

X V イオンの移動と拡散

【イオンの移動】

[抵抗率と導電率]

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\rho : \text{抵抗率} [\Omega \text{ m}]) \quad (15 \cdot 1)$$

$$= \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A} \quad (\kappa : \text{導電率} [\text{S m}^{-1}]) \quad (15 \cdot 2)$$

[モル伝導率 (molar conductivity)]

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (\Lambda : [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]) \quad (15 \cdot 3)$$

[無限希釈モル伝導率]

$$\Lambda = \Lambda^\infty - k c^{1/2} \quad (15 \cdot 4)$$

[イオン独立移動の法則 (law of independent migration of ions)]

$$\Lambda^\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (15 \cdot 5)$$

λ_+ , λ_- : 陽イオン, 陰イオンのモルイオン伝導率

[問 15・1] それぞれの塩の水溶液の無限希釈モル伝導率 $\Lambda^\infty / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (25 °C) を以下に示す。イオン独立移動の法則を確かめよ。

LiCl : 115.0	NaCl : 126.5	KCl : 149.9
LiNO ₃ : 110.1	NaNO ₃ : 121.6	KNO ₃ : 145.0
LiOH : 236.9	NaOH : 248.4	KOH : 271.8

[輸率]

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda^\infty} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda^\infty} \quad (15 \cdot 6)$$

[移動度]

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{F} \quad u_- = \frac{\lambda_-}{F} \quad (15 \cdot 7)$$

[移動速度]

$$v_+ = u_+ E \quad v_- = u_- E \quad (15 \cdot 8)$$

E : 電場 [V m^{-1}]

[問 15・2] 25 °C での無限希釈溶液において,

(a) それぞれの塩の無限希釈モル伝導率 $\Lambda^\infty / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ は,

$\text{AgNO}_3 : 133.4, \quad \text{KBr} : 151.6, \quad \text{LiCl} : 115.0$

で, その塩の陽イオンの輸率 t_+ は,

$\text{AgNO}_3 : 0.4643, \quad \text{KBr} : 0.4849, \quad \text{LiCl} : 0.3364$

である。以下のイオンのモルイオン伝導率を求めよ。

$\text{Ag}^+, \quad \text{K}^+, \quad \text{Li}^+, \quad \text{NO}_3^-, \quad \text{Br}^-, \quad \text{Cl}^-$

(b) HCl の $\Lambda^\infty / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ は 426.2, KOH のその値は 271.8 である。

つぎのイオンのモルイオン伝導率を求めよ。

$\text{H}^+, \quad \text{OH}^-$

(c) 電場の強さが 1.0 V cm^{-1} のとき, それぞれのイオンの移動速度を求めよ。

【イオンの拡散】

[イオンの拡散係数]

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+| |z_-|} \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c}\right) \quad (15 \cdot 9)$$

Nernst-Hartley's equation

z_+ : 陽イオンの電荷数, z_- : 陰イオンの電荷数

y_{\pm} : 容量モル濃度単位でのイオン平均活量係数

[無限希釈溶液中での拡散係数]

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+| |z_-|} \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (15 \cdot 10)$$

[問 15・3] それぞれのイオンのモルイオン伝導率 $\lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ は,

$\text{Na}^+ : 50.1 \quad \frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} : 53.1$

$\text{Cl}^- : 76.4 \quad \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} : 80.0$

である。無限希釈溶液中での拡散係数の式を使って, つぎの塩の拡散係数を求めよ。

(参考: 実測値 $D \times 10^5 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ をカッコ内に示す)

$\text{NaCl} (1.612), \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 (1.230),$

$\text{MgCl}_2 (1.251), \quad \text{MgSO}_4 (0.849)$

[問 15・4] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の拡散係数は $1.527 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり,

$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ のモルイオン伝導率 $\lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ は 80.0 である。 NH_4^+

のモルイオン伝導率を求めよ。