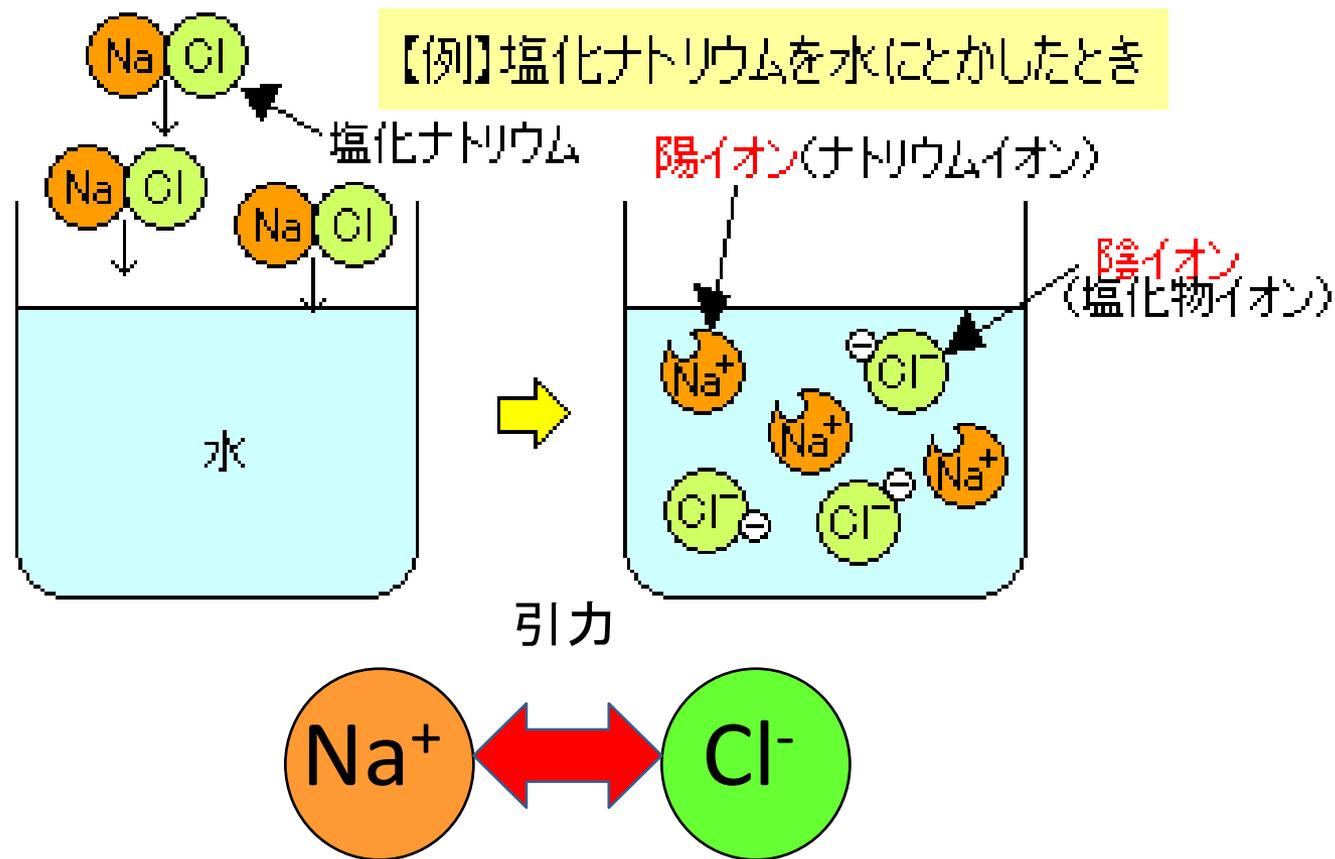


閉じた回路の中を電子が回らないと電気は流れない。



イオンを含む溶液

電離…電解質が水に溶けて陽イオンと陰イオンに分かれること。



# 電解質 vs. 非電解質

- **電解質** : 水溶液に電流が流れる物質  
(水にとけるとイオンになる物質)  
(どんな物質?? )
- **非電解質** 水溶液に電流が流れない物質  
(水にとけてもイオンにならない物質)  
(どんな物質?? )

# 水の役割

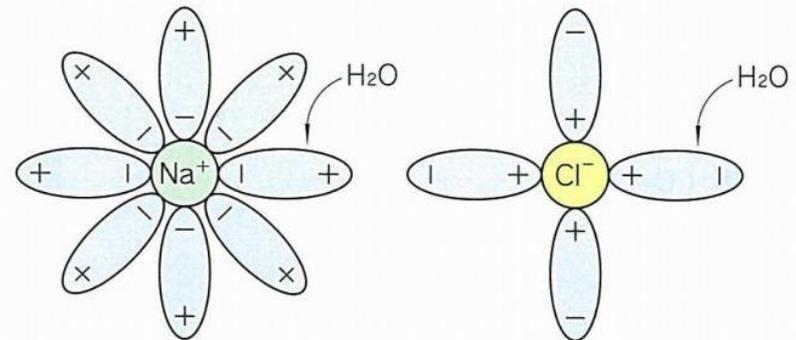
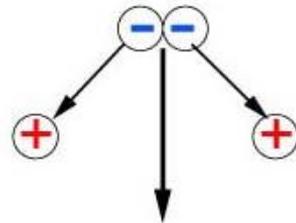
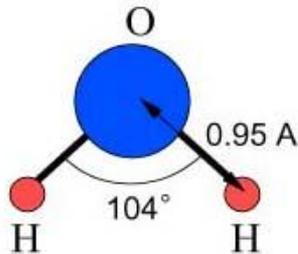
## (1) 水の誘電率が大きい

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1)$$

### クーロンの法則

二つの電荷を帯びた粒子(荷電粒子)間に働く力の大きさは、二つの粒子の電荷(と)の積に比例し、粒子間の距離 $r$ の二乗に反比例する。

## (2) 水和効果(イオン-双極子相互作用)



図II-9 水中のナトリウムと塩化物イオン

# 電解質が影響を及ぼす化学の現象

## (1) 浸透圧

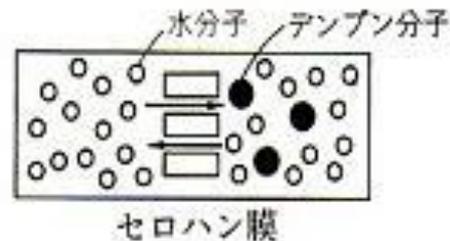
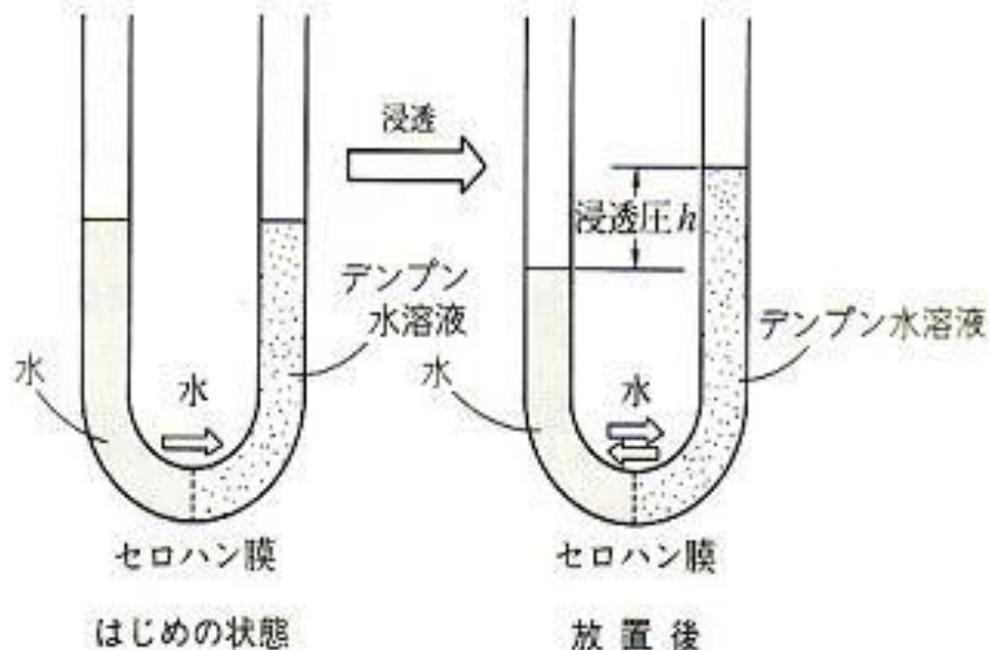
- ・ 非電解質希薄溶液の浸透圧

$$\pi = CRT \quad (C: \text{非電解質の濃度})$$

- ・ 電解質希薄溶液の浸透圧

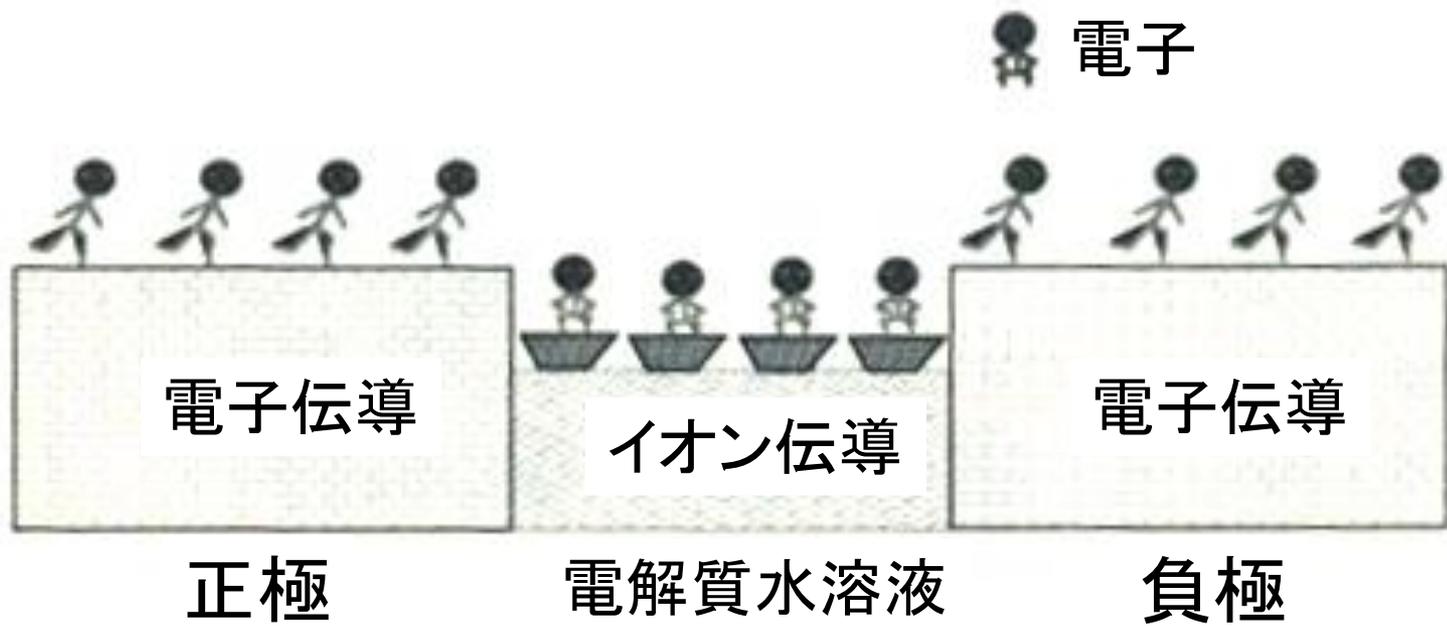
$$\pi = iCRT$$

(C: 電解質の濃度,  $i$  = Vant Hoffの*i*係数)



## (2) 沸点上昇, 凝固点降下

↓ 小さい水分子は自由に通過できるが大きいデンプン分子は通過できないで、衝突してはねかえる。

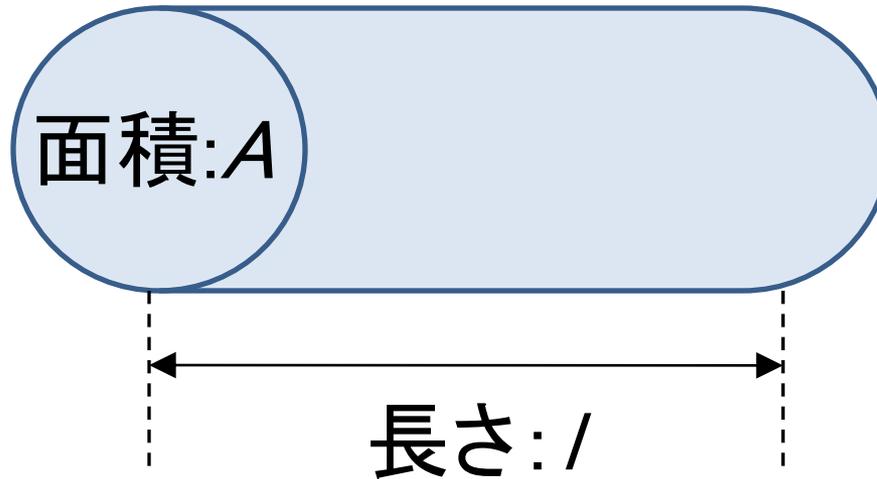


イオンを含む溶液

イオンがどれだけの電荷を運べるか？  
どれだけ速く運べるか？

$$\text{抵抗 } R = \rho \times (l/A) \quad (2)$$

$\rho$  : 抵抗率 (物質固有の値)



$$K : \text{電気伝導率 (物質固有の値)} = 1/\rho \quad (3)$$

$$K = l/(RA) = \text{容器定数}/R \quad (4)$$

$K$  が既に分かっているKClの溶液を用いる。

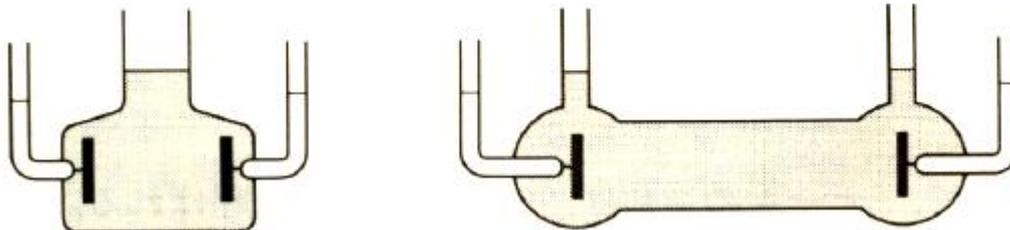


図 3・2 導電率測定セル

1モルあたりの電気伝導率を**モル伝導率 $\Lambda$  (ラムダ)**と呼び、電気伝導率を濃度で割ることで導き出すことができる。

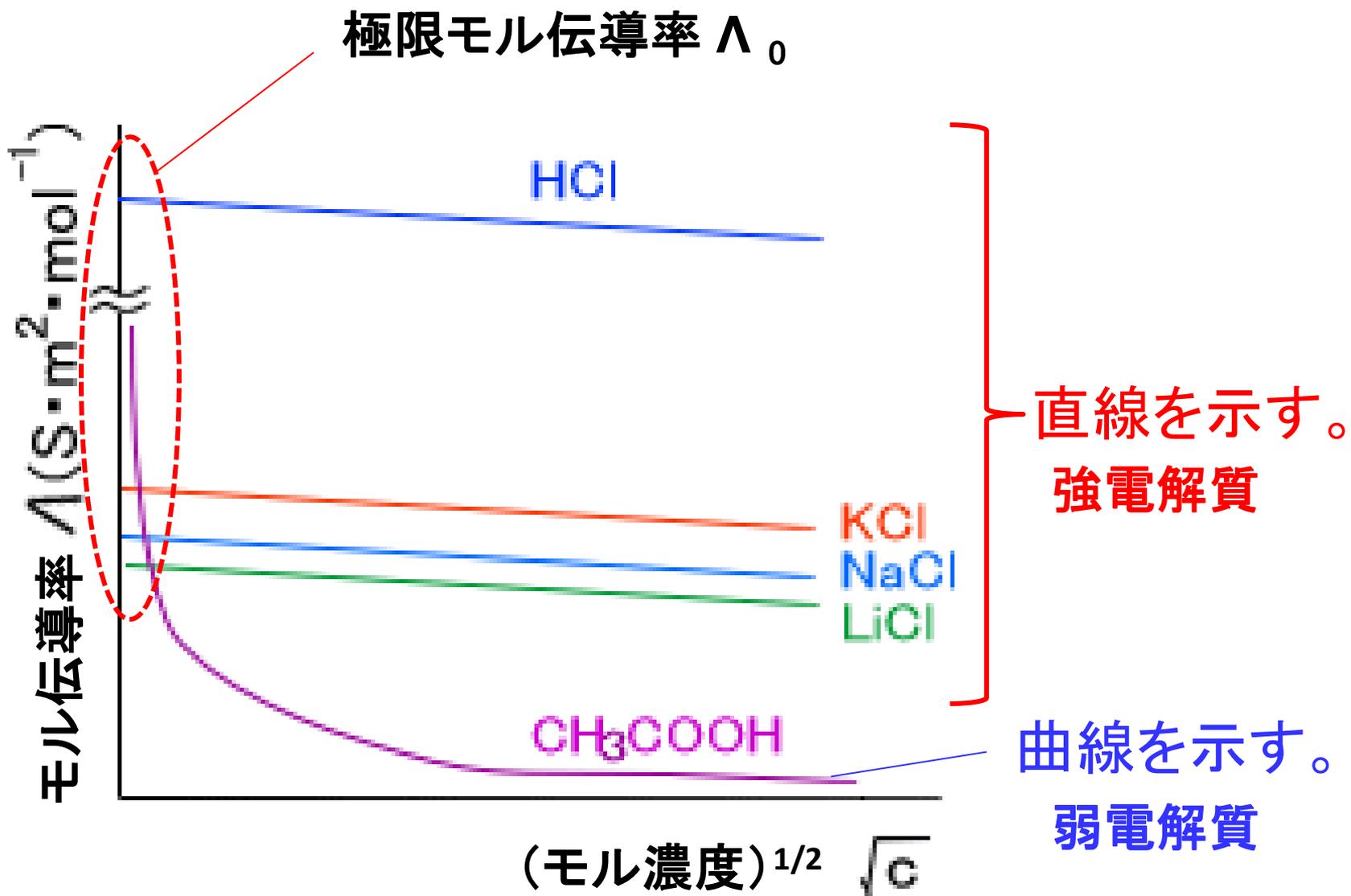
$$\Lambda = \kappa / c \quad (4)$$

ただし、濃度 $c$ の単位はmol/Lである場合、濃度 $c$ の単位を「**mol/L  $\rightarrow$  mol/m<sup>3</sup> あるいはmol/cm<sup>3</sup>**」に直さないといけない。

また、イオンに解離する時は注意が必要。



の時は、モル数を $(1/z)$   $\text{MX}_z$ と考える必要がある。



## ・コールラウシュのイオン独立移動の法則

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$$

$\lambda_+$ : 陽イオンの極限モル伝導度

$\lambda_-$ : 陰イオンの極限モル伝導度

表: ナトリウム塩とカリウム塩の無限希釈における極限モル伝導度

	極限モル伝導度 ( $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ )		極限モル伝導度 ( $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ )
KCl	149.86	KI	150.38
NaCl	126.45	NaI	126.94
(差)	23.41	(差)	23.44

$$\text{差} = \lambda_+(\text{K}^+) - \lambda_+(\text{Na}^+)$$

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_+(\text{H}^+) + \lambda_-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$= \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_0(\text{NaCl})$$

表 9-2 モルイオン伝導率と移動度(25℃)

イオン	$\lambda_+/10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$u_+/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$	イオン	$\lambda_-/10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$u_-/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$
H <sup>+</sup>	349.82	36.3	OH <sup>-</sup>	198.0	20.5
Li <sup>+</sup>	38.69	4.01	Cl <sup>-</sup>	75.23	7.91
Na <sup>+</sup>	50.11	5.19	Br <sup>-</sup>	78.4	8.01
K <sup>+</sup>	73.52	7.61	I <sup>-</sup>	76.8	7.95
Ag <sup>+</sup>	61.92	6.41	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.44	7.40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.4	7.60	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5	4.61
Ca <sup>2+</sup>	59.50	6.16	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9	4.23
Mg <sup>2+</sup>	53.06	5.50	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	79.8	8.27

## 小テスト2

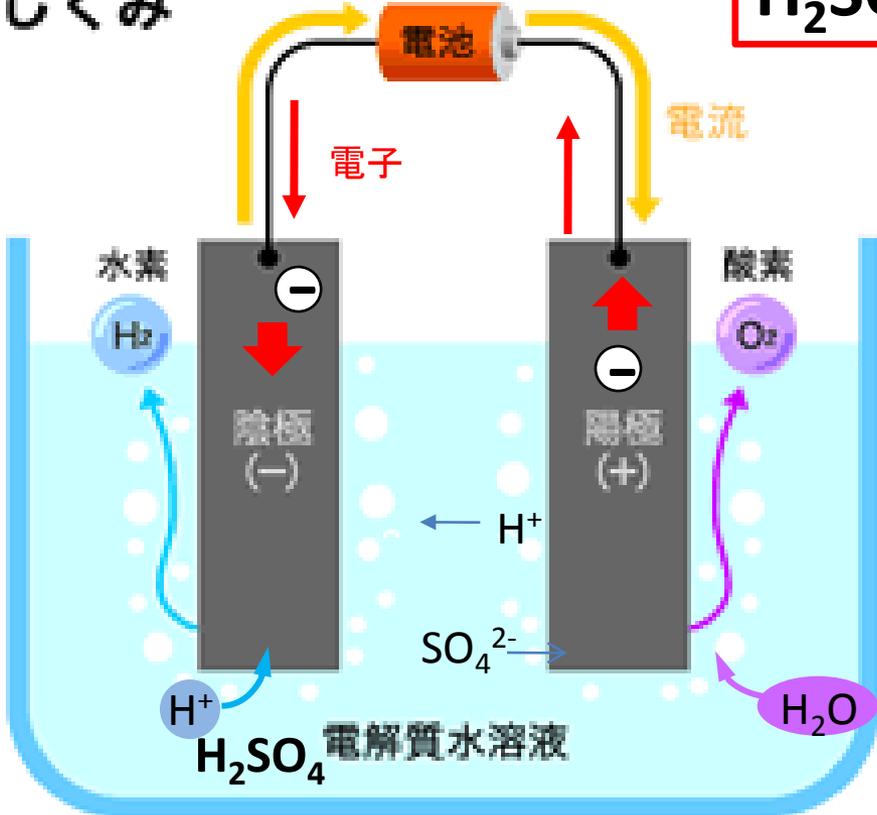
問1 25°Cにおいて濃度0.1mol/LのKCl水溶液( $\kappa = 0.012856 \text{ Scm}^{-1}$ )を満たした導電率測定セルの抵抗が126Ωであった。(a) このセルの容器定数を求めよ。(b) このセルに0.5 mol/LのNH<sub>4</sub>Cl水溶液を満たした時の測定セルの抵抗が28.17Ωであった(25°C)。このNH<sub>4</sub>Cl水溶液の伝導率( $\kappa$ , 単位:  $\text{Scm}^{-1}$ )とモル伝導率( $\Lambda$ , 単位:  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ )を求めよ。

問2 25°CにおけるLiCl, NaCl, LiBrの無限希釈溶液における極限モル伝導率は115.0, 126.5および116.8  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ である。これらの値を用いてNaBrの無限希釈溶液における極限モル伝導率を計算せよ。

# 電気分解

水の電気分解のしくみ

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液**



陰極 (還元反応)



陽極 (酸化反応)



# 水の電気分解

## **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液**

陰極(還元反応)

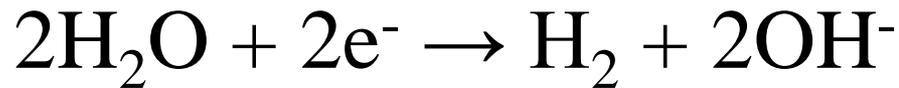


陽極(酸化反応)



## **NaOH水溶液**

陰極(還元反応)



陽極(酸化反応)



## 解答

### 小テスト8

問1 (a)  $\kappa = \text{容器定数}/R$  より

$$0.012856 \text{ (Scm}^{-1}\text{)} = \text{容器定数}/126 \text{ (}\Omega\text{)}$$

$$\text{容器定数} = 0.012856 \times 126 = 1.62 \text{ cm}^{-1}$$

(b)  $\kappa = \text{容器定数}/R = 1.62 \text{ (cm}^{-1}\text{)}/28.17 \text{ (}\Omega\text{)} = 0.057 \text{ Scm}^{-1}$

0.1 mol/Lは、 $1 \times 10^{-4}$  (0.1/1000) mol/cm<sup>3</sup>と単位変換できる。

$$\Lambda = \kappa/c = 0.057 \text{ (Scm}^{-1}\text{)}/(5 \times 10^{-4}) \text{ (molcm}^{-3}\text{)} = 114 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

問2  $\Lambda_0(\text{NaBr}) = \lambda_+(\text{Na}^+) + \lambda_-(\text{Br}^-)$

$$= \lambda_+(\text{Na}^+) + \lambda_-(\text{Cl}^-) + \lambda_+(\text{Li}^+) + \lambda_-(\text{Br}^-) - (\lambda_+(\text{Li}^+) + \lambda_-(\text{Cl}^-))$$

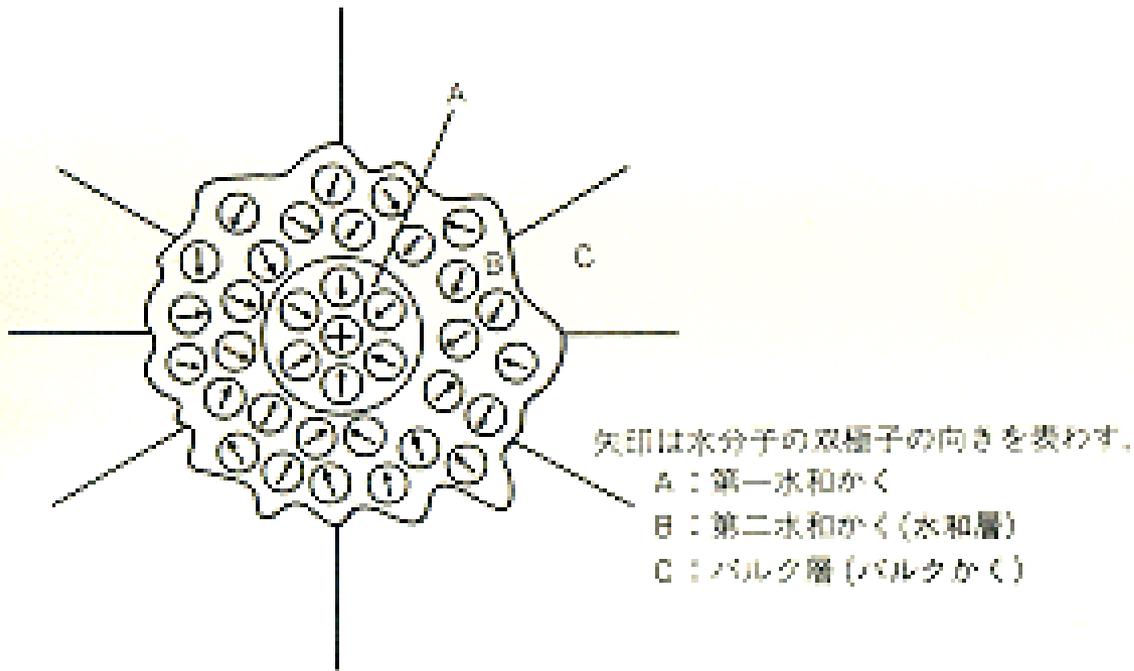
$$= \Lambda_0(\text{NaCl}) + \Lambda_0(\text{LiBr}) - \Lambda_0(\text{NaCl})$$

$$= 126.5 + 116.8 - 115.0 = 128.3 \text{ (Scm}^2\text{mol}^{-1}\text{)}$$

d(decimeter)=10<sup>-1</sup>を意味するから、

$$\text{dm}^3 = (\text{dm})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 = 10^{-3} * 10^3 \text{ L} = 1 \text{ L}$$

図表(19) Frank-Wenの水和モデル



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

イオンの解離 → 無秩序さ増大 →  $\Delta S_1 > 0$

水分子はイオンの周りに配列する → 秩序さ増大 →  $\Delta S_2 < 0$

水和における安定化エネルギー  $\Delta H \ll 0$