

1.3 モル導電率の測定

1. 目的

種々の電解質水溶液の導電率を測定し、濃度との関係を考察することで Debye-Huckel-Onsager の式について理解する。

2. 原理

■モル電気伝導率

電気伝導率とは、溶液の導電率を濃度で割ったものであり、通常 κ で表され単位は $[(\cdot \text{cm})^{-1}]$ である。これは、 $1[\text{cm}^2]$ の断面積を持つ抵抗の長さあたりの抵抗値の逆数である。また、抵抗の逆数を $[\text{S}]$ という単位で表すことがある。モル電気伝導率は、電解質濃度 $1[\text{g}/\text{cm}^3]$ あたりの電気伝導率であり、記号 Λ で表される。これをモル濃度 $C[\text{mol}/\text{L}]$ に換算し、イオンの価数 z を加味すると、

$$\Lambda = 1000\kappa/zC$$

となる。

■電解質水溶液の電気伝導度

モル電気伝導率は電解質の性質、濃度と関係がある。これは、Debye-Huckel の理論から導かれるものであり、強電解質では $\Lambda \propto \sqrt{C}$ である。これは、コールラウシュの平方根則といい、より詳しくは以下の Debye-Huckel-Onsager の式で表される。

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C}$$

Λ_0 は極限モル電気伝導度といい、 $C \rightarrow 0$ での電気伝導度である。弱電解質では、 $C \rightarrow 0$ で急激に伝導度が上昇する。これについては後に考察する。

完全電離している電解質水溶液中では、陽イオンと陰イオンが別々に存在しており、それぞれが電荷移動の媒体となっていると考えることができる。つまり、イオン同士の相互作用がない無限希釈では、各イオンの電気伝導度の線形和が溶液全体の電気伝導度となる。つまり、溶液の極限モル電気伝導率は定数 τ_0^+, τ_0^- を用いて以下の式で表すことができる。

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^- + \Lambda_0^+ = \Lambda_0\tau_0^- + \Lambda_0\tau_0^+$$

この定数 τ_0^+ , τ_0^- をイオンの輸率といい、イオン種ごとに固有の値である。

3. 実験方法

■試薬

- NaCl 溶液
- HCl 溶液
- CH₃COOH 溶液

NaCl, HCl については濃度を 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.05, 0.1 [mol/L] の 7 通り、CH₃COOH については 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 [mol/L] の 7 通りの条件に設定し、それぞれ導電率を測定した。また、先に蒸留水の導電率を測定し、各溶液の電気伝導度を算出する際はこの値で補正した。

4. 結果

NaCl, HCl, 酢酸について、濃度と電気伝導率 [$\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$] の関係を以下のグラフに示す。

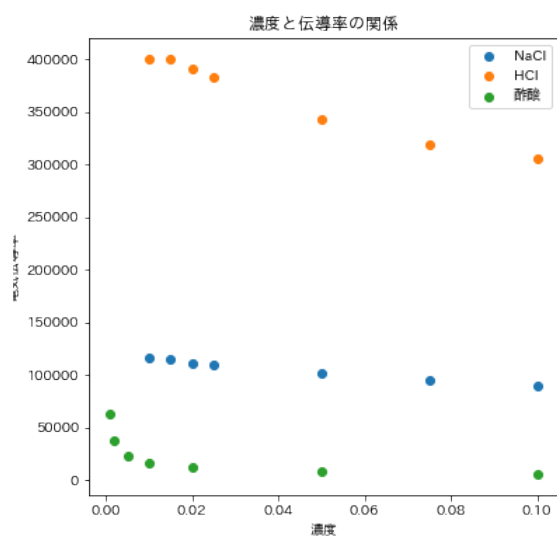


図1 濃度-電気伝導率

課題 1

4 節参照

課題 2

課題 1 同様、NaCl, HCl, 酢酸について、濃度の平方根と電気伝導率 [$\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$] を以下のグラフに示す。また、最小二乗法を用いて回帰分析を行った。それぞれの物質について、回帰直線の切片・傾き・ r^2 値を以下の表に示す。

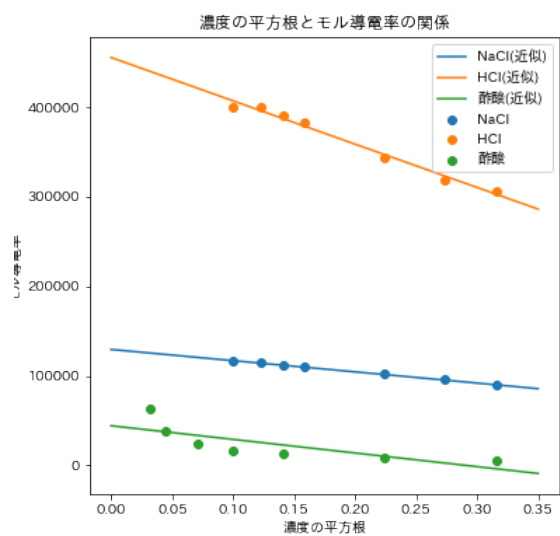


図 2 濃度の平方根-電気伝導率

物質	切片 ($\times 10^4$)	傾き ($\times 10^5$)	r^2
NaCl	12.9	1.25	0.995
HCl	45.5	4.84	0.984
酢酸	4.42	1.52	0.596

課題 3

課題 2 の表より、それぞれの物質の極限モル電気伝導率を以下に示す。

物質	極限モル電気伝導率 ($\times 10^4 [\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}]$)
NaCl	12.9
HCl	45.5
酢酸	4.42

課題 4, 課題 5

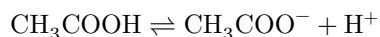
NaCl, HCl について、それぞれの陽イオン、陰イオンの極限モル電気伝導率 ($\Lambda_+^\infty, \Lambda_-^\infty$) を以下の表に示す。(単位: ($[\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}]$)) なお、各イオンの輸率は表に示した値を用いた。

物質	輸率 (-, +)	陰イオン	陽イオン	$\Lambda_-^\infty (\times 10^4)$	$\Lambda_+^\infty (\times 10^4)$
NaCl	(0.6038, 0.3962)	Cl^-	Na^+	7.79	5.11
HCl	(0.1790, 0.8210)	Cl^-	H^+	7.74	37.4

課題 6

(1)

課題 2 で示したグラフ・回帰係数より、強電解質・強酸では濃度の平方根とモル電気伝導率が比例していた。一方、酢酸のような弱電解質では比例関係が成り立たず、低濃度では電気伝導率が急激に上昇した。これは、以下の式に示す酢酸の解離平衡が低濃度ほど右に偏り、電荷を媒介するイオンが増えたためであると考ええる。



一方、強電解質や強酸では完全電離が仮定できるため、イオン濃度が電解質濃度に比例し、コールラウシュの平方根則が成り立つと考える。

(2)

課題 4,5 の表より、NaCl と HCl で Cl^- の極限モル電気伝導率は変わらなかったものの、 Na^+ と H^+ では異なった。このことから、極限モル電気伝導率はイオン種に固有の値であると推定できる。また、 H^+ の極限モル電気伝導率が Na^+ より極めて高いのは、プロトンジャンプという機構によると考える。プロトンジャンプは以下の 3 段階に分けられる。1. プロトンが近接する水分子と結合を形成する。2. 結合された水分子の持つ水素分子が解離し、プロトンとなる。3. 2 でできたプロトンが近接する水分子に結合する。

このように連鎖的に結合を形成・切断することで、プロトンは水分子中を素早く移動することができる。このため、プロトンは極限モル電気伝導率が大きくなると考える。

課題 7

極限当量モル電気伝導率 Λ_0 は、各イオンの極限モル電気伝導率の線形和で表されるため、 Λ_0 は以下の式で求めることができる。

$$\Lambda_0 = (3.496 + 0.409) \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}] = 3.905 \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}]$$

実際の伝導率はイオン濃度に比例するため、極限当量伝導率と解離度の関係は以下の式となる。

$$\Lambda = \Lambda_0 \alpha$$

酢酸濃度と解離度の関係を表すグラフを以下の図に示す。

この値から、平衡定数を求めた。平衡定数 K 、解離度 α 、濃度 C の関係は以下のオストワルトの希釈律で近似した。

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

濃度・平衡定数の関係を以下のグラフにしめす。

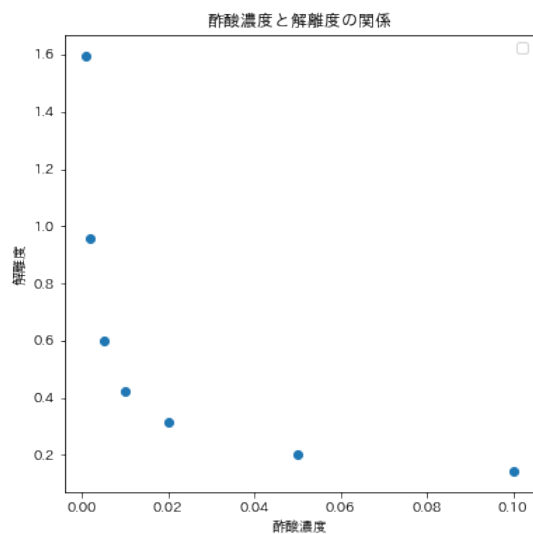


図 3 酢酸濃度-解離度

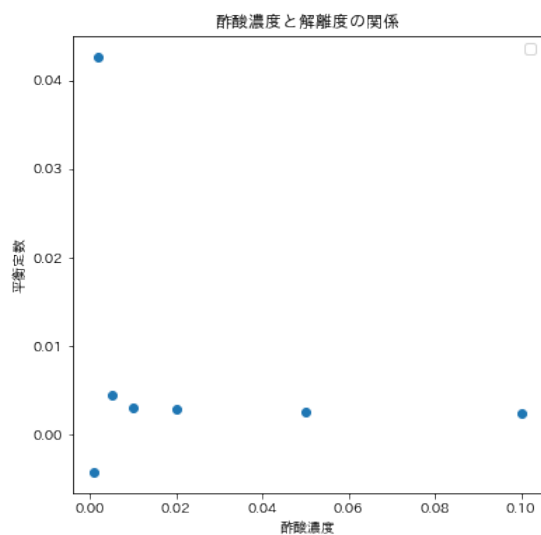


図 4 濃度-解離平衡定数

以上の結果から、弱電解質においては低濃度で解離定数が急激に上昇し、それに伴って解離度も上昇することがわかった。これは、課題 6-(1) で示した弱電解質の極限モル導電率がコールラウシュの平方根則に当てはまらないことの裏付けになる。

また、濃度 0.001[mol/L] で解離定数が負になったことについては、低濃度では微量に含まれる他の化学種の存在が無視できなくなり、通常の解離平衡で近似できなくなるためと考える。

6. 参考文献

- アトキンス 物理化学（下）第 10 版/P. W. Atkins/ 2017/09/01 /東京化学同人