

実験 4 B 電解質の電気伝導率測定

【目的】 本実験では、強電解質である塩化カリウム(KCl)、および弱電解質である酢酸(CH₃COOH)の様々な濃度における電気伝導率を測定し、両者の伝導率の濃度依存性の違いについて考察することを目的とする。

【解説 1 : 溶液の電気伝導】

管状の容器内に電解質溶液を満たし、管の両端に固定した断面積が一定の電極間に電圧 V [単位 V: ボルト]を加えた場合を考える。溶液中の陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に向かって移動するので、溶液中に電流 I [単位 A: アンペア]が流れる。 I は V に比例することが実験的にわかっているので、(1)式が成り立つ。

$$V = RI \quad \cdots (1)$$

この(1)式は固体の場合のオーム(Ohm)の法則と全く同じであり、 R は溶液の抵抗を表す。溶液抵抗 R [単位 Ω : オーム]は、固体の場合と同様に電極間の長さ L [単位 m]に比例し、断面積 A [単位 m²]に反比例するので、(2)式が成り立つ (図 4B-1)。

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad \cdots (2)$$

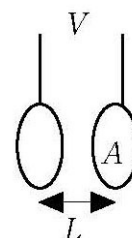


図 4B-1

(2)式における比例定数 ρ (ロー) [単位 $\Omega \text{ m}$]を抵抗率といい、単位長さおよび単位面積当りの抵抗を表す。 ρ の逆数が電気伝導率 κ (カッパ) [単位 S m^{-1}]である ($\text{S}=\Omega^{-1}$ で、S はジーメンズ[Siemens]と読む)。 κ は溶液の電気伝導性を表すパラメーターで、(3)式で与えられる。

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A \cdot R} \quad \cdots (3)$$

※ 電気伝導率は電気伝導度、電導率、導電率または単に伝導率、伝導度と称されることがある。一般に溶液の伝導率の測定は二枚の電極を備えた伝導率測定用セルを溶液に浸し、この電極間に交流電流を流し、その際の溶液抵抗 R をホイートストンブリッジを用いて測定する。本実験も原理的にはこの方法を利用しているが、伝導率 κ が直接表示される電気伝導度計を用いて伝導率の測定を行なう。

一つの伝導度測定用セルにおいて $\frac{L}{A}$ は一定であるので、これを(3)式から κ で表すと、

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad \cdots (4)$$

の式で示すことができる。この(4)式の k をセル定数 (cell constant) という。この値は伝導率既知の溶液に対して抵抗を測定することによって決定される。市販の電気伝導度計の場合、あらかじめこれは測定されておりセルに表示されている。

【解説 2 : モル伝導率】

溶液の伝導率 κ は電解質の濃度によって変化するので、いろいろな溶液の電気伝導性を比較するのには、モル濃度当りの伝導率、すなわちモル伝導率 Λ を用いる。溶液のモル濃度を c (mol/L) とすると、モル伝

導率 Λ (ラムダ、大文字) [単位 $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$] は(5)式のように定義される。

$$\cdots (5)$$

L (リットル) と m (メートル) が混在するので、係数 1000 が組み込まれている。 $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

一般に Λ の値は濃度の増加とともに減少する傾向があり、塩化カリウムなどの強電解質の希釈溶液では、 Λ と c の関係が直線になる。これをコールラウシュ (Kohlrausch) の平方根則という。 $c \rightarrow 0$ に補外した Λ の値を、とくに無限希釈モル伝導率 Λ^∞ という。無限希釈状態では、強電解質の場合でも弱電解質の場合でも、イオンは完全に解離している (解離度: $\alpha=1$) とみなしてよい。この状態で、各イオンは相互に影響されることなく溶液内を独立に移動し、 Λ の値は構成イオンからの寄与の和で表すことができる。

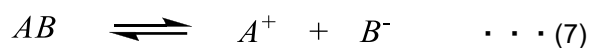
例えば、陽イオン A^+ と陰イオン B^- とから構成されている電解質 $AB (A^+B^-)$ の場合は、 Λ^∞ は(6)式で書ける。

$$\cdots (6)$$

これをコールラウシュのイオン独立移動の法則という。ただし λ^+ (ラムダ、小文字) と λ^- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの無限希釈モル伝導率である。弱電解質の Λ は、この法則を用いて間接的に求めることができる。

【解説 3 : イオン解離の理論モル伝導率】

A^+ と B^- とから構成される二元弱電解質 AB について考えてみよう。溶液中では(7)式のような平衡関係が成り立っており、その平衡定数 K は、各成分の濃度を用いて(8)式のように表される。



$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad \cdots (8)$$

AB の解離前の濃度を c (mol/L)、 AB の解離度を α (アルファ) として(8)式に代入すれば、(9)式が導かれる。

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad \cdots (9)$$

弱電解質溶液において、ある濃度での電解質の解離度 α は、その濃度におけるモル伝導率 Λ と、無限希釈モル伝導率 Λ^∞ との比で表される ((10)式)。

$$\cdots (10)$$

(9)式の α に(10)式を代入するとイオン解離の平衡定数 K は(11)式で表される。

$$\cdots (11)$$

これをオストワルド (Ostwald) の希釈律という。 c と Λ を求めれば、 K が求まることになる。

【器具と試薬】

試薬	0.1mol/L 塩化カリウム水溶液	0.1mol/L 酢酸水溶液
器具	平底試験管(BT25) 12本 (1本は予備) コニカルビーカー100mL 2個 安全ピペッター 2個 洗びん (イオン交換水) 標線合わせ用スポイト 1個	プラスチック試験管ラック 1組 50mL メスフラスコ 8個 10mL ホールピペット 2本 KCl 用、酢酸用メスシリンダー 共有で各1本
装置	電気伝導度計 (CM-31P もしくは CM-21P、同型機の場合あり) 恒温水槽 (30℃)	

【操作1：塩化カリウム水溶液の電気伝導度測定】

- (1) 恒温槽が 30℃で安定していることを確認する（設定目盛ではなく、実際の温度で）。
- (2) 10 mL ホールピペット 1 本、コニカルビーカー 1 個、50mL メスフラスコ 3 個を用いて以下の操作を行う。まずメスシリンダーで 0.1 mol/L KCl 水溶液を約 50mL とってコニカルビーカーに入れる（共洗いを忘れずに）。この中から 10mL を、ホールピペットを用いて正確に別の 50mL メスフラスコに移しとり（メスフラスコは共洗いしてはいけない）、そこへイオン交換水を加えて正確に標線まで希釈する。こうして 2×10^{-2} mol/L の KCl 水溶液が調製される。同様の操作で溶液を順次 1/5 に正確に希釈し、それぞれ濃度 4×10^{-3} 、 8×10^{-4} mol/L の KCl 水溶液を調製する。

ホールピペットは毎回必ず、次に移し取る溶液で共洗いをするのを忘れないように。

※ この段階の操作の良否がデータの正確さを大きく左右する。

- (3) (2) で用意した 4 種類の KCl 水溶液 (0.1 、 2×10^{-2} 、 4×10^{-3} 、 8×10^{-4} mol/L) と、希釈に用いたイオン交換水のみを各 1 本ずつ平底試験管に適量（試験管高さの約半分）入れ、計 5 本の試験管をプラスチック試験管ラックにセットして全体を恒温槽に浸す。必要な溶液量（適量）は、電極部の先端から上部（気泡排出孔の穴がある位置）までが浸る量である。5 本の試験管ともに、ほぼ同じ水面の高さになる（試験管の容量誤差がなければ、すべて同じ水面の高さになる）よう入れること。完了後、温度を平衡に到達させるためそのまま 15 分程度放置する。このときイオン交換水の平底試験管に伝導度測定セルを浸しておく。図 4B-2 のように、余りの試験管 1 本に水道水を満たして試験管ラックの隅におき、試験管ラックが浮き上がってこないように重しにするとよい（これは他の 5 本と水面高さが違っていてもよい）。

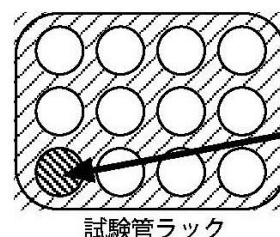


図 4B-2 試験管ラック (上方より見た略図).

- (4) cell constant の数値がセル上部の記載値と一致するか確認する。（指示がなければ、通常は省略）
- (5) 15 分経過したら伝導率を測定する。この際のレンジは AUTO でもかまわない。表示部で 1000 分の 1 を示す m (ミリ) 表示の有無を見落とさないように。
- (6) 測定終了後、伝導度測定セルをイオン交換水で洗浄し、水滴が残らないようにキムワイプ等で拭く。

- (7) 順次、薄い溶液から濃い溶液に向かって残りの試料の電気伝導率を測定する。

【操作 2：酢酸水溶液の電気伝導率測定】

酢酸水溶液についても KCl 水溶液と同様の実験を行う。試料溶液の調製は塩化カリウム水溶液の調製と並行して行なう。ただし酢酸水溶液の場合は、0.1 mol/L 溶液から順次 1/5 の濃度になるよう正確に希釈し、 2×10^{-2} 、 4×10^{-3} 、 8×10^{-4} 、 1.6×10^{-4} 、 3.2×10^{-5} mol/L の溶液を調製して、計 6 種の濃度について伝導率を測定する。イオン交換水の伝導率測定は省略してよい。

【一般的な注意】

- (1) 試料溶液の調製 KCl 水溶液と酢酸水溶液の希釈の際にはそれぞれ別のホールピペットを使用する。メスフラスコ内の溶液を採取するときには、まずピペット内をイオン交換水で洗い水気をよく切って、しかるのちに採取する溶液でピペット内をさらに共洗いしてから行なう。
- (2) 導電率測定の際の注意事項セルは取扱いに十分注意する。セルの中に泡が入っていると測定値に影響するので、セルを注意深く上下に振り、泡を出してから測定する。試料を変える場合には、測定セルをまずイオン交換水でよく洗い、水気をよくふき取る。

【後片付け】

この実験に限り、塩化カリウムと酢酸しか含まない水溶液は、流しに捨ててよい。

【結果の整理】

- (1) 伝導率の測定結果

KCl 水溶液と酢酸水溶液それぞれについて、濃度 C 、濃度の平方根 $\sqrt{C}$ 、伝導率 κ 、モル伝導率 Λ をわかりやすく表にまとめる（単位も必ず記述せよ）。

そして $\sqrt{C}$ 対 κ （レポート課題 1)) および $\sqrt{C}$ 対 Λ （レポート課題 2)) の関係をグラフ用紙にプロットする。この作業は測定中に行ない、結果を担当者に見せること。

KCl 水溶液については、プロットしたグラフから無限希釈モル伝導率 Λ^∞ （すなわち、グラフの y 軸との切片の値）を求める。プロットからの最小二乗式は、実験室のコンピュータを用いて求めてよい。

- (2) 酢酸の解離定数の算出

酢酸水溶液のモル伝導率 Λ と無限希釈モル伝導率 Λ^∞ から、測定した各濃度について酢酸の解離定数 K を求め（(11)式）、整理して測定結果の表に加える。（当日課題の一つである）

Λ^∞ は以下の文献値から算出せよ（(6)式）。

酢酸(CH_3COOH)の場合（この値は本実験で用いよ）

$$\lambda^+(\text{H}^+) = 3.496 \times 10^{-2} [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

$$\lambda^-(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.409 \times 10^{-2} [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

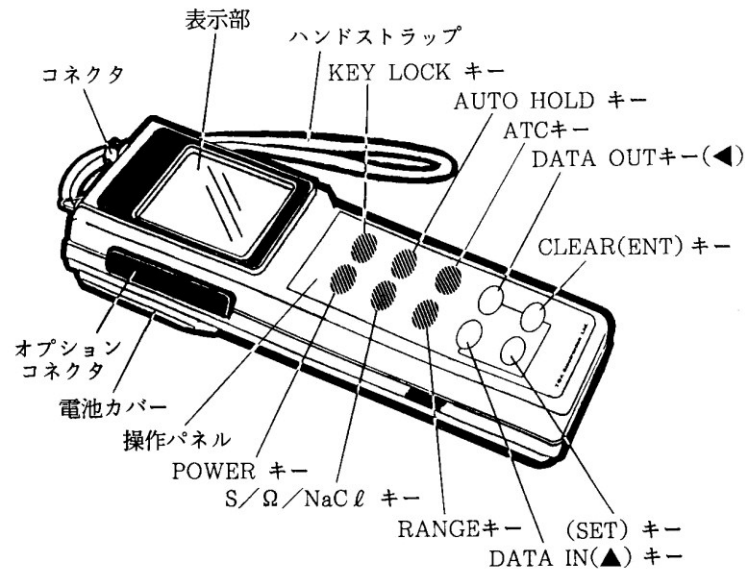
《参考》KCl の場合（本実験では、以下の値は用いない。あくまで参考値として）

$$\lambda^+(\text{K}^+) = 7.35 \times 10^{-3} [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

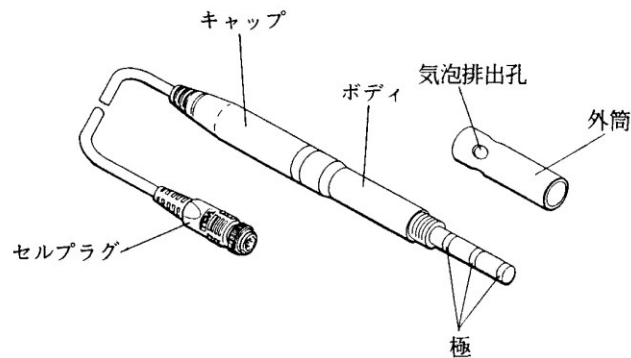
$$\lambda^-(\text{Cl}^-) = 7.63 \times 10^{-3} [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

本実験では、この機種より新しい導電率計を使います（使い方は基本的に同じです）。動作不具合や操作に不明な点があれば、指導教員または指導補助員に質問して下さい。

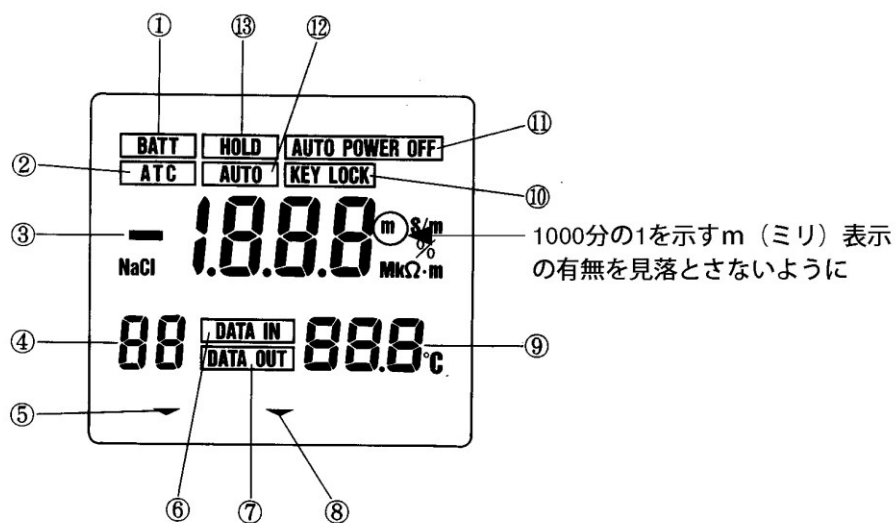
【参考：ポータブル電気伝導率計CM-14Pの使用法について】



電気伝導率計本体



電気伝導率セル



伝導率計表示部

図 4B-3. 電気伝導率計.

表示部

本器の大型液晶表示部には、測定値と温度が表示される他にキー操作を行ったとき表示されるものと、記憶されているデータの表示およびチェック機能を表示するものがある。

- | | |
|-----------------------|-------------------------------------|
| ①乾電池が消耗したとき点灯する。 | ⑧温度係数設定時点灯する。 |
| ②ATC で測定しているとき点灯する。 | ⑨温度の測定値を表示する。 |
| ③測定値もしくは設定値を表示する。 | ⑩KEY LOCK キーを押し、キーがロックされたとき点灯する。 |
| ④データが記憶されたとき表示する。 | ⑪オートパワーオフが有効なときに点灯する。 |
| ⑤セル定数設定時に点灯する。 | ⑫AUTO レンジで測定しているとき点灯する。 |
| ⑥データの記憶を実行しているとき点灯する。 | ⑬AUTO HOLD キーを押し、測定値をホールドしたときに点灯する。 |
| ⑦メモリデータを呼び出したとき点灯する。 | |

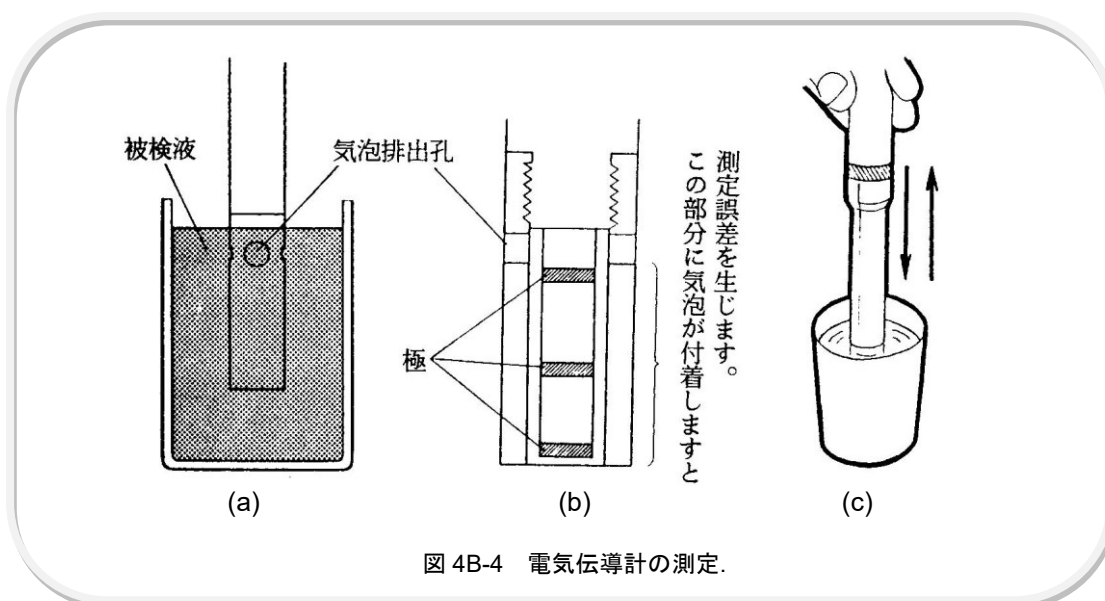
測定する前に次のことに注意する。

- ①電気伝導率セルの外筒がゆるんでいないか。
- ②溶液温度が設定温度（上限 80℃）を超えていないか。

被検液の測定《重要》

- ①電気伝導率セルの電極部分を被検液で共洗いする。
- ②電気伝導率セルを気泡排出孔まで十分被検液に浸す。（図 4B-4 (a)）
- ③電気伝導率セルの極および極間に気泡が付着すると測定誤差を生じる。電気伝導率セルを 2～3 度上下に振って、完全に気泡を追いつく。（図 4B-4 (b)-(c)）
- ④表示値が安定したらその数値を読む。このとき温度も読む。（なお、ATC の ON/OFF を確認する。）
- ⑤電気伝導率セルをイオン交換水でよく洗う。

以上で測定は終了。続けて測定する場合は①から繰り返す。



当日課題・レポート課題

【レポート課題：*は当日課題】

- 1)* $\sqrt{c}$ を横軸（単位をよく考えよ）、伝導率 κ を縦軸とするグラフを、KCl 水溶液と酢酸水溶液それぞれについて（二枚の図を）作成せよ。
- 2)* $\sqrt{c}$ を横軸、モル伝導率 Λ を縦軸とするグラフを、KCl 水溶液と酢酸水溶液それぞれについて提示せよ。KCl 水溶液については無限希釈モル伝導率 Λ^∞ もあわせて報告せよ。
- 3)* 酢酸について、各濃度において得られた、酢酸の解離定数 K の値を表にまとめて提示せよ。
（解離定数 K の単位を明確に）
- 4) 課題 2)で作成した結果の図をもとに、次の①および②についてそれぞれ理由を説明せよ。

① 濃度 c の増大とともに、モル伝導率 Λ が低下する理由

（変化の形の違いについては、次の②で説明せよ）。

KCl 水溶液と酢酸水溶液では互いに理由が異なるので、それぞれ別に説明すること。

※ (5)式を見て「 c と Λ が反比例の関係にあるから」と答えないように。
伝導率 κ は定数ではないので、 c と Λ は反比例の関係にあるわけではない。
※ KCl 水溶液についてはやや難解であるので、概要を述べればよい。

② KCl 水溶液と酢酸水溶液との間で、変化の形が大きく異なる理由

※ 単に、一方が「強電解質」で他方が「弱電解質」だから、で終わってはいけない。
そもそも強電解質、弱電解質とは何を意味するのか。その違いがモル伝導率 Λ の濃度依存性にどのように影響するのか、丁寧に説明せよ。
※ いわゆる「調製濃度」と、実際の「イオン濃度」を明確に区別して記述するように心がけてほしい。

- 5) 「定数」と名がつくにもかかわらず、課題 3)で報告した解離定数 K の値はある程度ばらつくのが一般的である（今回のような実験の操作、および条件下では）。それでは、ずれが大きいのは濃度の高いところ、低いところのいずれか。またそれはなぜか、理由を説明せよ。なお、その理由についてはイオン交換水（水のみ）の伝導率の値も考慮に入れよ。

【以下は選択課題（必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。）】

- 6) 電気伝導率を測定するのに、直流ではなく交流を用いるのはなぜか。理由を説明せよ。

【参考文献】

- 1) 藤島昭, 相沢益男, 井上徹, 「電気化学測定法(上)」, 技報堂, p.36.
- 2) 田村英雄, 松田好春, 「現代電気化学」, 培風館, p.12.
- 3) 井口洋夫, 田中元治, 玉虫伶太, 「集合体の化学(上)」, 岩波書店, p.141.
- 4) 大滝仁志, 田中元治, 舟橋重信, 「溶液反応の化学」, 学会出版センター, p.163.
- 5) W. J. Moor, 「新物理化学(上)」, 東京化学同人.