

演習 1

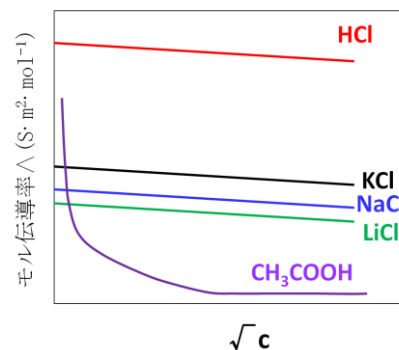
2010-11-8

問題 1

LiCl 水溶液を Hittorf のセルの中で電気分解した。0.050 F の電気量を通したところ、陰極室の LiCl の重量が 0.672 g 減少した。陰極、陽極で起こっている電極反応を示せ。また、Li⁺ イオンの輸率を計算せよ。ただし、LiCl の分子量は 42.39。

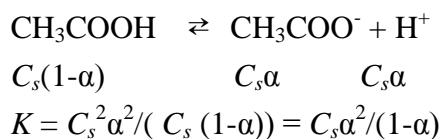
問題 2

電解質には二種類の型がある。濃度が変化するにつれて直線的にモル伝導率が減少する電解質を強電解質といい、酢酸のように急激にモル伝導率が減少する電解質を弱電解質という。原子の大きさは K⁺ > Na⁺ > Li⁺ の順なので、イオンの動きやすさは Li⁺ > Na⁺ > K⁺ と考えられる。そのため、モル伝導率は LiCl > NaCl > KCl と予想される。しかし、現実では下図を見てわかるとおり、モル伝導率は KCl > NaCl > LiCl の順となっている。なぜこのような順番になっているかを述べよ。



問題 3

初期濃度が C_s (mol/L) の酢酸において、その電離度 α と解離平衡定数 K の関係は次の式で表される。



電離度 α はモル伝導率 Λ と極限モル伝導率 Λ₀ の比で表される。これらの関係から以下の式が導かれる。

$$\begin{aligned} \Lambda / \Lambda_0 &= \alpha \\ K &= C_s \Lambda^2 / (\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)) \end{aligned}$$

これらの関係を踏まえて、以下の問題に答えよ。

25°C の水溶液におけるフッ化水素 (HF) の解離定数は $K = 6.76 \times 10^{-4}$ mol/L である。濃度 0.05 mol/L の HF 水溶液 (25°C) について次の問いに答えよ。ただしすべての活量係数は 1 とし、25°C におけるイオンの無限希釈における極限モル伝導度は、H⁺ の場合、349.8 Scm²mol⁻¹、F⁻ の場合、55.4 Scm²mol⁻¹ とする。

- (1) この溶液における HF の解離度はいくらか。
- (2) この溶液中における HF のモル伝導率 Λ，およびこの溶液の伝導率 κ を求めよ。ただし、イオン間の相互作用の影響および溶媒の伝導率は無視できるものとする。伝導率の計算に用いるときの濃度は molcm⁻³ の単位である。答えの単位を書くことを忘れずに。

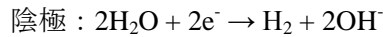
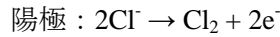
問題 4

次の反応の中で自然に矢印の方向に反応が進むものはどれか。反応の起電力を計算し、 $\Delta G = -nFE$ を用いて判定を行うこと。

- (1) $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Zn} + 2\text{H}^+$
- (2) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2(\text{g})$
- (3) $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}(\text{g})$

演習(1) 模範解答

問題 1



減少した LiCl のモル数は,

$$n = 0.6720/42.392 = 0.01585$$

Li⁺イオンの減少量=Li⁺輸率 x 流れた電子の数

$$\text{であるので, } t_+(\text{Li}^+) = 0.01585/0.050 = 0.317$$

問題 2

原子の大きさは $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順なので、イオンの動きやすさは $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ と考えるのが普通である。そのため、モル伝導率は $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ と予想される。しかし、モル伝導率は $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$ の順となっている。これには水和が関係している。イオンサイズの電荷密度が大きい。プラスの影響が大きい方が δ^- に傾いている水と水和しやすい。小さいイオンの方が水とくっつきやすいので、実際のイオンサイズが小さくても見かけ上大きいサイズのイオンとなってしまう。これが、モル伝導率が $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$ の順となる理由である。

問題 3



$$C_s(1-\alpha) \quad C_s\alpha \quad C_s\alpha$$

$$K = C_s^2\alpha^2 / (C_s(1-\alpha)) = C_s\alpha^2 / (1-\alpha)$$

$$6.76 \times 10^{-4} = 0.05 \times \alpha^2 / (1-\alpha)$$

$$0.05\alpha^2 + 6.76 \times 10^{-4}\alpha - 6.76 \times 10^{-4} = 0$$

$$\alpha^2 + 0.0135\alpha - 0.0135 = 0$$

$$\alpha = 0.109$$

無限希釈溶液における HF のモル伝導率(極限モル伝導率)は以下のように書ける。

$$\Lambda_0 = \lambda_+(\text{H}^+) + \lambda_-(\text{F}^-) = 349.8 + 55.4 = 405.2 (\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})$$

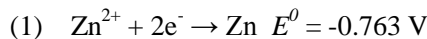
$$\Lambda/\Lambda_0 = \alpha \quad \text{より}$$

$$\Lambda = \alpha \times \Lambda_0 = 405.2 \times 0.109 = 44.17 (\text{Scm}^2\text{mol}^{-1})$$

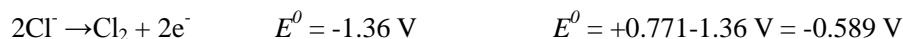
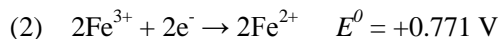
$$\kappa = \Lambda c \quad \text{より}$$

$$\kappa = 44.17 \times 0.05 \times 10^{-3} (\text{molcm}^{-3}) = 0.00223 \text{ Scm}^{-1}$$

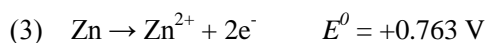
問題 4



$\Delta G = -nFE^0 > 0$ よって自然に矢印の方向に反応が進まない



$\Delta G = -nFE^0 > 0$ よって自然に矢印の方向に反応が進まない



$\Delta G = -nFE^0 < 0$ よって自然に矢印の方向に反応が進む