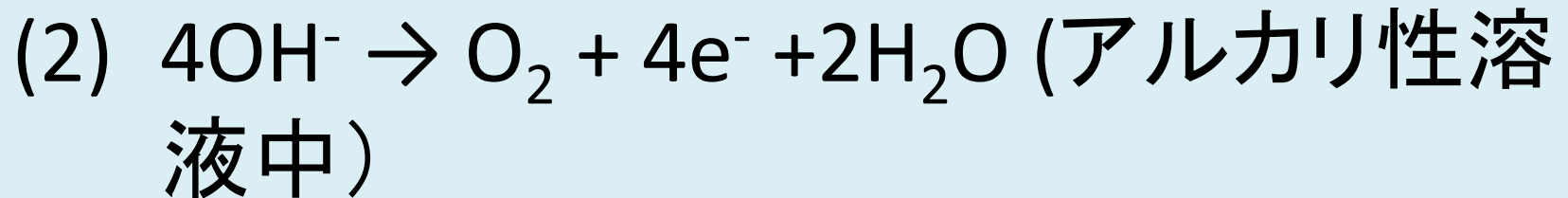
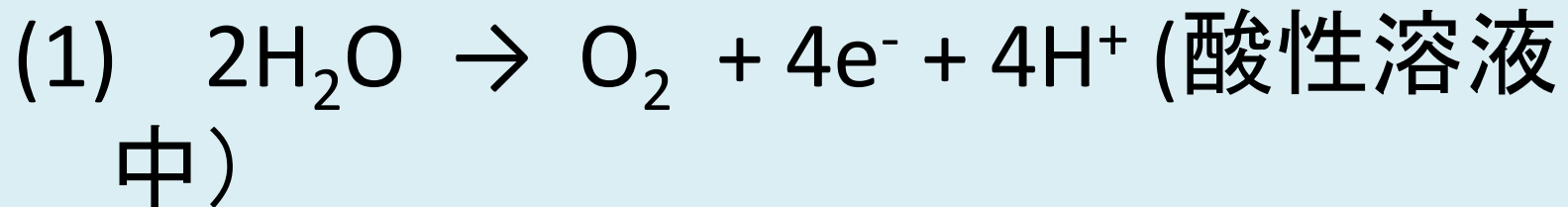


前回の小テストの解説

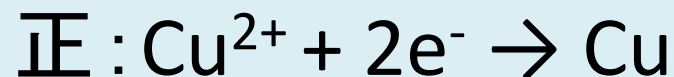
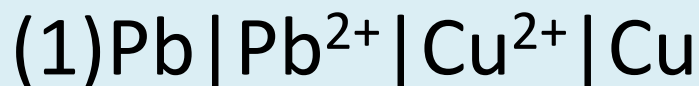
解答

小テスト2

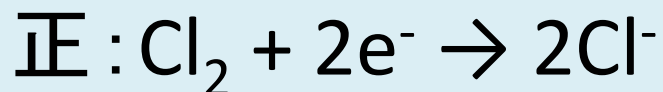
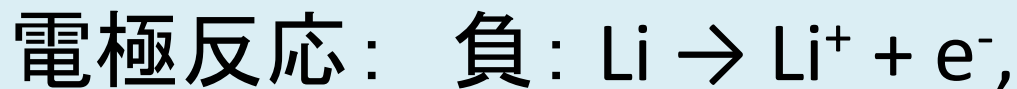
問1 以下の電極反応式を完成させよ。



問2 以下の電池の標準状態における起電力 (V)を求めよ。また各電極での電極反応を完成させよ。



起電力 = $+0.337 - (-0.126) = 0.463 \text{ V}$



起電力 = $+1.359 - (-3.045) = 4.40 \text{ V}$

基礎電気化学(5)

~イオンの活量~

2010-10-25

今日のポイント

・ 溶液中のイオンの活量(a)とは??

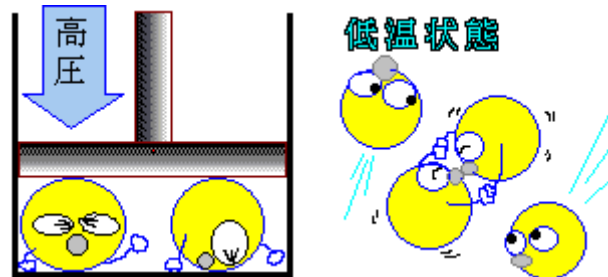
活量(かつりょう)は、理想系と実存系に存在する誤差を修正するために導入された**熱力学的濃度**で、普通 a 、或いは A と表される。希薄溶液の時、その値は分析濃度に一致する。

同じことを気体の状態方程式でもみることができる。

理想気体の状態方程式 vs. 実在気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

低圧, 高温の時には, この式を用いることができる。



$$(P + (n^2/V^2) a) (V - nb) = P^*V^* = nRT$$

- 理想系と実存系に存在する誤差とは??

強酸の電離平衡



$$c(1-\alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$$

$$K_a = [\text{H}^+][\text{Cl}^-]/[\text{HCl}] = c\alpha^2 / (1-\alpha)$$

高校までは、

この平衡定数は、温度一定では、濃度に関係なく、その物質について一定であると教わった。

理想系と実存系に存在する誤差とは??

つづ。

表 3・4 解離の理論によって計算した種々の濃度における酢酸と塩酸の平衡定数 (25°C)

CH ₃ COOH の濃度 [mol·dm ⁻³]	<i>A</i> [Ω ⁻¹ ·cm ² · eq ⁻¹]	<i>α</i>	$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$ [mol·dm ⁻³]	HCl の濃度 [mol· dm ⁻³]	<i>A</i> [Ω ⁻¹ · cm ² ·eq ⁻¹]	<i>α</i>	$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$ [mol·dm ⁻³]
0	390.71	1.0		0	426.16	1.0	
0.0005	67.8	0.174	1.83 × 10 ⁻⁵	0.0005	423.0	0.993	0.0704
0.001	49.3	0.126	1.81 × 10 ⁻⁵	0.001	421.4	0.989	0.0889
0.005	23.0	0.0589	1.84 × 10 ⁻⁵	0.005	415.1	0.974	0.182
0.01	16.3	0.0417	1.81 × 10 ⁻⁵	0.01	411.1	0.965	0.266
0.02	11.6	0.0297	1.82 × 10 ⁻⁵	0.02	406.1	0.953	0.386
0.05	7.36	0.0188	1.80 × 10 ⁻⁵	0.05	397.8	0.933	0.650
0.1	5.20	0.0133	1.79 × 10 ⁻⁵	0.1	389.8	0.915	0.985
0.2	3.65	0.00934	1.76 × 10 ⁻⁵	0.2	379.6	0.891	1.46

その他にも,

- (1) 平衡定数が溶液中に平衡反応にかかわらないイオンが存在する場合も変わってくる。
- (2) 難溶性塩の溶解度も共存するイオンによって変わってくる。
- (3) イオンの輸率も濃度によって変わってくる。



無限希釈の溶液では、イオンの性質はその自身の性質によってのみで決定されるが、電解質濃度が高くなるとそうはならない。



溶液内のイオンの相互作用によって各イオンが無限希釈溶液で期待されるような理想的挙動が取れなくなっている。



熱力学的濃度を用いる必要性

$$a(\text{活量}) = \gamma(\text{活量係数}) \times m(\text{分析濃度})$$

活量係数は熱力学的な濃度である活量と分析濃度との間の違いを示す尺度である。無限希釈溶液では、活量係数は $\gamma \rightarrow 1$

電解質溶液においては、電解質のカチオンとアニオンへの解離によって溶液が作られる。そのため個々のイオンの活量を分離して測定することが出来ない。そこでカチオンの活量を a_+ 、アニオンの活量を a_- で表し、イオンの平均活量を a_{\pm} として定義する。

$$a = a_+ a_- = a_{\pm}^2$$

$B_{\nu+} A_{\nu-} \rightarrow \nu_+ B^+ + \nu_- A^-$ においては、

$$a = a_+^{\nu+} a_-^{\nu-} = a_{\pm}^{(\nu+ + \nu-)}$$

$$r_{\pm} = a_{\pm} / m_{\pm} = a_{\pm} / m (\nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-})^{1/\nu} \quad \nu = \nu^+ + \nu^-$$

$$\text{イオン強度 } I = 1/2 \sum (m_i z_i^2)$$

ここで m_i は i 番目のイオン種の重量モル濃度, z_i はそのイオン種の価数であって, すべてのイオン種について行う。

Debye-Huckelの極限則

$$\text{Log}_{10} \gamma_{\pm} = 0.5091 z^+ z^- \sqrt{I}$$

この式は, 0.01 mol/Lより低い濃度の溶液では実験結果に良く合う。

練習問題 6-1

濃度0.1 mol/kgの ZnCl_2 と0.2 mol/kgの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を含有する溶液のイオン強度を計算せよ。

この場合、溶液中のすべてのイオン種について計算する。

	m_i	Z_i	Z_i^2	$m_i Z_i^2$
Zn^{2+}	0.1	2	4	0.4
Cl^-	0.2	-1	1	0.2
Al^{3+}	0.4	3	9	3.6
SO_4^{2-}	0.6	-2	4	2.4
			合計	$\sum m_i Z_i^2 = 6.6$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} \times 6.6 = 3.3$$

練習問題 6-2

濃度0.002 mol/kgのCuCl₂水溶液の25°Cにおける平均活量係数 γ_{\pm} を計算せよ。

$$I = \frac{1}{2}\{0.002 \times 2^2 + 2 \times 0.002 \times (-1)^2\} = 0.006$$

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = 0.5091 \times 2 \times (-1) \times (0.0006)^{1/2} = -0.0788$$

$$\gamma_{\pm} = 0.834$$

練習問題 6-3

濃度0.001 mol/kgのKNO₃水溶液の25°Cにおける平均活量 a_{\pm} を計算せよ。

$$I = \frac{1}{2}\{0.001 \times 1^2 + \cancel{2} \times 0.001 \times (-1)^2\} = 0.001$$

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = 0.5091 \times 1 \times (-1) \times (0.001)^{1/2} = -0.016$$

$$\gamma_{\pm} = 0.964$$

$$m_{\pm} = 0.0010 \times (1^1 \times 1^1)^{1/2} = 0.001$$

$$a_{\pm} = 0.964 \times 0.0010 = 9.64 \times 10^{-4}$$

小テスト5

25°Cにおける次の塩のx mol/kgのイオン強度、平均活量係数、平均活量を求めよ。計算には、Debye-Huckelの極限則を用いよ。

学籍番号末尾0: MgCl_2 , 0.001 mol/kg

学籍番号末尾1: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.001 mol/kg

学籍番号末尾2: MgCl_2 , 0.002 mol/kg

学籍番号末尾3: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.003 mol/kg

学籍番号末尾4: MgCl_2 , 0.004 mol/kg

学籍番号末尾5: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.005 mol/kg

学籍番号末尾6: MgCl_2 , 0.006 mol/kg

学籍番号末尾7: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.007 mol/kg

学籍番号末尾8: MgCl_2 , 0.008 mol/kg

学籍番号末尾9: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.009 mol/kg