

前回の小テストの解説

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NH₄Cl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NH₄Cl水溶液の伝導率(κ , 単位: Scm^{-1})とモル伝導率(Λ , 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。

解答

小テスト8

問1 (a) $\kappa = \text{容器定数}/R$ より

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

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

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

0.5 mol/Lは, 5×10^{-4} (0.5/1000) mol/cm³
と単位変換できる。

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

解答

小テスト8

$$\begin{aligned}\text{問2 } \Lambda_0(\text{NaBr}) &= \lambda_+(\text{Na}^+) + \lambda_-(\text{Br}^-) \\ &= \lambda_+(\text{Na}^+) + \lambda_-(\text{Cl}^-) + \lambda_+(\text{Li}^+) + \lambda_-(\text{Br}^-) - (\lambda_+(\text{Li}^+) + \lambda_-(\text{Cl}^-)) \\ &= \Lambda_0(\text{NaCl}) + \Lambda_0(\text{LiBr}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) \\ &= 126.5 + 116.8 - 115.0 = 128.3 \quad (\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

・コールラウシュのイオン独立移動の法則

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

λ_+ : 陽イオンの極限モル伝導度

λ_- : 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

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

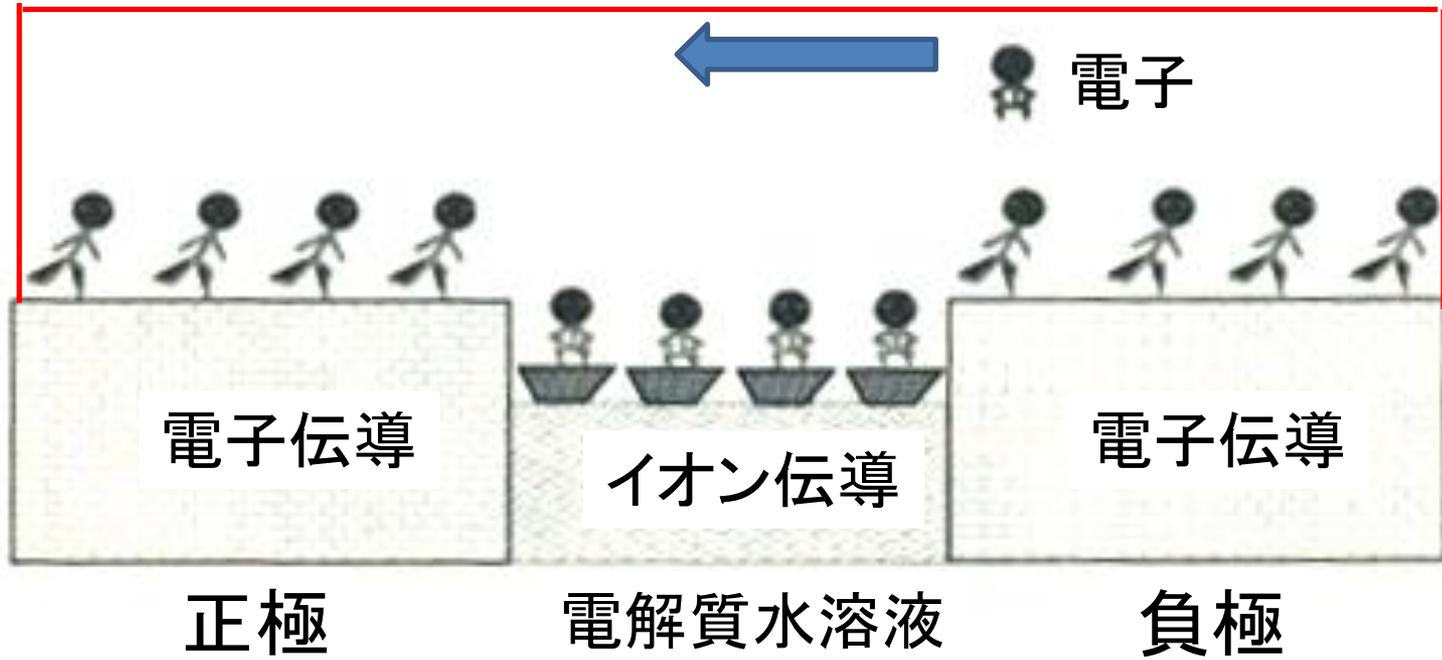
$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_+(\text{H}^+) + \lambda_-(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

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

表 9-2 モルイオン伝導率と移動度(25℃)

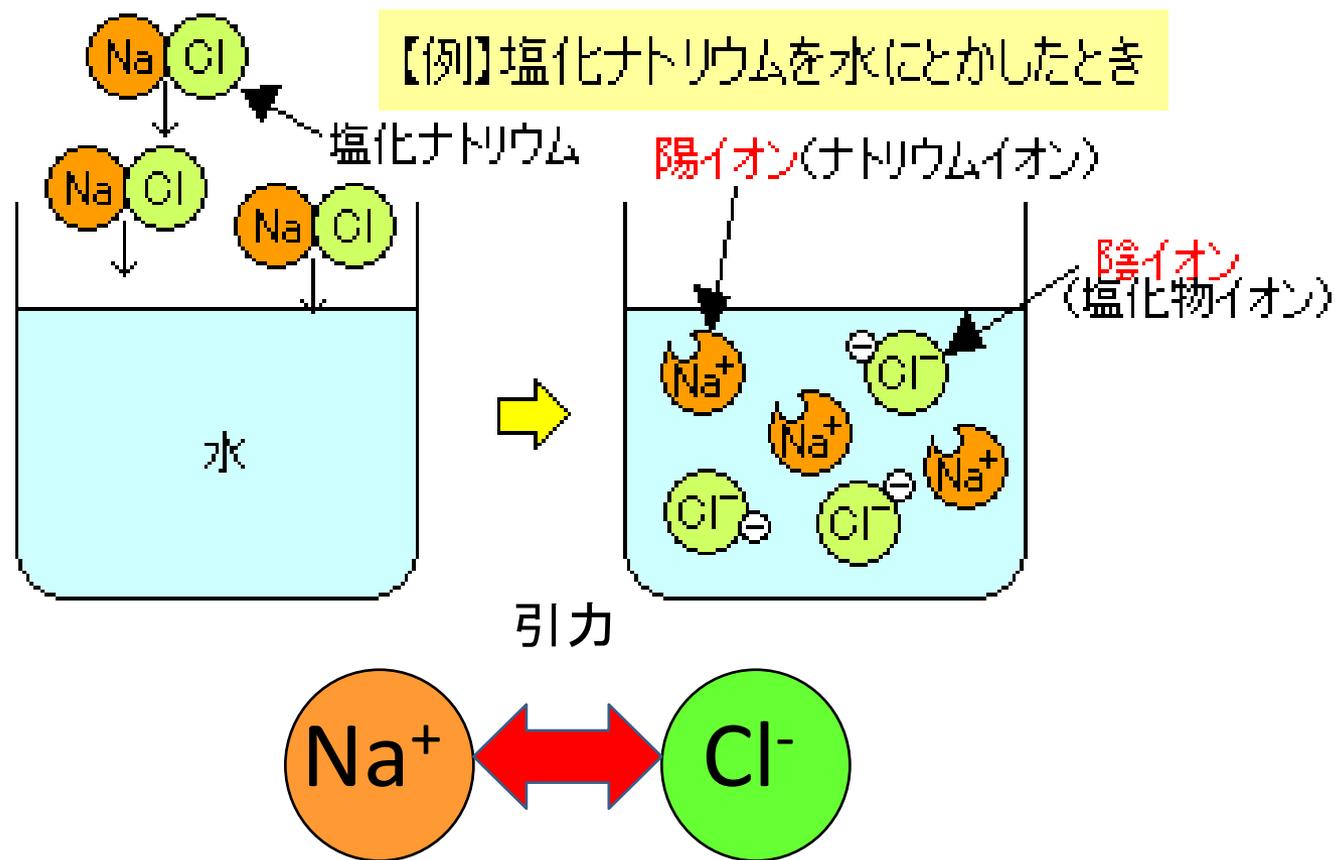
イオン	$\lambda_+/10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$u_+/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$	イオン	$\lambda_-/10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$u_-/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$
H ⁺	349.82	36.3	OH ⁻	198.0	20.5
Li ⁺	38.69	4.01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

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

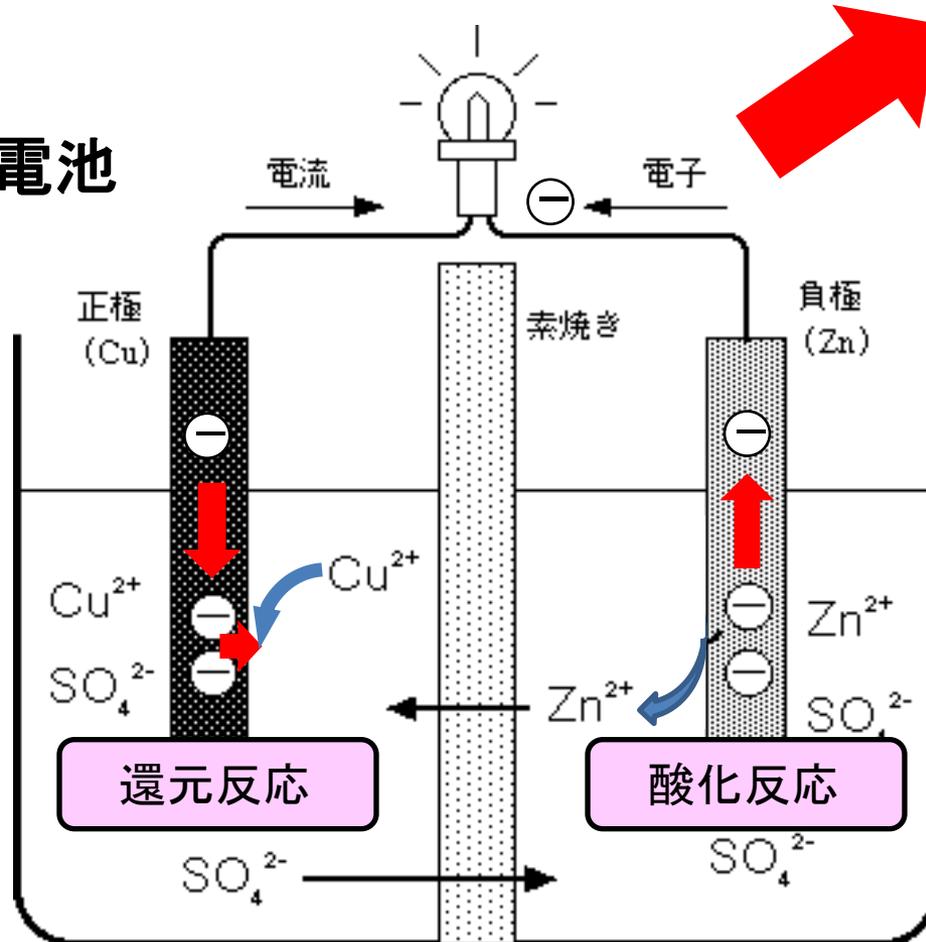
電離…**電解質**が水に溶けて陽イオンと陰イオンに分かれること。



電池

電気エネルギーを取り出す

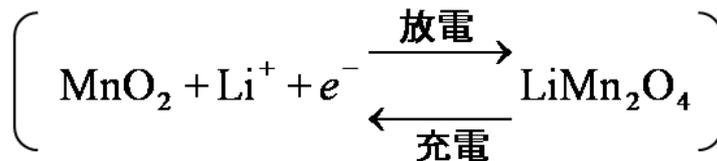
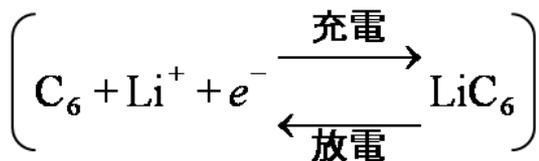
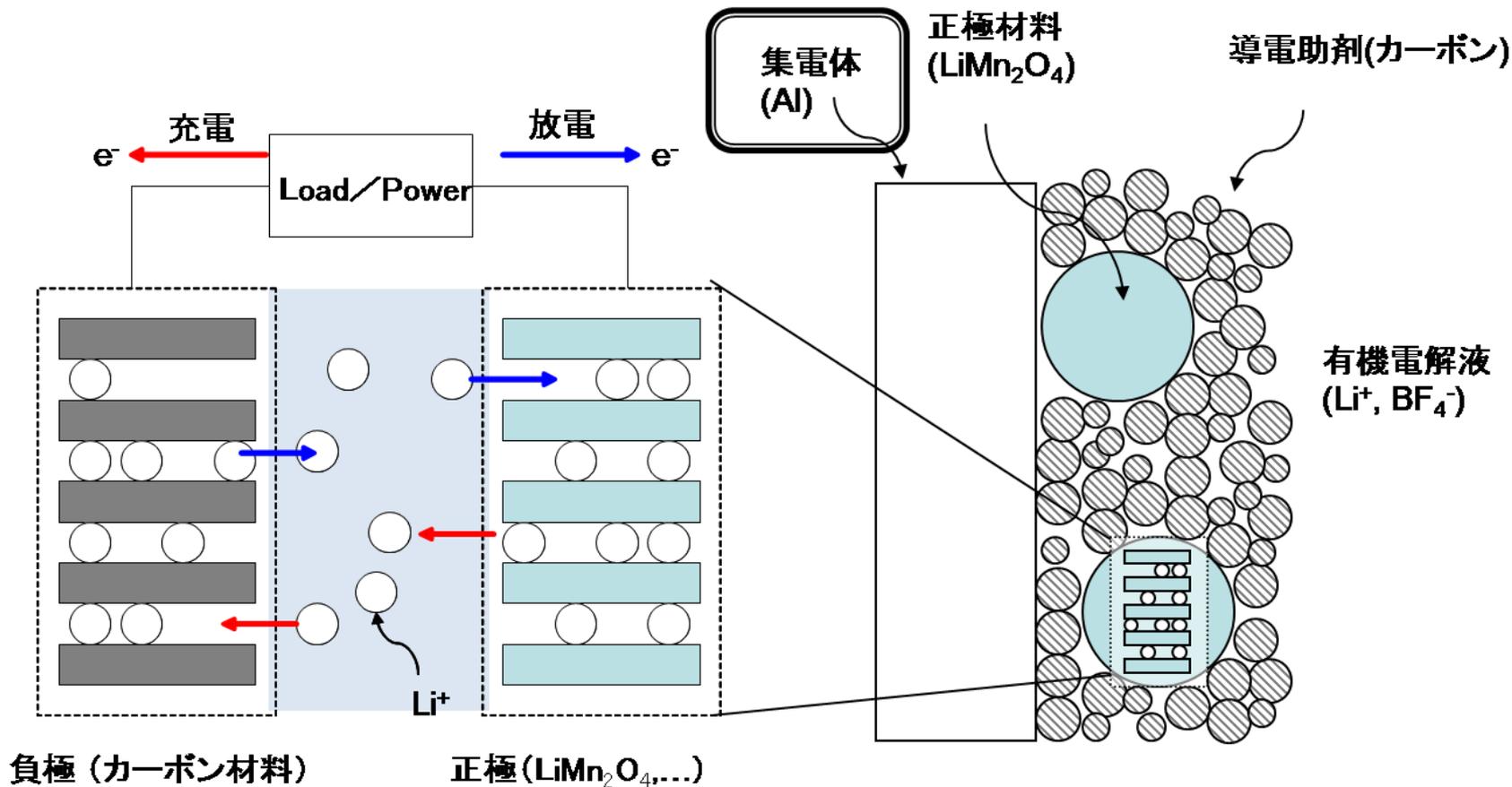
ダニエル電池



- 電池 (自発的に起こる反応)

$$\Delta G < 0$$

リチウムイオン二次電池

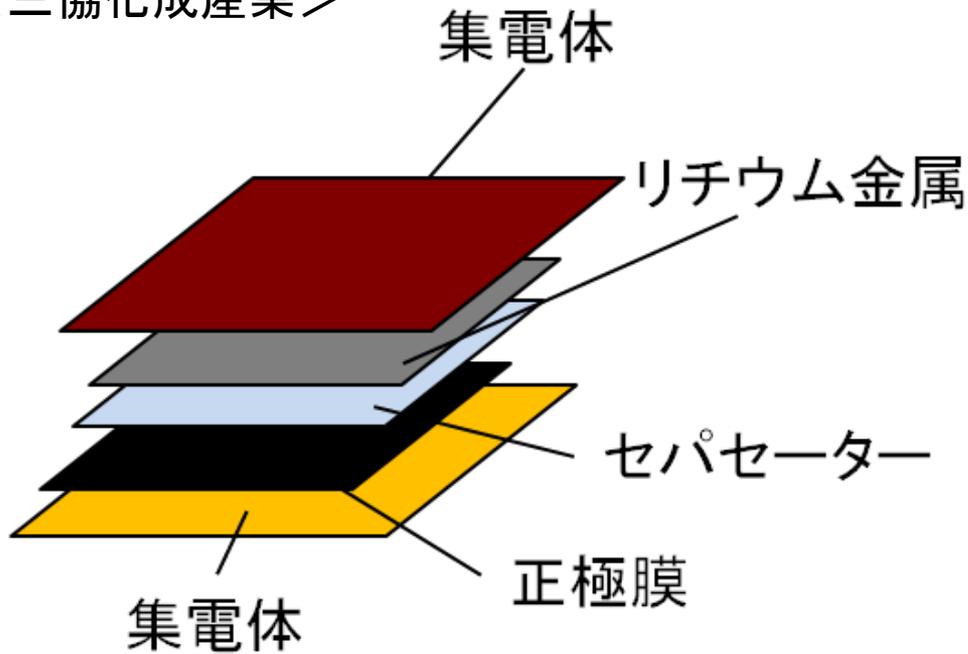




ポリフェニレンサルファイド(PPS)
＜三協化成産業＞



＜ダイソー株式会社＞

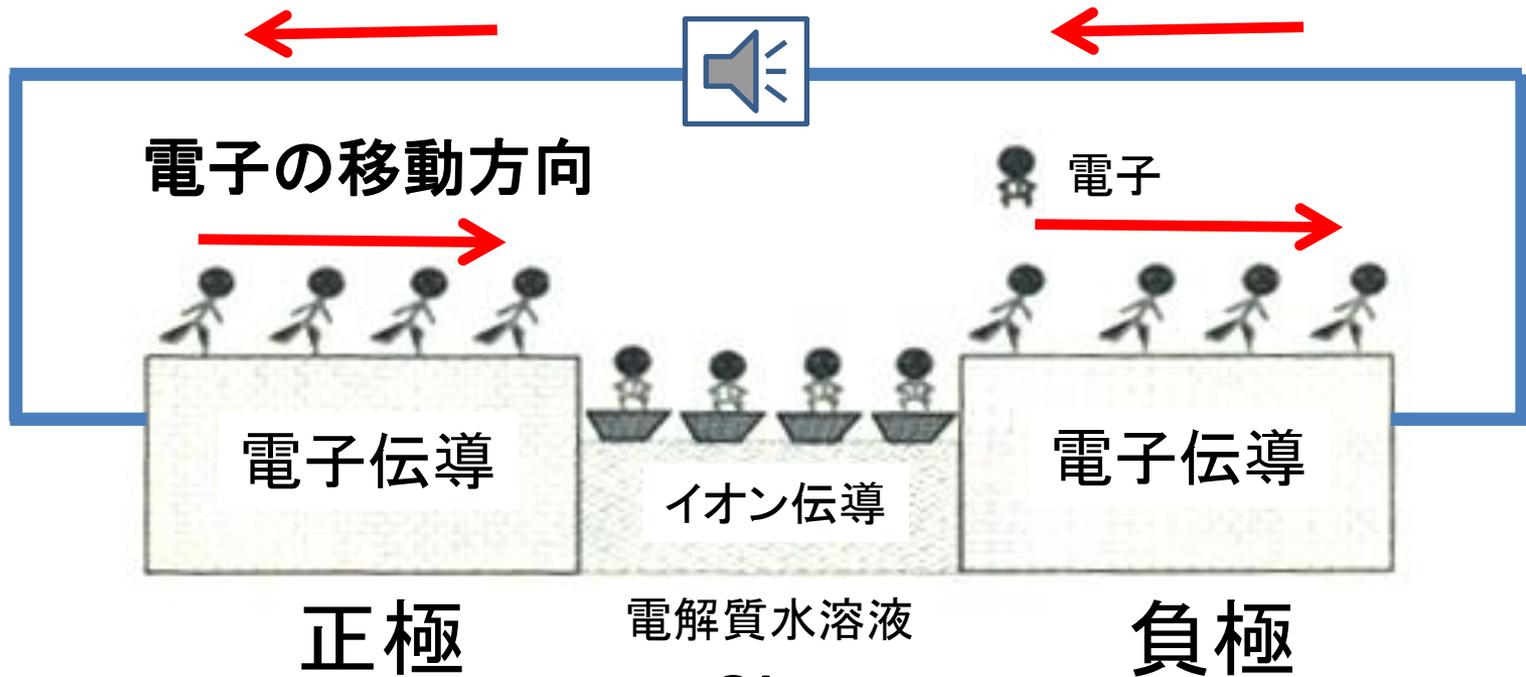


リチウムイオン電池

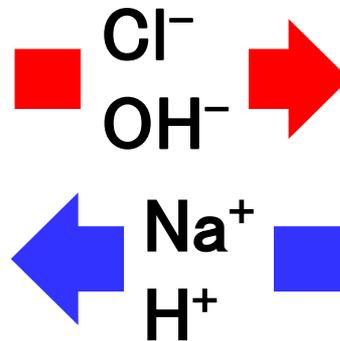
基礎電気化学(3)

~輸率と移動度~

2010-10-11



NaOH水溶液
(Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-)



どのイオンがどれだけイオン伝導に寄与しているのか??

例えば, 1 molの電子が移動している時, 水溶液中では, 0.4 molの OH^- が右へ, 0.6 mol Na^+ が左へ移動する。

各イオン種が運ぶ電流の割合をそのイオンの**輸率**という。

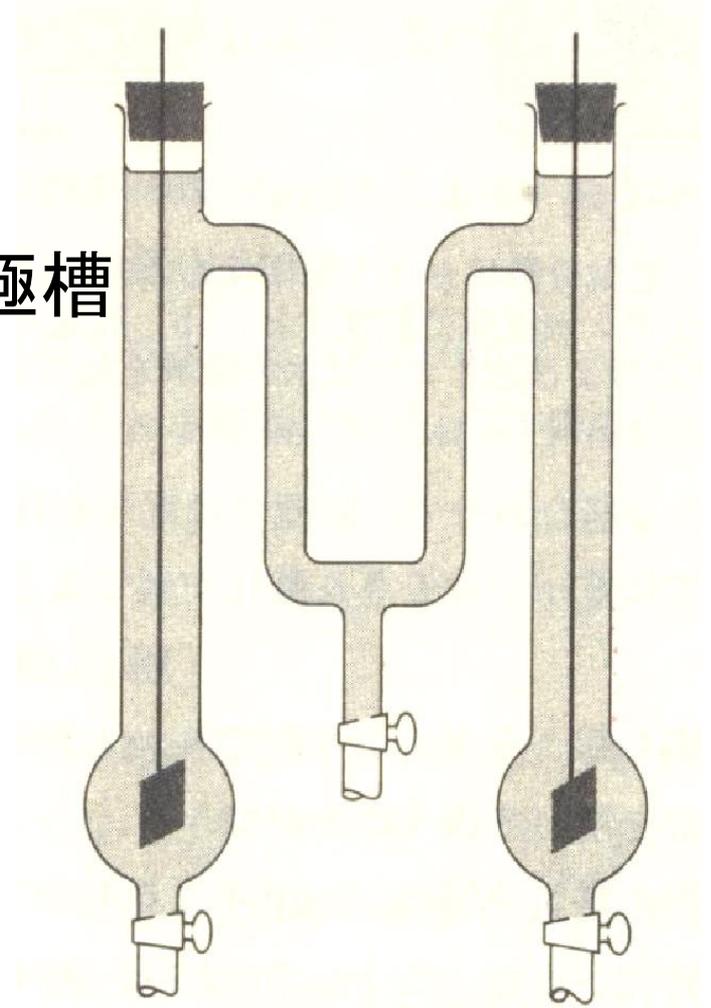
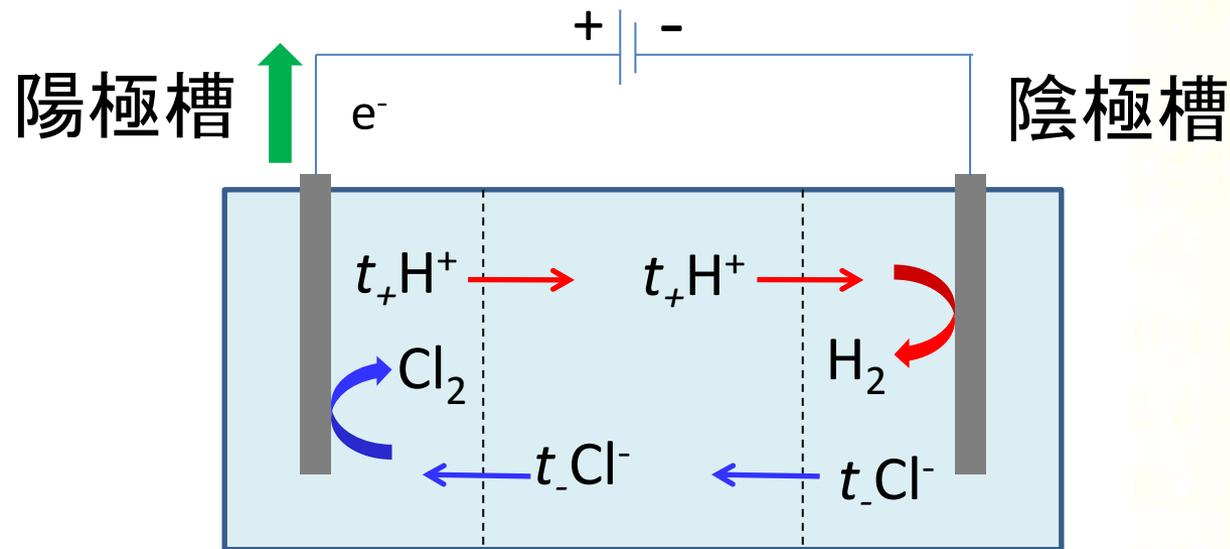
$$\text{陽イオンの輸率}(t_+) = \lambda_+ / \Lambda_0$$

$$\text{陰イオンの輸率}(t_-) = \lambda_- / \Lambda_0$$

$$1 = t_+ + t_-$$

(ここで Λ_0 は極限モル伝導率, λ_+ , λ_- は陽イオン, 陰イオンのモルイオン伝導率)

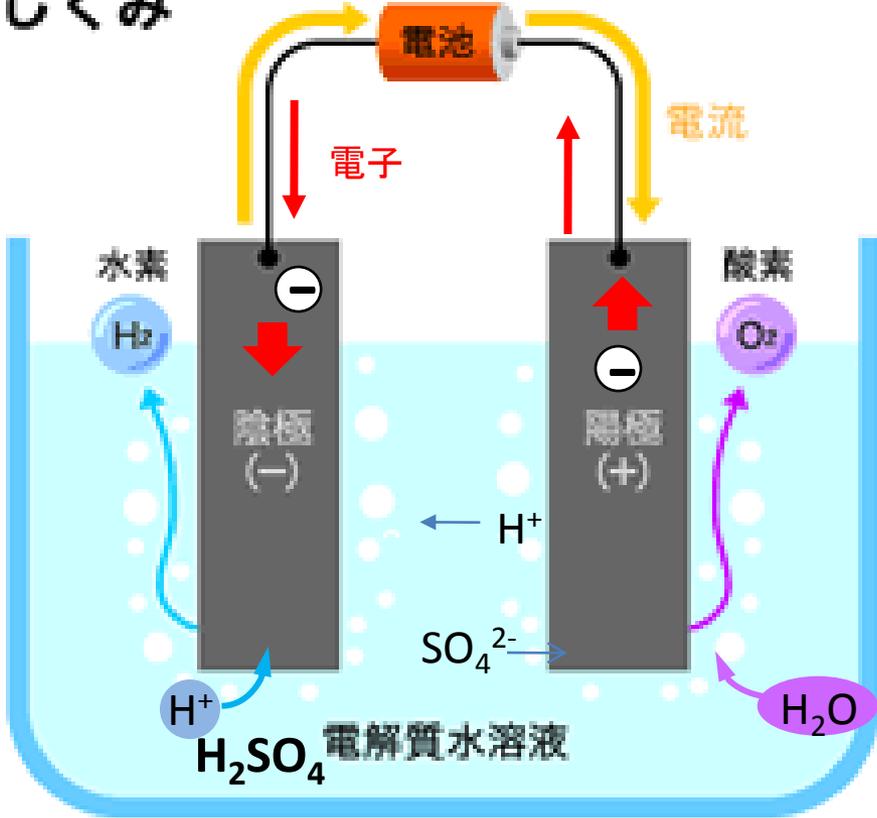
イオンの輸率を測定する方法： ヒットルフの方法

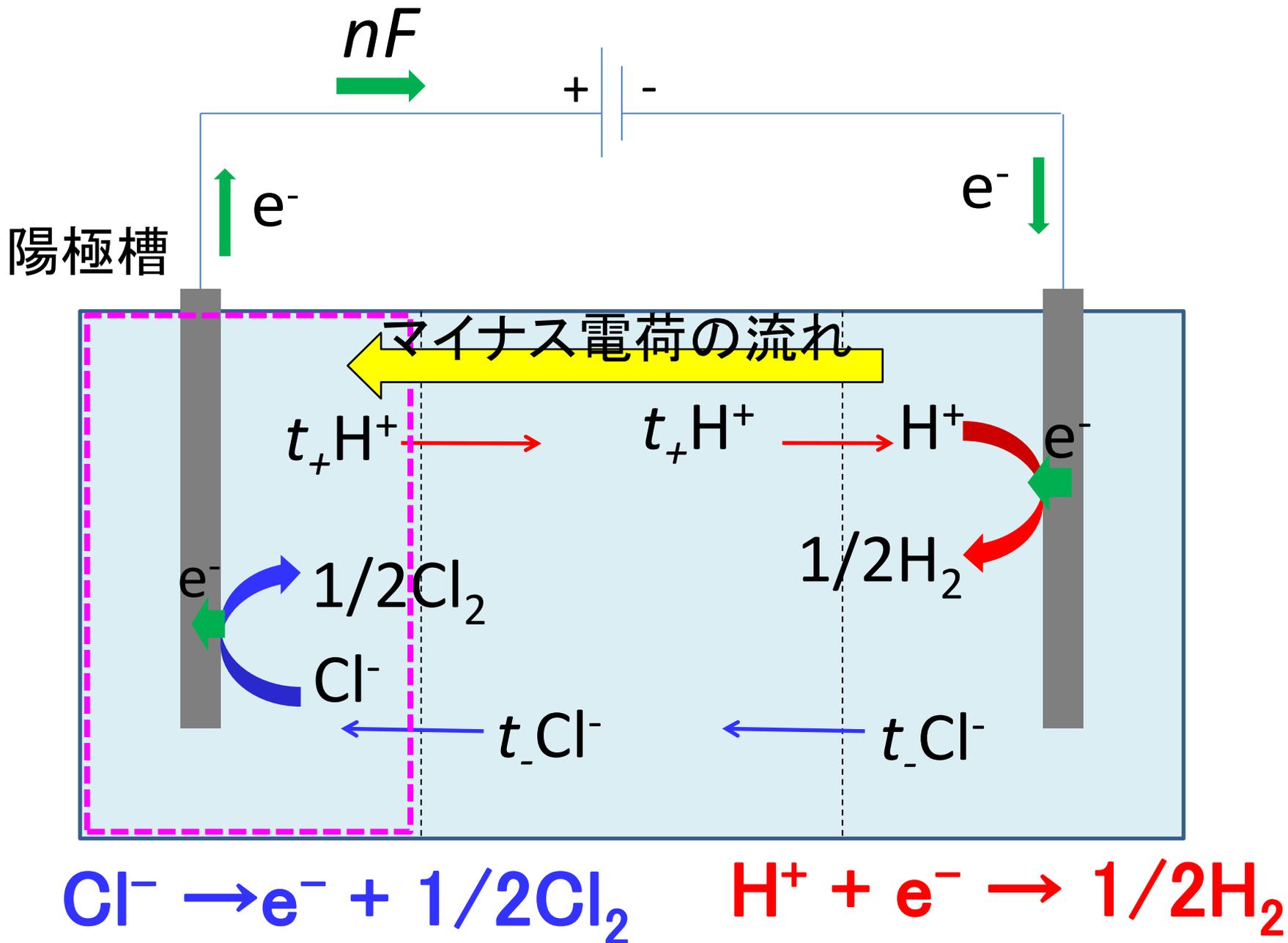


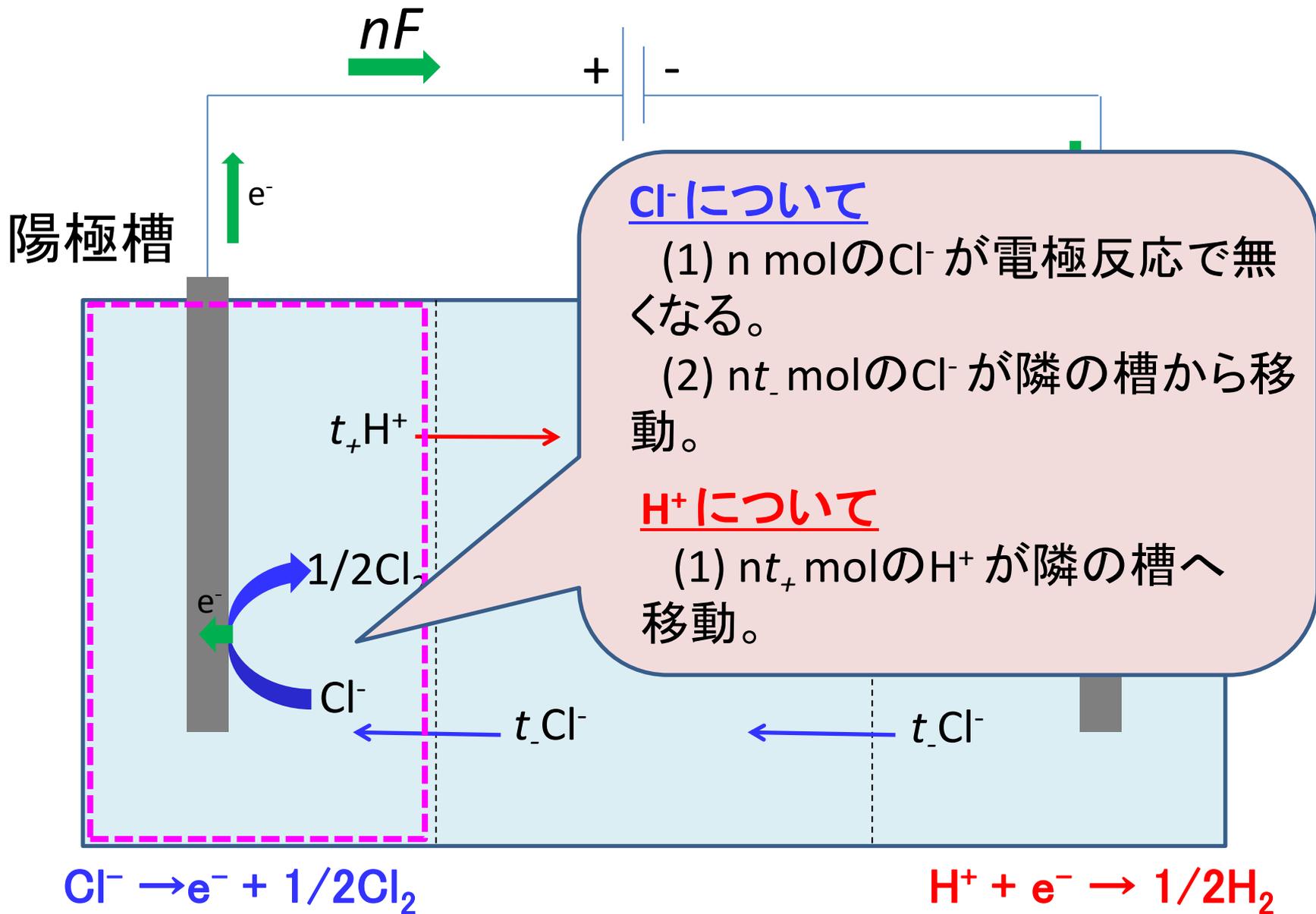
ヒットルフの輸率測定装置

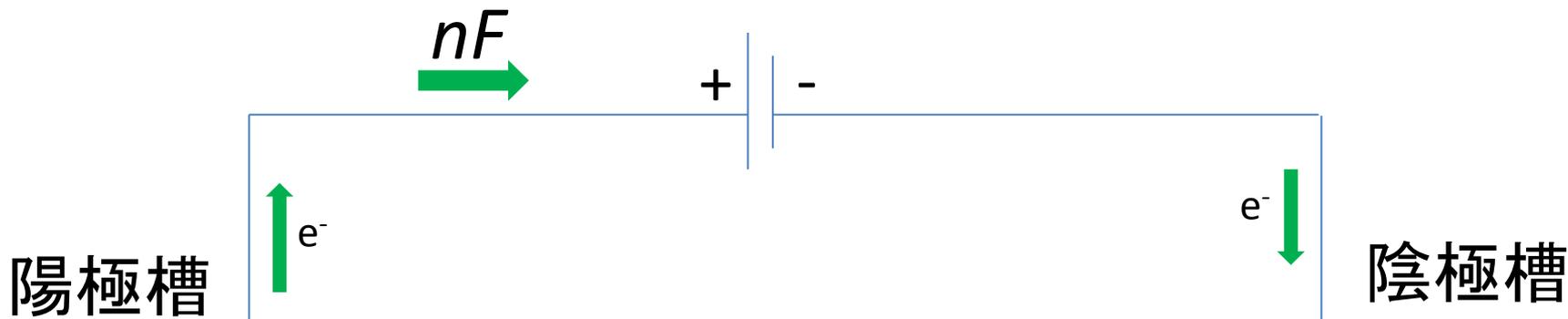
電気分解

水の電気分解のしくみ









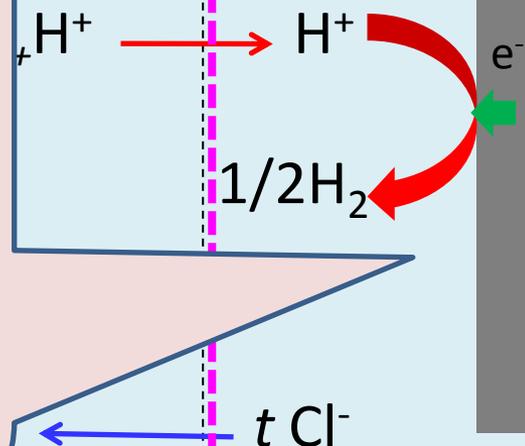
Cl⁻について

(1) nt_+ molのCl⁻が隣の槽へ移動。

H⁺について

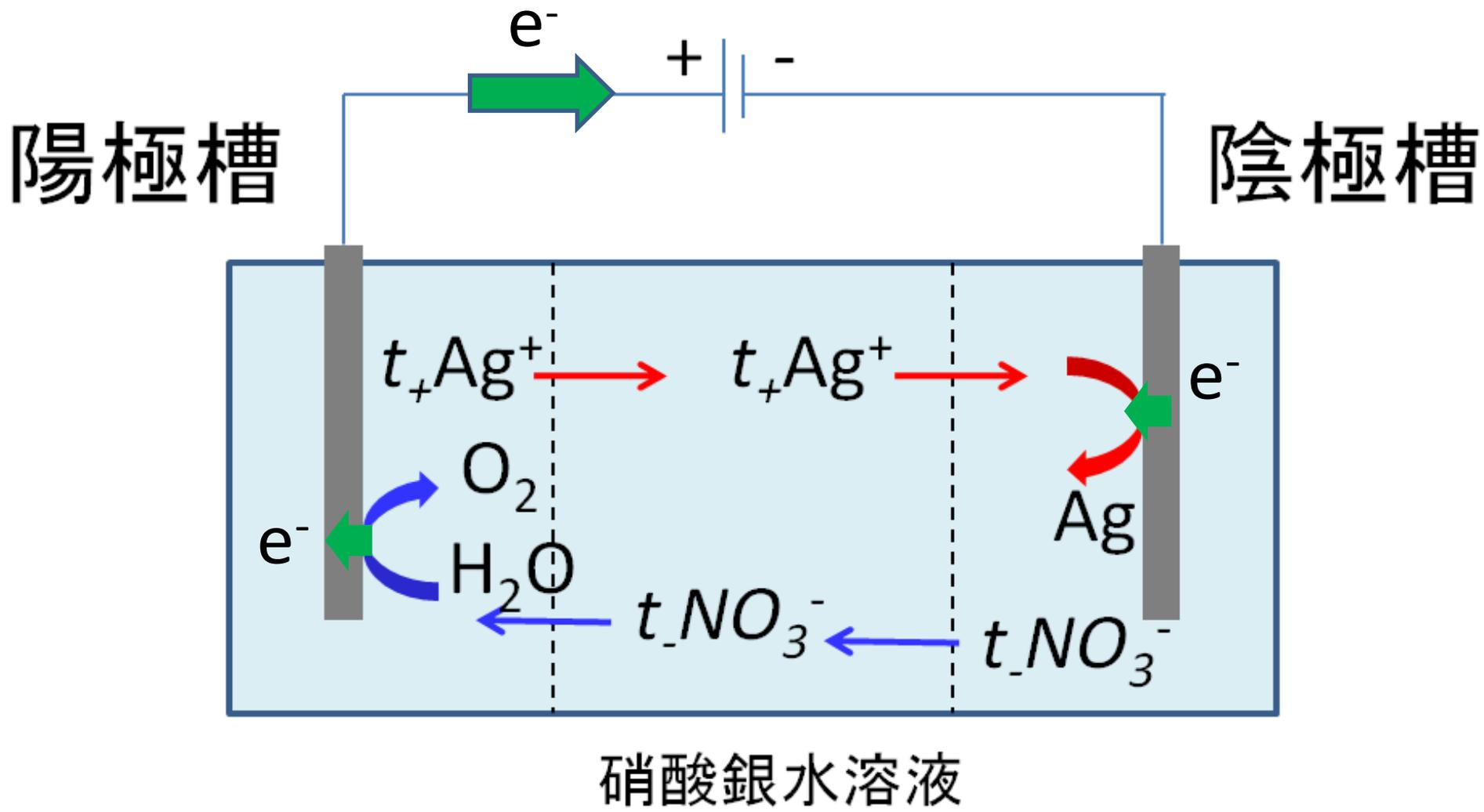
(1) n molのH⁺が電極反応で無くなる。

(2) nt_+ molのH⁺が隣から移動。



練習問題 2

硝酸銀水溶液を用いてヒットルフ法の輸率測定セルで白金電極を用いて電気分解した。陽極槽における Ag^+ の濃度の減少は 10.97g/L で、陰極槽における Ag^+ の濃度の減少は 12.48g/L であった。 Ag^+ および NO_3^- の輸率を計算せよ。ただし、陽極槽、陰極槽の容積は 1L とし、イオン伝導に関与するイオンは、 Ag^+ および NO_3^- とする。 $\text{Ag} = 108\text{g/mol}$



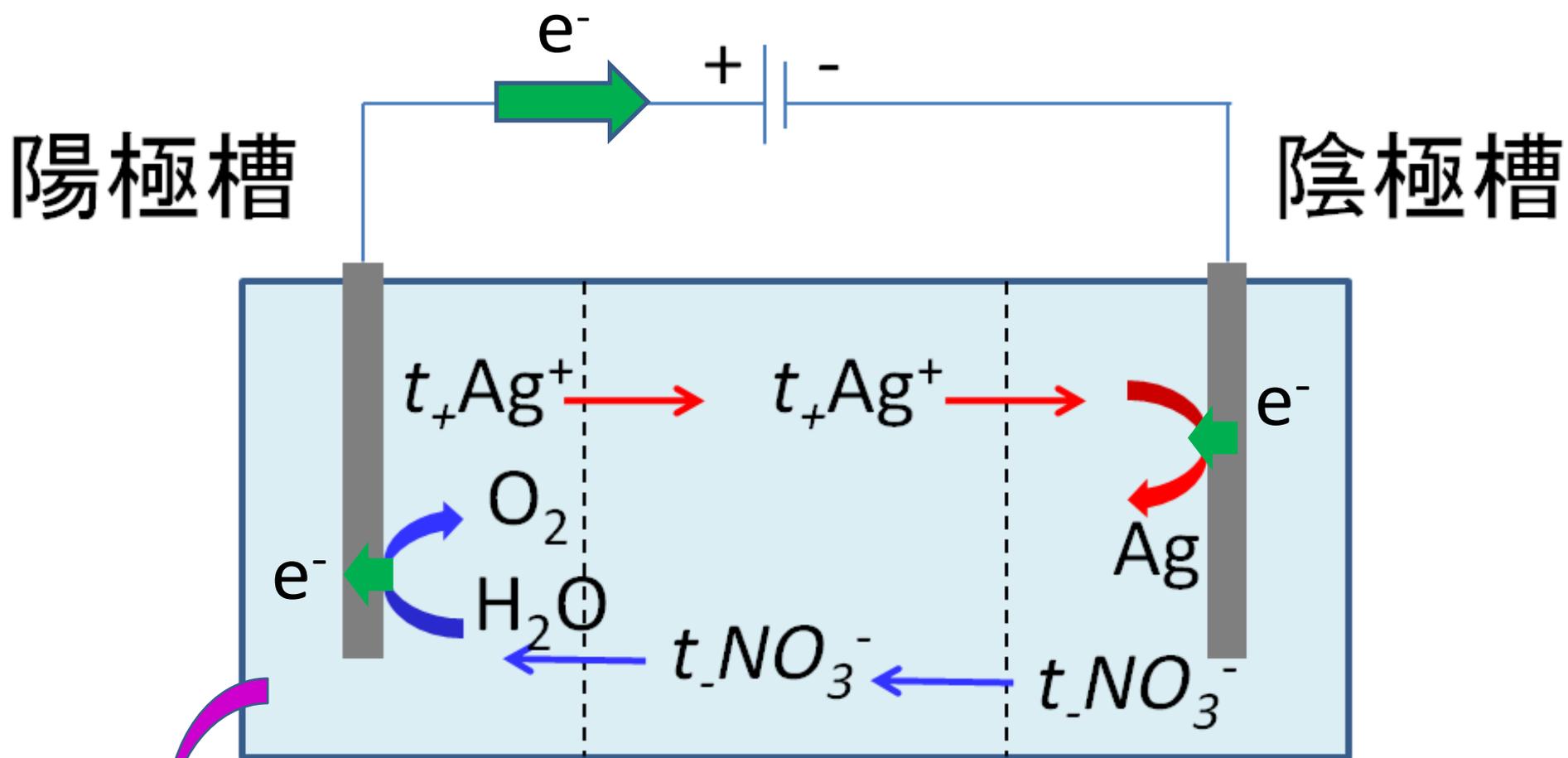
- (1) 両槽における電極反応を書く。
- (2) 流れた電気量を計算できるか？
- (3) 物質量の变化がわかるイオンに関するバランスの式を書いてみる。

- (1) 両槽における電極反応を書く。
- (2) 流れた電気量を計算できるか？
- (3) 物質量の変化がわかるイオンに関するバランスの式を書いてみる。

- (1) 両槽における電極反応を書く。
- (2) 流れた電気量を計算できるか？
- (3) 物質量の変化がわかるイオンに関するバランスの式を書いてみる。

練習問題 2

硝酸銀水溶液を用いてヒットルフ法の輸率測定セルで白金電極を用いて電気分解した。陽極槽における Ag^+ の濃度の減少は 10.97g/L で、陰極槽における Ag^+ の濃度の減少は 12.48g/L であった。 Ag^+ および NO_3^- の輸率を計算せよ。ただし、陽極槽、陰極槽の容積は 1L とし、イオン伝導に関与するイオンは、 Ag^+ および NO_3^- とする。 $\text{Ag} = 108\text{g/mol}$



硝酸銀水溶液

(3) 陽極槽における Ag^+ の変化

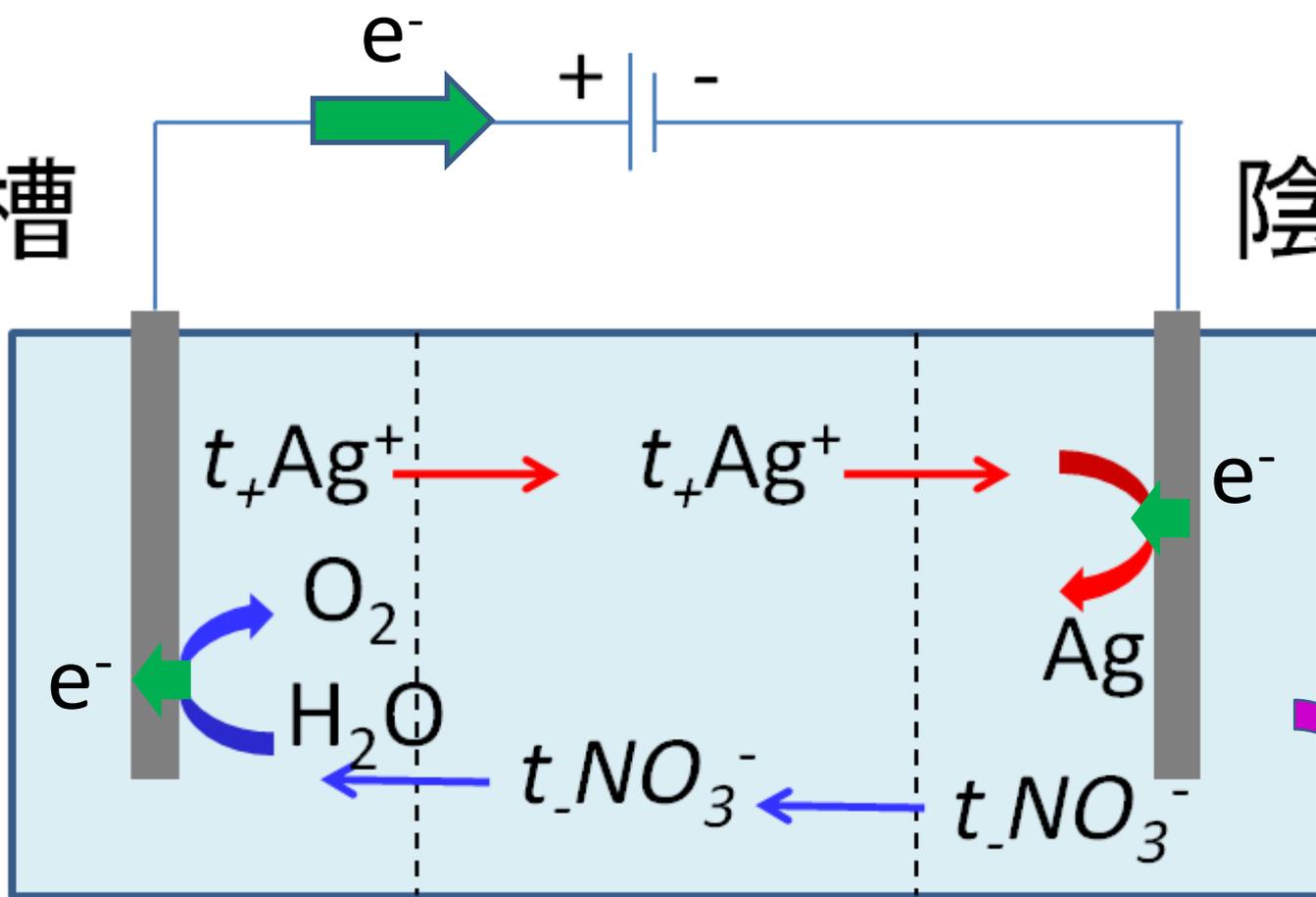
$n(F)$ の電気量が流れたとする。

$10.97 \text{ g} / 108 \text{ g mol}^{-1}$ (減少した Ag のモル数)

$$= n \times t_+(Ag^+)$$

陽極槽

陰極槽



硝酸銀水溶液

(4) 陰極槽における Ag^+ の変化

$n(F)$ の電気量が流れたとする。

$12.48\text{g}/108\text{ g mol}^{-1}$ (減少した Ag のモル数)

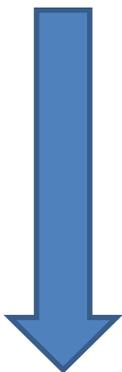
$$= n - n \times t_+(\text{Ag}^+)$$

(3) 陽極槽における Ag^+ の変化

$n(\text{F})$ の電気量が流れたとする。

$10.97 \text{ g}/108 \text{ g mol}^{-1}$ (減少した Ag のモル数)

$$= n \times t_+(\text{Ag}^+)$$



(4) 陰極槽における Ag^+ の変化

$n(\text{F})$ の電気量が流れたとする。

$12.48 \text{ g}/108 \text{ g mol}^{-1}$ (減少した Ag のモル数)

$$= n - n \times t_+(\text{Ag}^+)$$



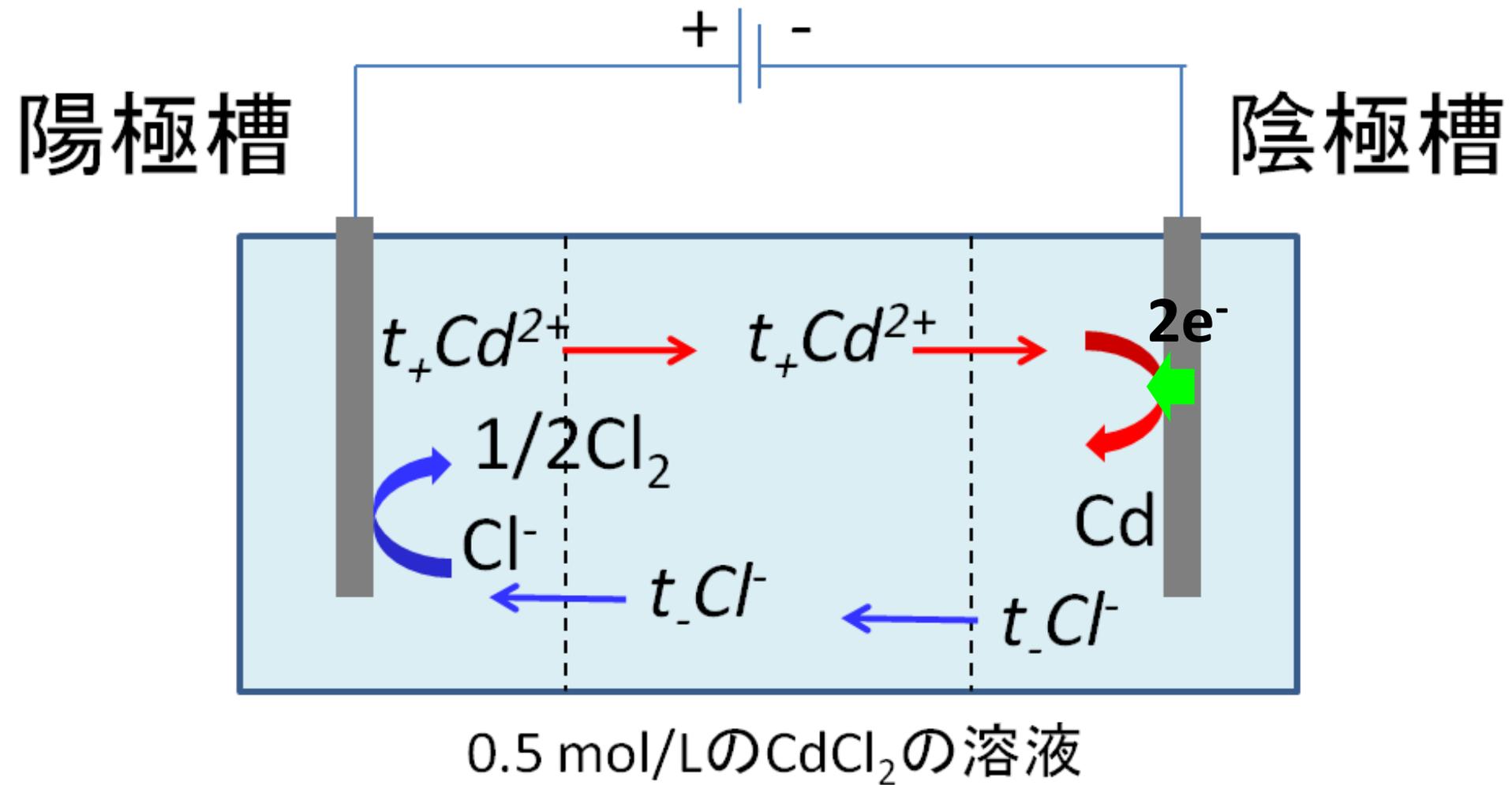
$$0.102 = n \times t_+(\text{Ag}^+), \quad 0.1185 = n - n \times t_+(\text{Ag}^+)$$

$$t_+(\text{Ag}^+) = 0.462, \quad t_-(\text{NO}_3^-) = 1 - t_+(\text{Ag}^+) = 0.538$$

小テスト3

ヒットルフ法の輸率測定セルで白金電極を用いて電解を行った。各槽には $a \times 10^{-1}$ mol/L の CdCl_2 溶液が 1.5 L 満たされている。このセルに $(1 + a \times 10^{-1})$ A の電流を 4 時間 $(a \times 10)$ 分流した後の陽極槽と陰極槽の Cd^{2+} の濃度はいくつになっているか。ただし Cd^{2+} の輸率は 0.301 とする。

**a は学籍番号の最後の数字を使う。
ただし 0 (ゼロ) の人は 1 を使うこと。**

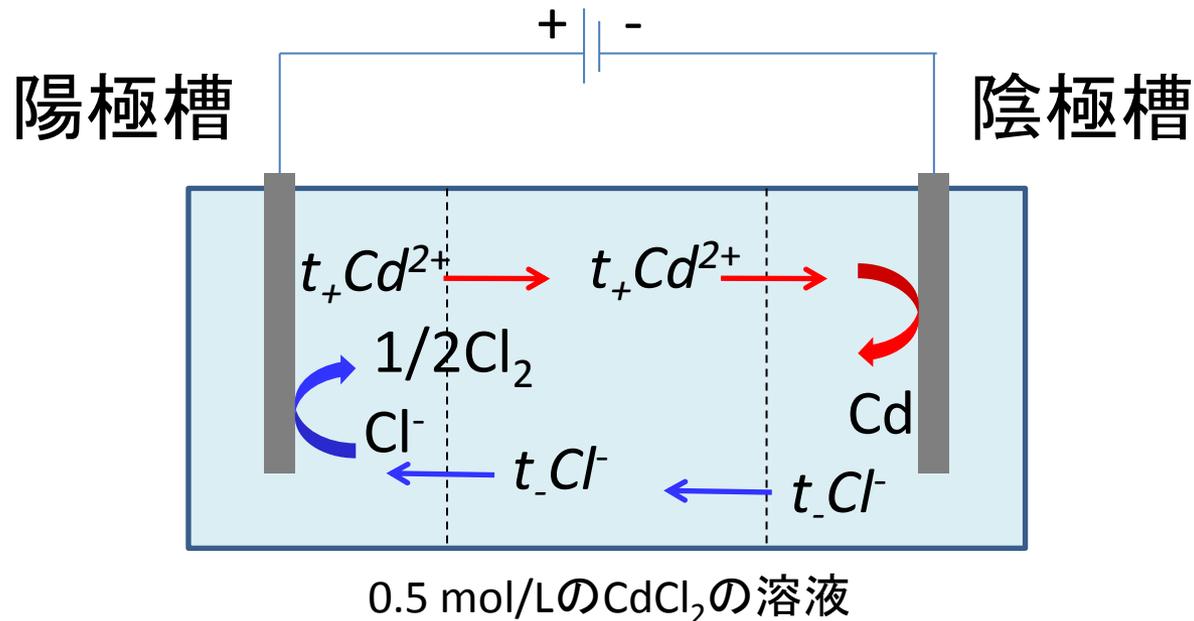


今回の小テストの解説

今回は学生番号を用いて問題を設定しましたが、
例えば、以下のように濃度、電流値、電流を流した時間を用いると、

小テスト3

ヒットルフ法の輸率測定セルで白金電極を用いて電解を行った。各槽には0.5 mol/Lの CdCl_2 溶液が1.5 L満たされている。このセルに1.65 Aの電流を4時間30分流した後の陽極槽と陰極槽の Cd^{2+} の濃度はいくつになっているか。ただし Cd^{2+} の輸率は0.301とする。



1.65 Aの電流を4時間30分流した。 $n = 1.65 \text{ A} \times (270 \times 60) \text{ sec} = 26730 \text{ C} = 0.277 \text{ F}$

(3) 陽極槽におけるCd²⁺の減少量

$n(\text{F})$ の電気量が流れたとする。

$$= (1/2) \times n \times t_+(\text{Cd}^{2+})$$

$$= 0.0417 \text{ mol}$$

陽極槽におけるCd²⁺のモル数

$$= 0.75 \text{ mol} - 0.0417 \text{ mol} = 0.708 \text{ mol}/1.5 \text{ L}$$

$$= 0.472 \text{ mol/L}$$

(4) 陰極槽におけるCd²⁺の減少量

$n(\text{F})$ の電気量が流れたとする。

$$= (1/2) \times n - (1/2) \times n \times t_+(\text{Cd}^{2+})$$

$$= 0.0968 \text{ mol}$$

陰極槽におけるCd²⁺のモル数

$$= 0.75 \text{ mol} - 0.0968 \text{ mol} = 0.653 \text{ mol}/1.5 \text{ L}$$

$$= 0.435 \text{ mol/L}$$

答えのまとめ

学籍番号末尾0と1

陽極槽の濃度 0.083 mol/L

陰極槽の濃度 0.060 mol/L

学籍番号末尾2

陽極槽の濃度 0.180 mol/L

陰極槽の濃度 0.155 mol/L

学籍番号末尾3

陽極槽の濃度 0.278 mol/L

陰極槽の濃度 0.249 mol/L

学籍番号末尾4

陽極槽の濃度 0.375 mol/L

陰極槽の濃度 0.343 mol/L

学籍番号末尾5

陽極槽の濃度 0.473 mol/L

陰極槽の濃度 0.437 mol/L

学籍番号末尾6

陽極槽の濃度 0.570 mol/L

陰極槽の濃度 0.530 mol/L

学籍番号末尾7

陽極槽の濃度 0.667 mol/L

陰極槽の濃度 0.623 mol/L

学籍番号末尾8

陽極槽の濃度 0.764 mol/L

陰極槽の濃度 0.716 mol/L

学籍番号末尾9

陽極槽の濃度 0.861 mol/L

陰極槽の濃度 0.809 mol/L