

## X V I イオン雰囲気と活量係数

### 【イオン強度】

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \{ m_i (z_i)^2 \} \quad (16 \cdot 1)$$

$m_i$  : イオン  $i$  の重量モル濃度 ,  $z_i$  : イオン  $i$  の電荷数

### 【イオン雰囲気】

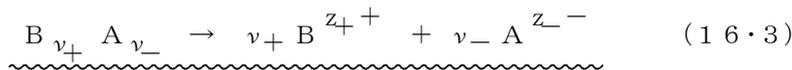
$$I = \left\{ \frac{2 L^2 e^2 \rho_0}{\epsilon R T} I \right\}^{-1/2} \quad : \text{Debye's length} \quad (16 \cdot 2)$$

$\epsilon$  : 溶媒の誘電率 ,  $\rho_0$  : 溶液の密度

[問 16・1] 25 °C での水の誘電率  $\epsilon / \text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  は  $6.954 \times 10^{-10}$ , 密度  $\rho / \text{g cm}^{-3}$  は 0.997 である。NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> のそれぞれについて, 重量モル濃度  $m [\text{mol kg}^{-1}]$  が 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1 のとき, 水溶液中でのイオン雰囲気の厚さを求めよ。

### 【活量係数】

#### [電離平衡]



#### [平衡定数]

$$K = \frac{\{ a (B^{z_+}) \}^{\nu_+} \{ a (A^{z_-}) \}^{\nu_-}}{a (B_{\nu_+} A_{\nu_-})} \quad (16 \cdot 4)$$

$$= \frac{\{ a_{\pm} \}^{\nu}}{a (B_{\nu_+} A_{\nu_-})} \quad (16 \cdot 5)$$

$$= \frac{\{ \gamma_{\pm} \}^{\nu} \{ m_{\pm} \}^{\nu}}{a (B_{\nu_+} A_{\nu_-})} \quad (16 \cdot 6)$$

$$a_{\pm} \equiv \left[ \{ a (B^{z_+}) \}^{\nu_+} \{ a (A^{z_-}) \}^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} \quad (16 \cdot 7)$$

$$\gamma_{\pm} \equiv \left[ \{ \gamma (B^{z_+}) \}^{\nu_+} \{ \gamma (A^{z_-}) \}^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} \quad (16 \cdot 8)$$

$$m_{\pm} \equiv \left[ \{ m (B^{z_+}) \}^{\nu_+} \{ m (A^{z_-}) \}^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} \quad (16 \cdot 9)$$

$$\nu \equiv \nu_+ + \nu_- \quad (16 \cdot 10)$$

$a_{\pm}$  : イオン平均活量 ,  $\gamma_{\pm}$  : 重量モル濃度単位によるイオン平均活量係数

$m_{\pm}$  : イオン平均重量モル濃度

[問16・2]  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  1.000 g を水 1 kg に溶かした。すべてイオンに解離しているとして、イオン平均重量モル濃度を求めよ。

また、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  1.000 g を溶かした場合についてはどうか。  
(原子量 H: 1.01 N: 14.01 O: 16.00 Al: 26.98 S: 32.07)

[活量係数]

$$\ln \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| \frac{A B I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} \quad (16 \cdot 11)$$

$$A \equiv \frac{e^2}{8 \pi \epsilon k T} \quad (16 \cdot 12)$$

$$B \equiv \left\{ \frac{2 L^2 e^2 \rho_0}{\epsilon R T} \right\}^{1/2} \quad (16 \cdot 13)$$

$$a \approx 0.3 \sim 0.5 \text{ nm} \quad (16 \cdot 14)$$

[問16・3] 25 °C の水の誘電率  $\epsilon / \text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  は  $6.954 \times 10^{-10}$  , 密度  $\rho / \text{g cm}^{-3}$  は 0.997 である。  $a = 0.48 \text{ nm}$  として、 $\text{NaCl}$  と  $\text{CuCl}_2$  の重量モル濃度  $m / \text{mol kg}^{-1}$  が 0.001, 0.01, 0.1, および 1.0 のときのイオン平均活量係数を求めよ。

[参考: 実測値	$m / \text{mol kg}^{-1}$	0.001	0.01	0.1	1.0
$\text{NaCl}$		0.965	0.902	0.778	0.657
$\text{CuCl}_2$		0.888	0.723	0.508	0.417

[Debye-Hückelの極限法則]

$$\ln \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| \frac{e^2}{8 \pi \epsilon k T} \left\{ \frac{2 L^2 e^2 \rho_0}{\epsilon R T} \right\}^{1/2} I^{1/2} \quad (16 \cdot 15)$$

[問16・4] デバイーヒュッケルの極限法則を利用して、 $\text{NaCl}$  と  $\text{CuCl}_2$  の水溶液中でのイオン平均活量係数を、重量モル濃度  $m / \text{mol kg}^{-1}$  が 0.001, 0.01, 0.1, 1.0 のそれぞれについて求めよ。