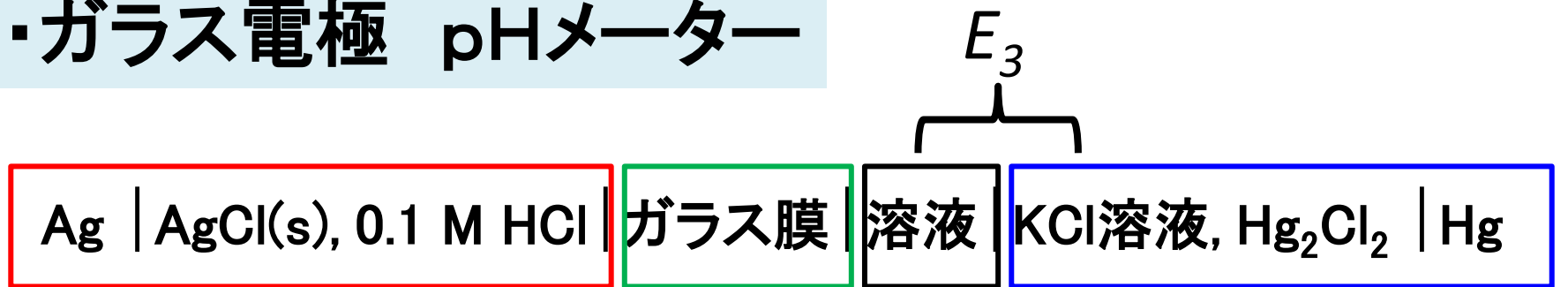


前回の問題の解説

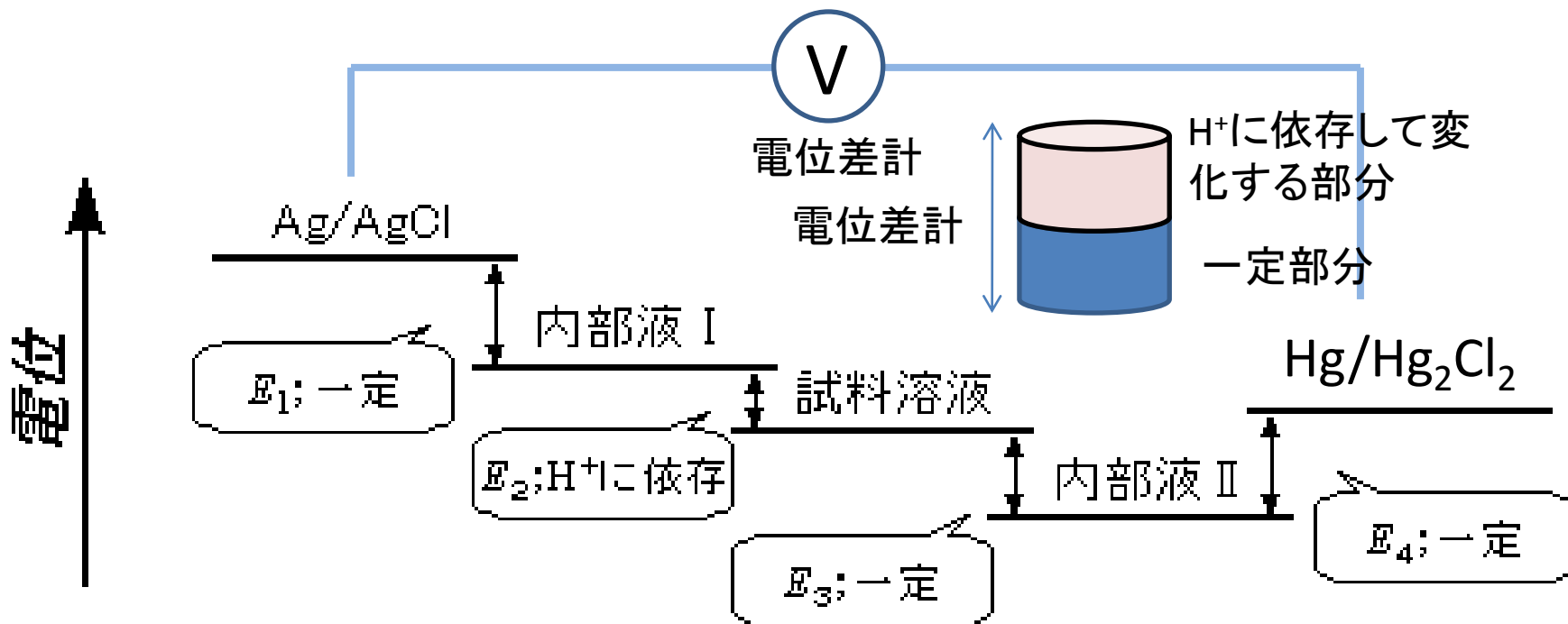
・ガラス電極 pHメーター

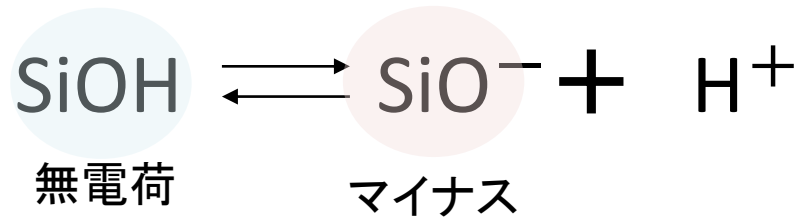


$$E_1 = E_0 + RT/(nF) \log [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

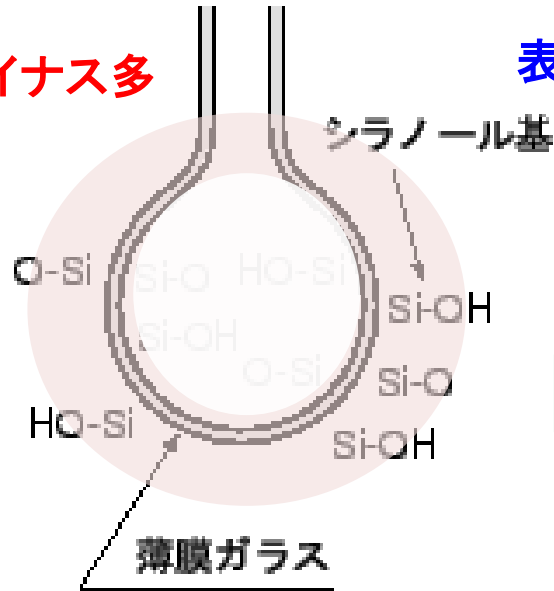
E_2

$$E_4 = E_0 + RT/(nF) \log [\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$



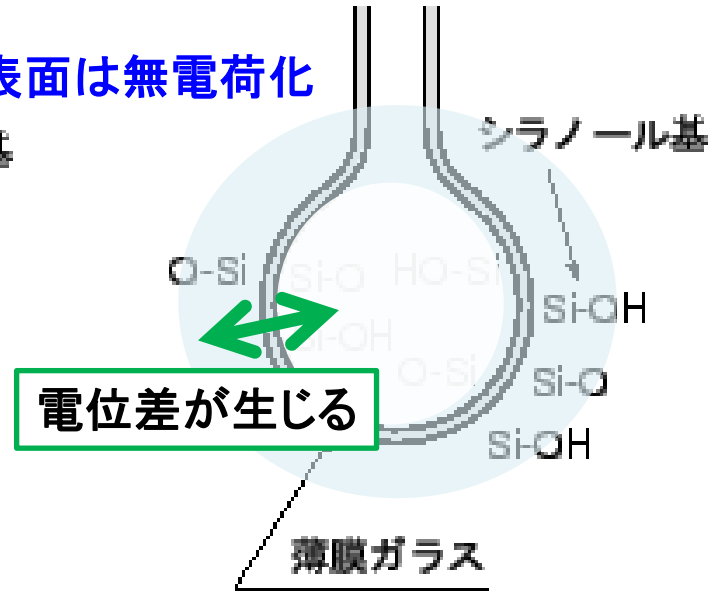


表面はマイナス多



ガラス電極

表面は無電荷化



ガラス電極



H⁺

基礎電気化学(11)

~溶解度積, 電極電位の測定実験~

2010-12-6

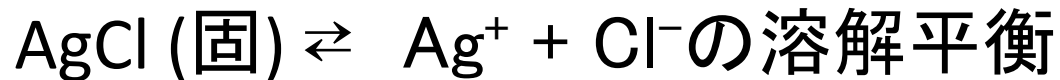
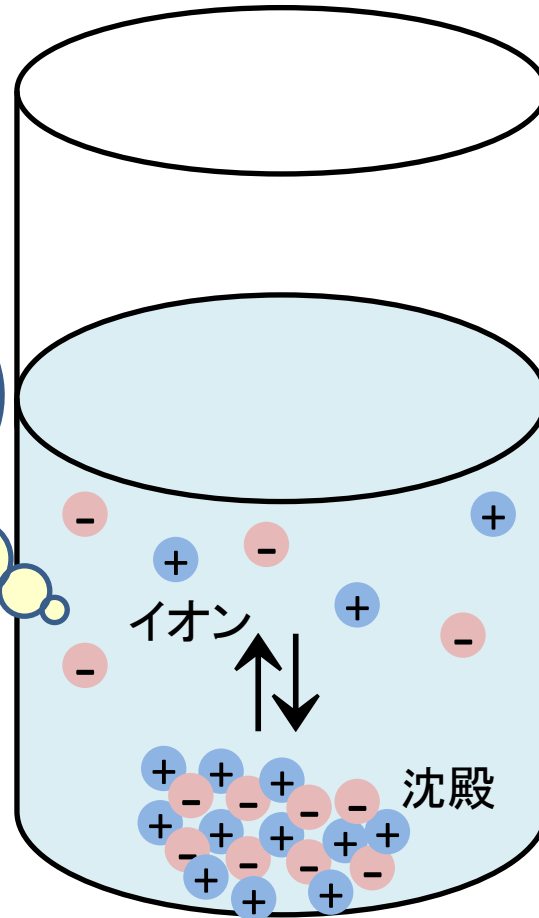
・溶解度積

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}(\text{固})]$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}(\text{固})] = K_{\text{sp}}$$

K_{sp} : 溶解度積

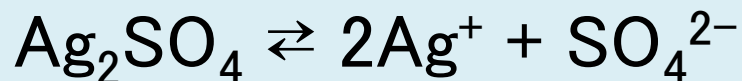
AgCl や BaSO₄ などは。水に溶けにくい塩であるが、わずかに水に溶ける。



練習問題 5-1

Ag_2SO_4 の溶解度は $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。
 Ag_2SO_4 の溶解度積を計算せよ。

Ag_2SO_4 の反応式は



$1.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の Ag_2SO_4 が電離すると $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の Ag^+ と $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の SO_4^{2-} が出来る。

ゆえに,

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = (2.8 \times 10^{-2})^2 \times (1.4 \times 10^{-2}) \\ &= 1.1 \times 10^{-5} (\text{mol/L})^3 \end{aligned}$$

練習問題 5-2

炭酸カルシウムの溶解度積は, $K_{sp}=3.6 \times 10^{-5}$ (mol/L)² である。炭酸カルシウムの水100 gへの溶解度 (g)を計算せよ。炭酸カルシウムの式量 100.0

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ の反応において,

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3.6 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}^2$$

であるので,

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{(3.6 \times 10^{-5})} \\ &= 6.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

練習問題 5-3

Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} をそれぞれ0.1 mol/Lを含む水溶液がある。これに硫化水素を通じたとき、沈殿するのはどれか。

ただし、硫化水素ガスを吹き込んだ時の水溶液中における S^{2-} の濃度は、 1.0×10^{-22} mol/Lであり、硫化物の溶解度積 (mol/L)²は、FeS: 5.0×10^{-18} , PbS: 3.6×10^{-28} , CuS: 6.5×10^{-30} , ZnS: 2.1×10^{-18} とする。

各水溶液の金属イオンの濃度0.1 mol/Lと硫化物イオン $[\text{S}^{2-}]$ との積は $0.1 \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-22} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-23} \text{ (mol/L)}^2$
この積が硫化物の溶解度積より大きい場合は沈殿し、小さい場合は沈殿しない。

FeS: $5.0 \times 10^{-18} > 1.0 \times 10^{-23}$ 沈殿しない

PbS: $3.6 \times 10^{-28} < 1.0 \times 10^{-23}$ 沈殿する

CuS: $6.5 \times 10^{-30} < 1.0 \times 10^{-23}$ 沈殿する

ZnS: $2.1 \times 10^{-18} > 1.0 \times 10^{-23}$ 沈殿しない

学生実験

- ・物質生命化学実験I, II
物理化学系

I-5 電気分解

I-6 電気伝導度と電離平衡

II-2 緩衝溶液

無機化学系

II-2 電位差滴定

- ・物質生命化学専修実験
物理化学系

1. 電極電位

無機化学系

7. 無電解銅めっき

・電極電位の測定

[目的]

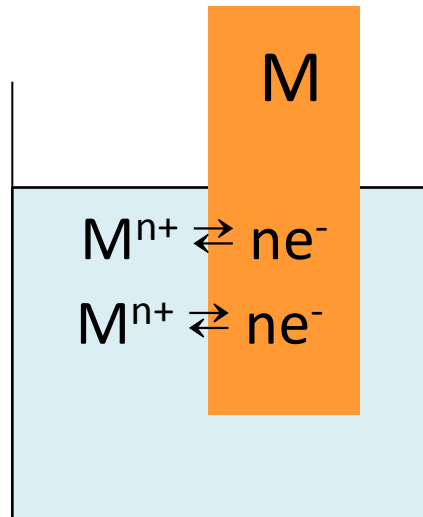
硫酸銅水溶液中に浸されている銅電極の電位を， Cu^{2+} イオンの濃度を変えて測定し，銅の標準電極電位および各濃度における硫酸銅の活量係数を求める。

[理論]

金属Mの板をその金属イオンの M^{n+} を含む溶液を浸すと，



のように電子の授受反応が起こり，溶液と電極との間に一定の電位差を生じて平衡に達する。



このMの電位と溶液中の M^{n+} イオンの活量(a)との関係はネルンストの式で示される。

$$E = E^0 + RT/(nF) \cdot \ln a(M^{n+}) \quad (E^0 : \text{標準電極電位}) \quad (1)$$

また、モル濃度 C と活量には以下の関係があるので、

$$a = \gamma C \quad (2)$$

式(1)は以下のように表される。

$$E = E^0 + RT/(nF) \cdot \ln \gamma + RT/(nF) \cdot \ln C (M^{n+}) \quad (3)$$

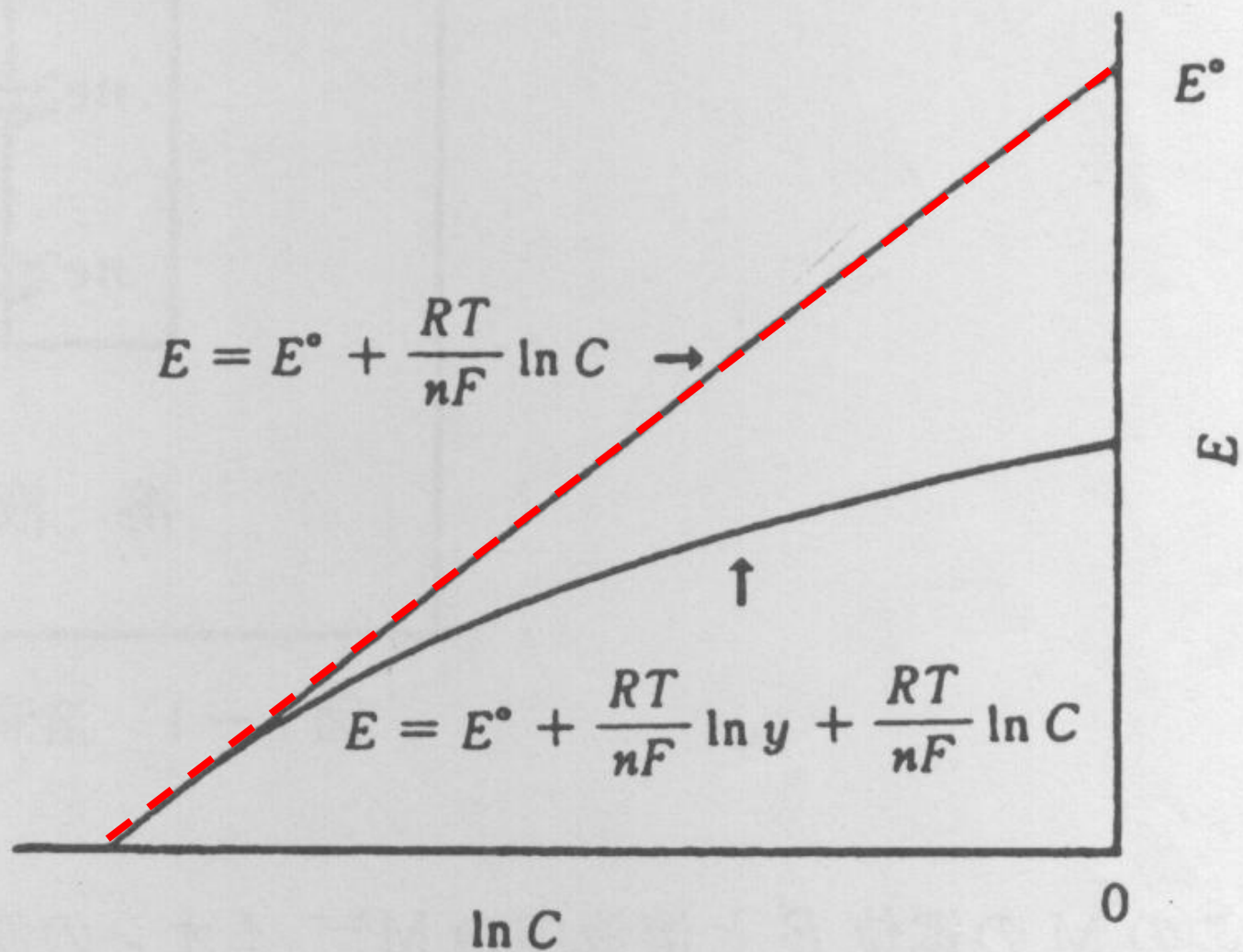


図 1-2 $\ln C$ と E の関係

$$E_1 = E^0 + RT/(nF) \cdot \ln y_1 + RT/(nF) \cdot \ln C_1 (M^{n+}) \quad (4)$$

$$E_2 = E^0 + RT/(nF) \cdot \ln y_2 + RT/(nF) \cdot \ln C_2 (M^{n+}) \quad (5)$$

$$E_2 - E_1 = E^0 + RT/(nF) \cdot \ln(y_2/y_1) + RT/(nF) \cdot \ln(C_2(M^{n+})/C_1(M^{n+})) \quad (6)$$

0.001 mol/L硫酸銅溶液の y の値が0.740であるとするとき、(6)式より各濃度における活量係数を求めることができる。

$$a(\text{活量}) = \gamma(\text{活量係数}) \times m(\text{分析濃度})$$

活量係数は熱力学的な濃度である活量と分析濃度との間の違いを示す尺度である。無限希釈溶液では、活量係数は $\gamma \rightarrow 1$

電解質溶液においては、電解質のカチオンとアニオンへの解離によって溶液が作られる。そのため個々のイオンの活量を分離して測定することが出来ない。そこでカチオンの活量を a_+ 、アニオンの活量を a_- で表し、イオンの平均活量を a_{\pm} として定義する。

$$a = a_+ a_- = a_{\pm}^2$$

$B_{\nu+} A_{\nu-} \rightarrow \nu_+ B^+ + \nu_- A^-$ においては、

$$a = a_+^{\nu+} a_-^{\nu-} = a_{\pm}^{(\nu+ + \nu-)}$$

$$r_{\pm} = a_{\pm} / m_{\pm} = a_{\pm} / m (\nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-})^{1/\nu} \quad \nu = \nu^+ + \nu^-$$

$$\text{イオン強度 } I = 1/2 \sum (m_i z_i^2)$$

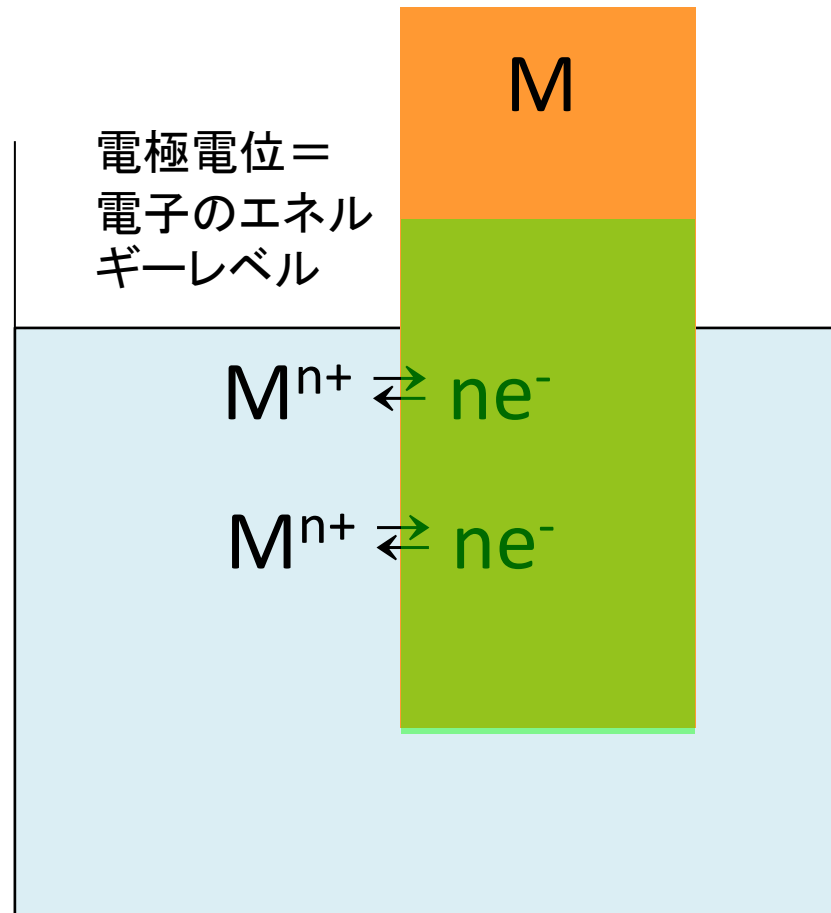
ここで m_i は i 番目のイオン種の重量モル濃度, z_i はそのイオン種の価数であって, すべてのイオン種について行う。

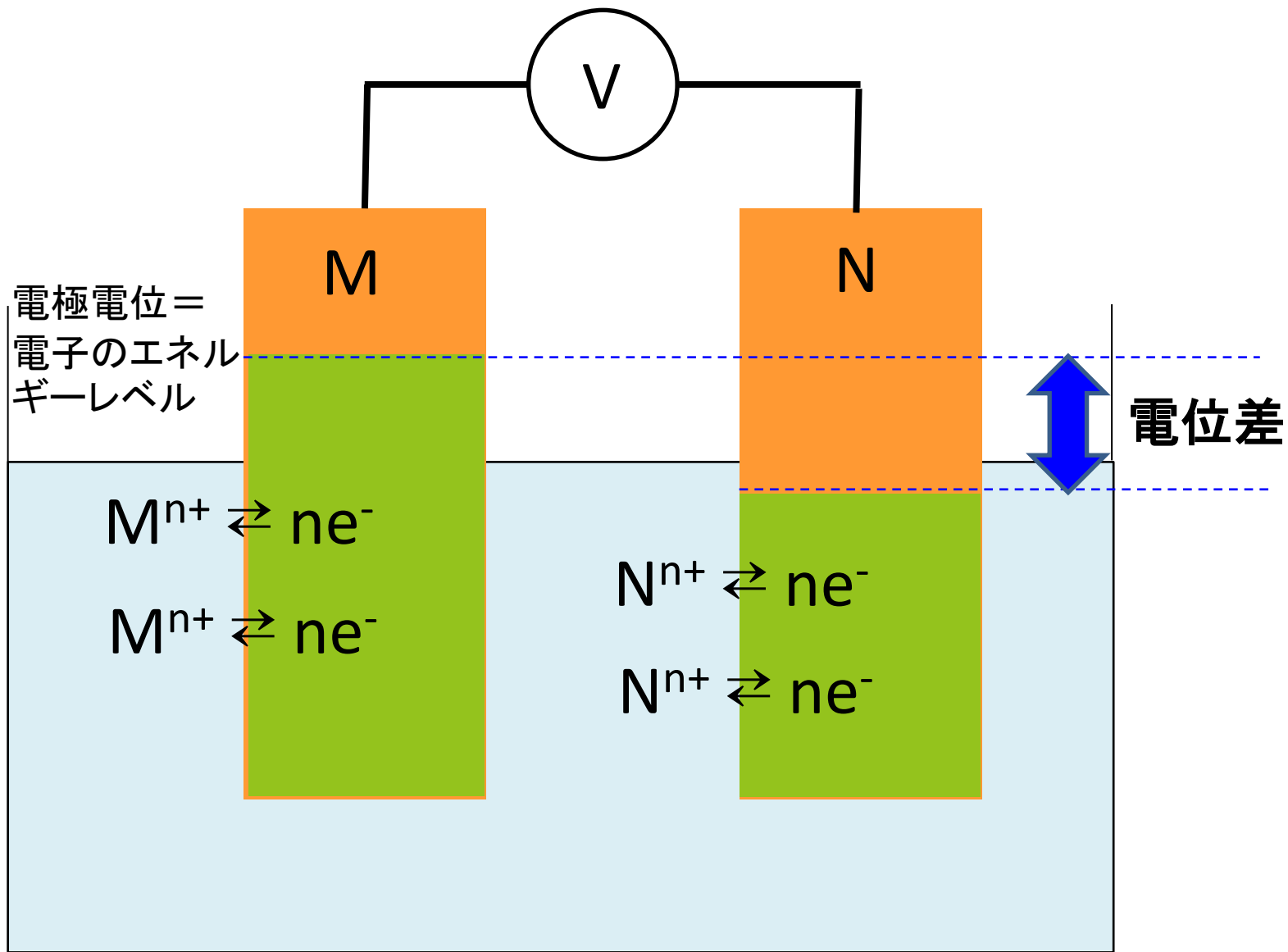
Debye-Huckelの極限則

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = 0.5091 z^+ z^- \sqrt{I}$$

この式は, 0.01 mol/Lより低い濃度の溶液では実験結果に良く合う。

電極電位の測定法？(1)

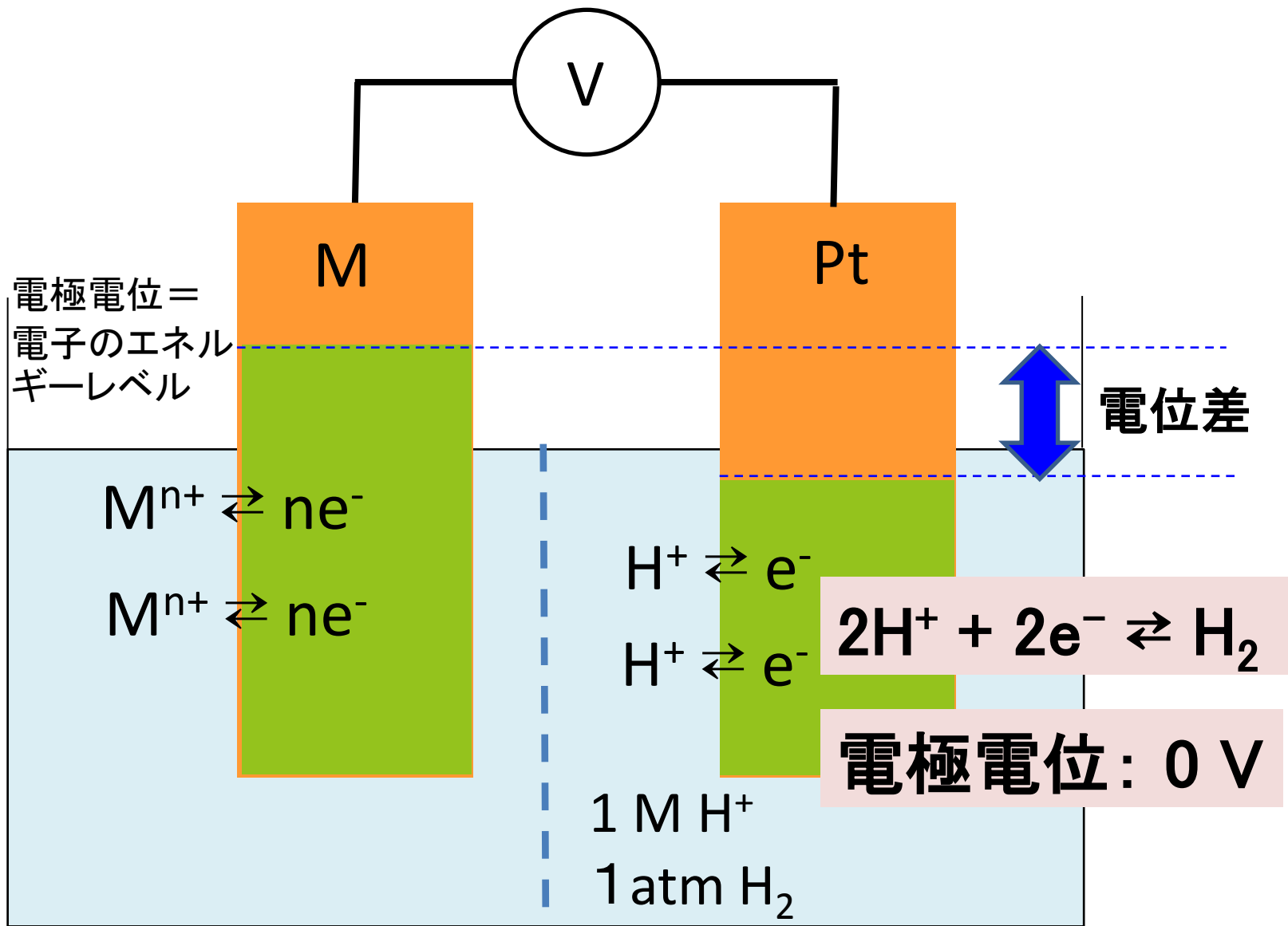


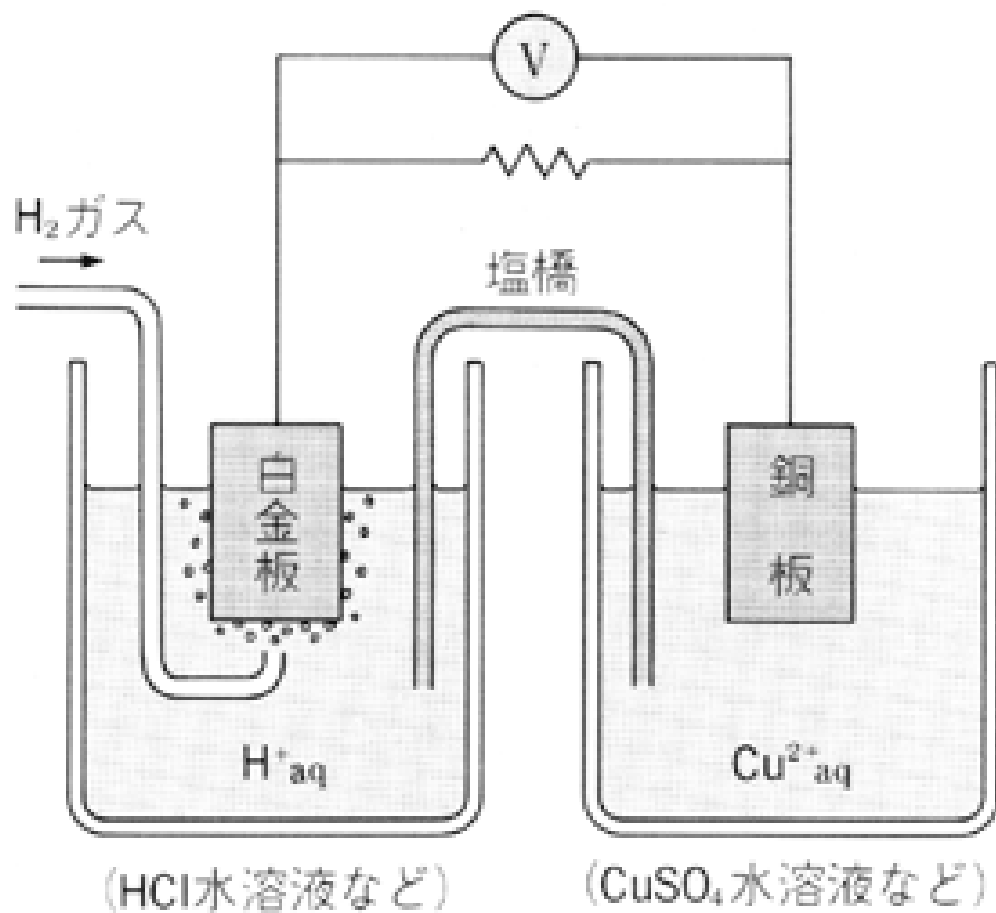
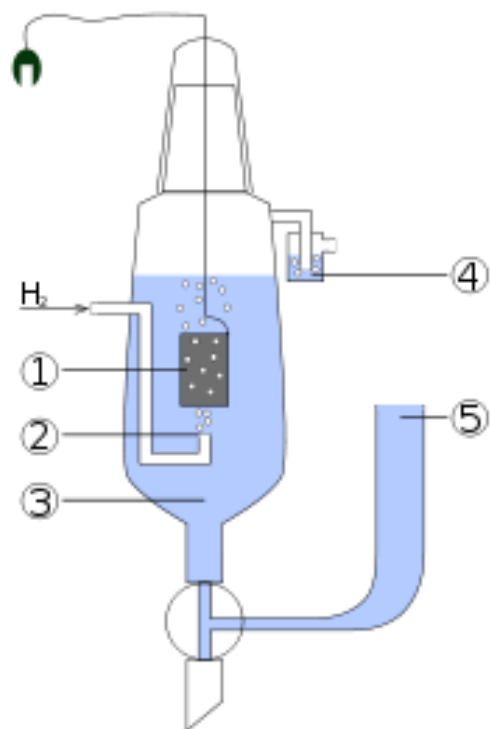


我々は電極電位の差しか測定できない。

表 10-1 標準電極電位 (25°C)

電 極	電 極 反 応	E° (V)
Li Li ⁺	Li ⁺ + e → Li	-3.045
K K ⁺	K ⁺ + e → K	-2.925
Ca Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e → Ca	-2.866
Na Na ⁺	Na ⁺ + e → Na	-2.714
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e → Mg	-2.363
Al Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e → Al	-1.662
Zn Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e → Zn	-0.763
Fe Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e → Fe	-0.440
Cd Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e → Cd	-0.403
Ag AgI (s), I ⁻	AgI + e → Ag + I ⁻	-0.151 8
Sn Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e → Sn	-0.140
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e → Pb	-0.126
Fe Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e → Fe	-0.036
Pt, H ₂ H ⁺	2H ⁺ + 2e → H ₂	0
Ag AgBr, Br ⁻	AgBr + e → Ag + Br ⁻	+0.071 3
Pt Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	Sn ⁴⁺ + 2e → Sn ²⁺	+0.15
Ag AgCl (s), Cl ⁻	AgCl + e → Ag + Cl ⁻	+0.222 5
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e → Cu	+0.337
Pt, I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e → 2I ⁻	+0.535 5
Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	+0.771
Hg Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2e → Hg	+0.789
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e → Ag	+0.799 1
Pt Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	2Hg ²⁺ + 2e → Hg ₂ ²⁺	+0.920
Pt, Br ₂ Br ⁻	Br ₂ + 2e → 2Br ⁻	+1.065 2
Pt, Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e → 2Cl ⁻	+1.359 5

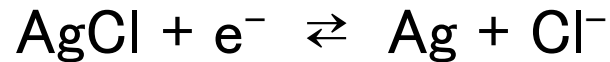




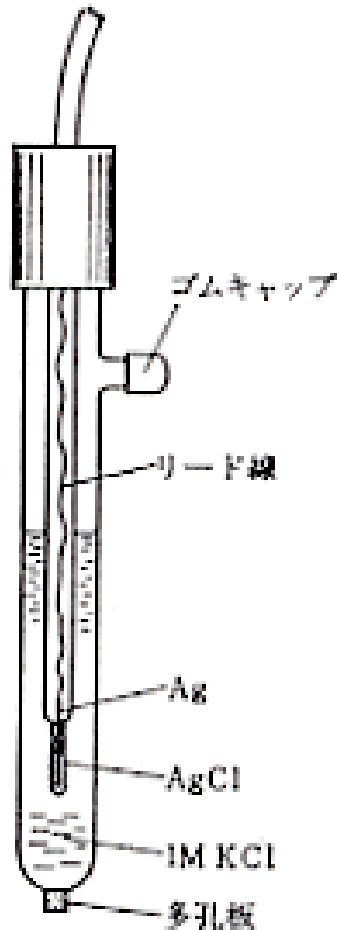
水素標準電極

参照電極

(1) 銀—塩化銀電極



$$E = E^0 + RT/(nF) \ln ([\text{AgCl}]/([\text{Ag}][\text{Cl}^-]))$$
$$= E^0 - RT/(nF) \ln [\text{Cl}^-]$$



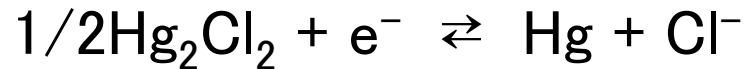
銀—塩化銀電極(飽和KCl)の電極電位は+0.199V(vs. 水素標準電極、25°C)である。



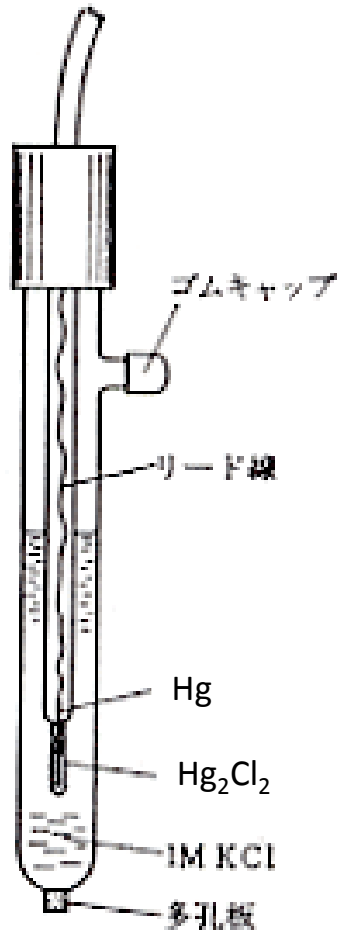
図4 銀—塩化銀電極

参照電極

(2) カロメル電極



$$E = E^0 + RT/(nF) \ln ([\text{Hg}_2\text{Cl}_2]/([\text{Hg}]^2[\text{Cl}^-]^2)) \\ = E^0 - RT/(nF) \ln [\text{Cl}^-]$$



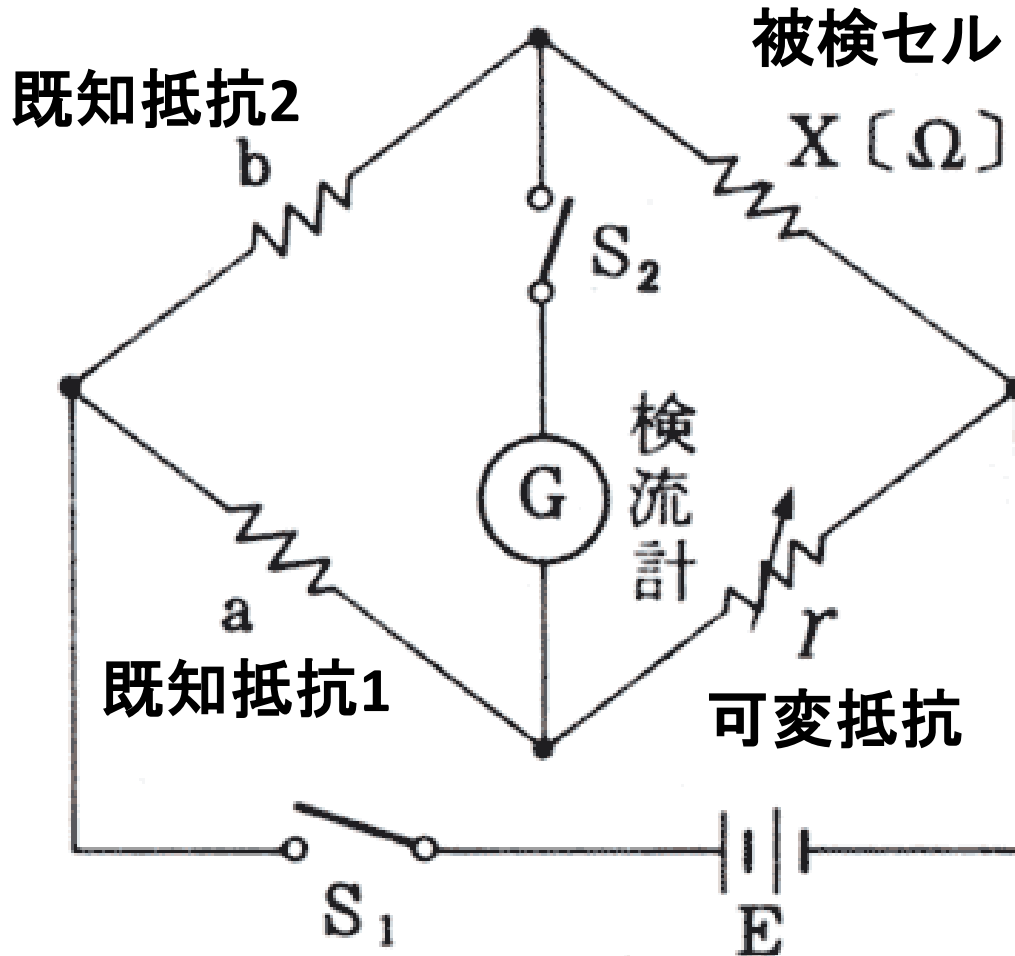
飽和カロメル電極の電極電位は、+0.244V(vs.水素標準電極、25°C)である。



図4 銀—塩化銀電極

電気伝導度の測定法？

- ・ホイートストーンブリッジ(直流)
あるいはコールラウシュブリッジ(交流)

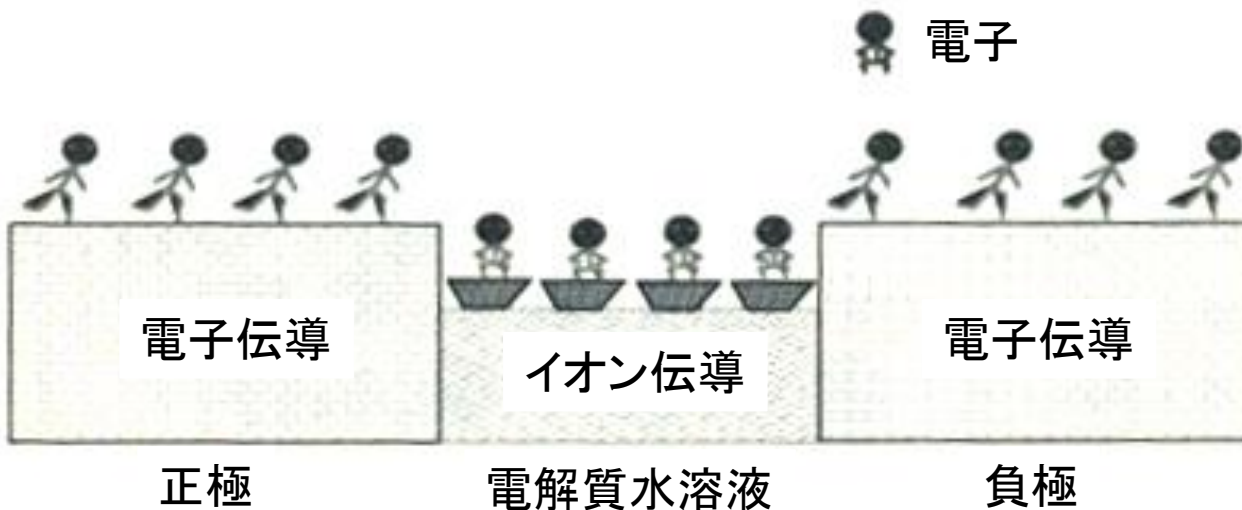


$$b/a = X/r$$



$$X = r \cdot b/a$$

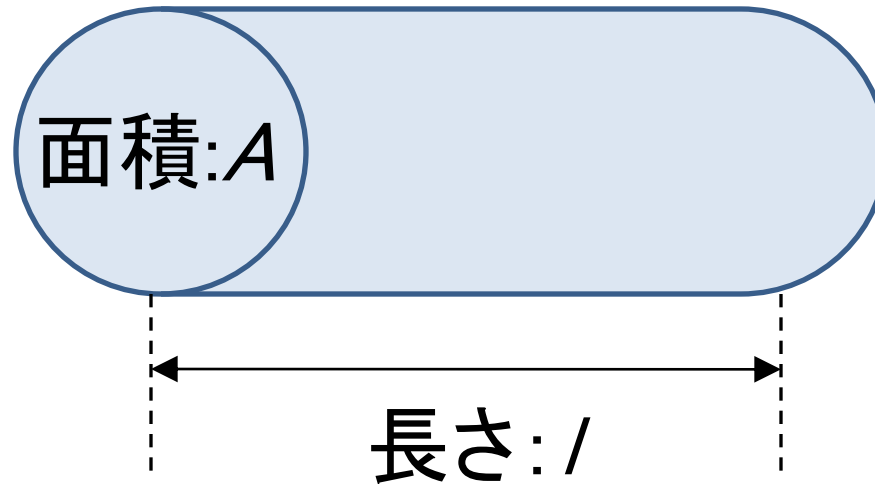
可変抵抗を変えて、検流計がゼロを示す点を見つける。



イオンを含む溶液

$$\text{抵抗 } R = \rho \times (l/A) \quad (2)$$

ρ : 抵抗率 (物質固有の値)



$$K : \text{伝導率 (物質固有の値)} = 1/\rho \quad (3)$$

$$K = l/(RA) = \text{容器定数}/R \quad (4)$$

K が既に分かっているKClの溶液を用いる。

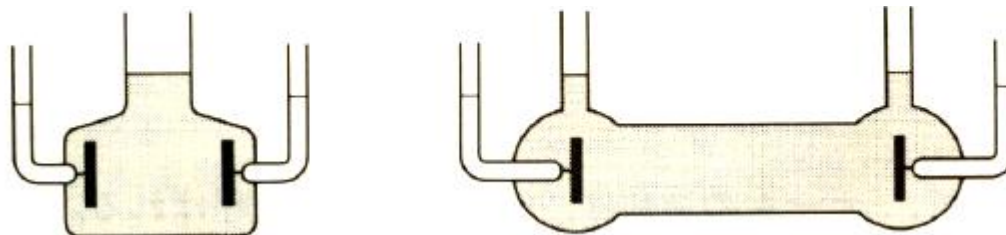
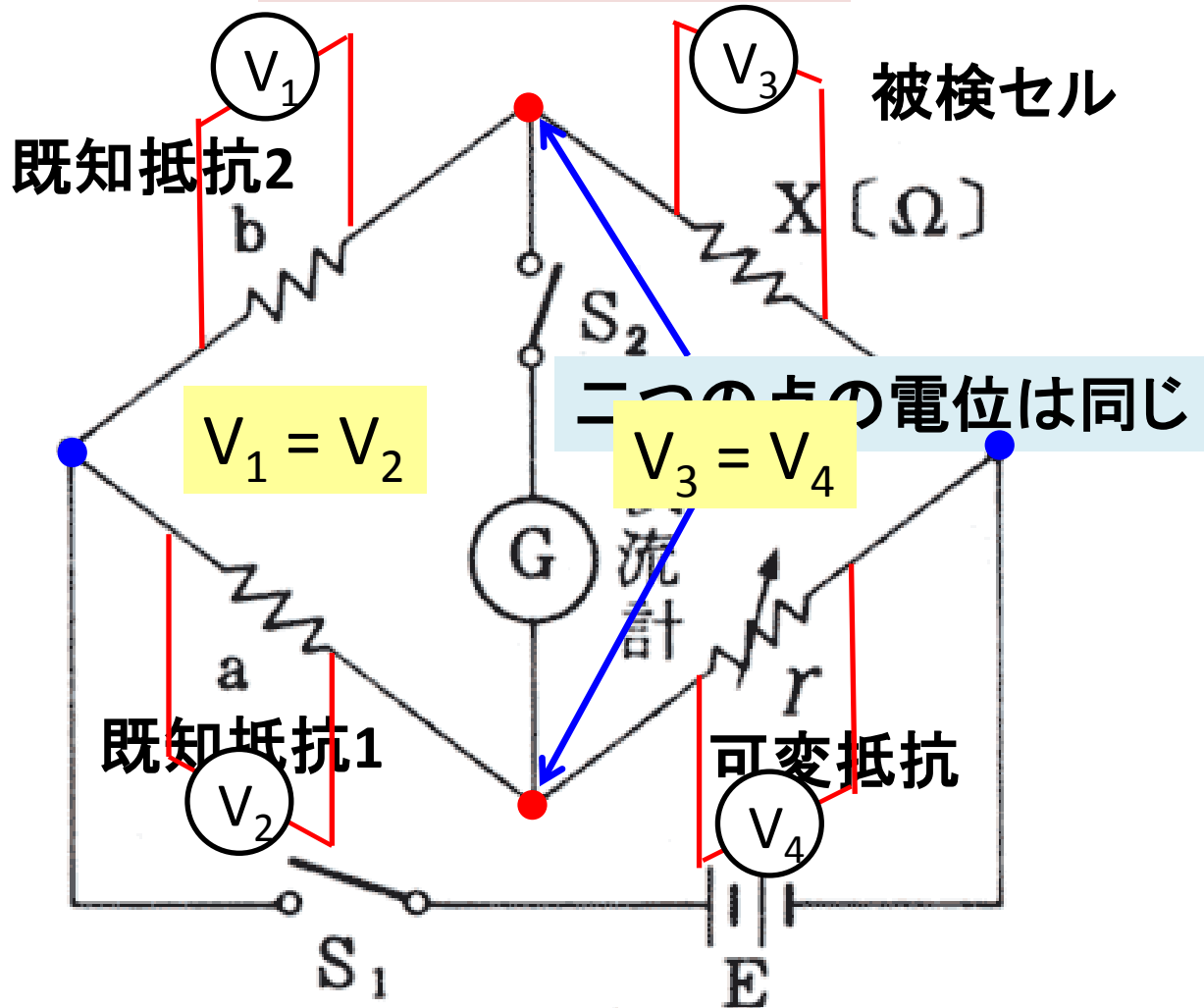


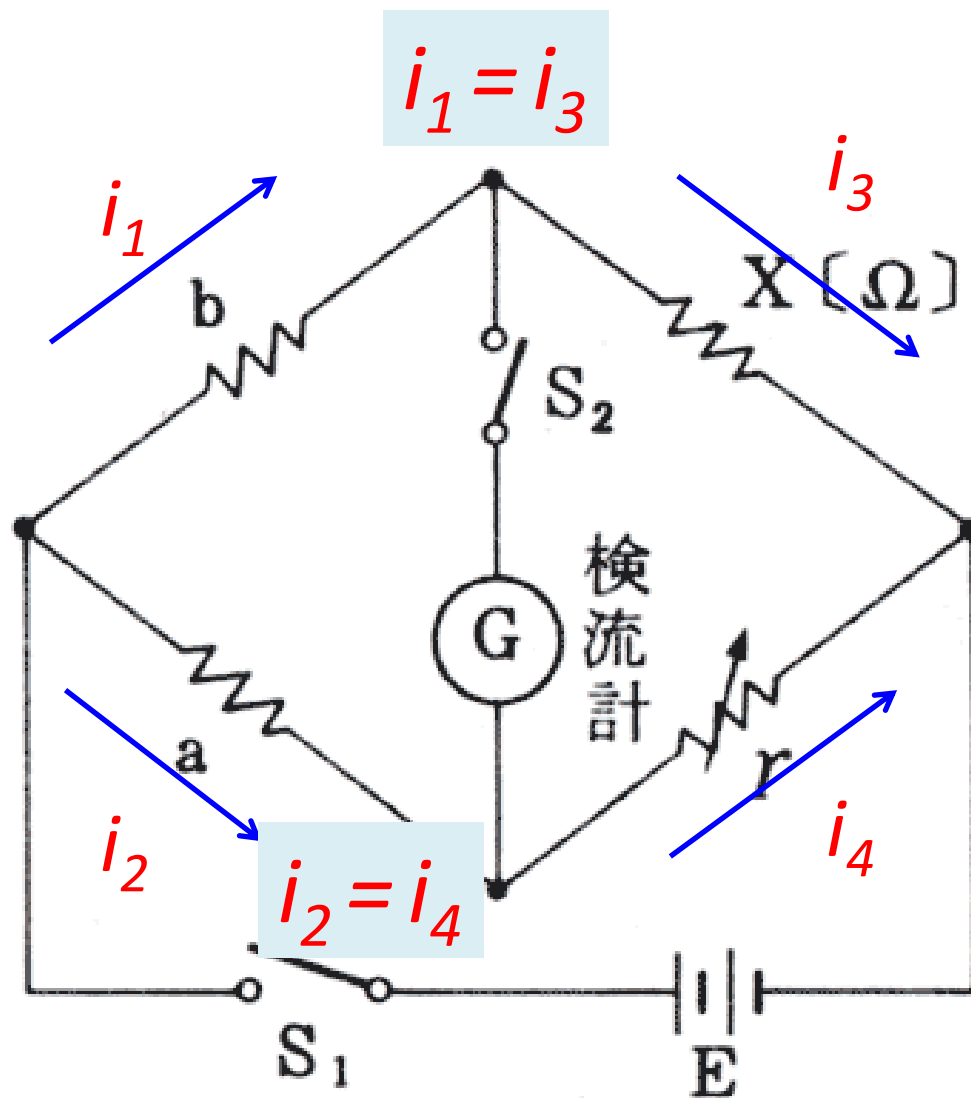
図 3・2 導電率測定セル

・コールラウシュブリッジ(交流)

$$b/a = X/r \quad ??$$



可変抵抗を変えて、検流計がゼロを示す点を見つける。

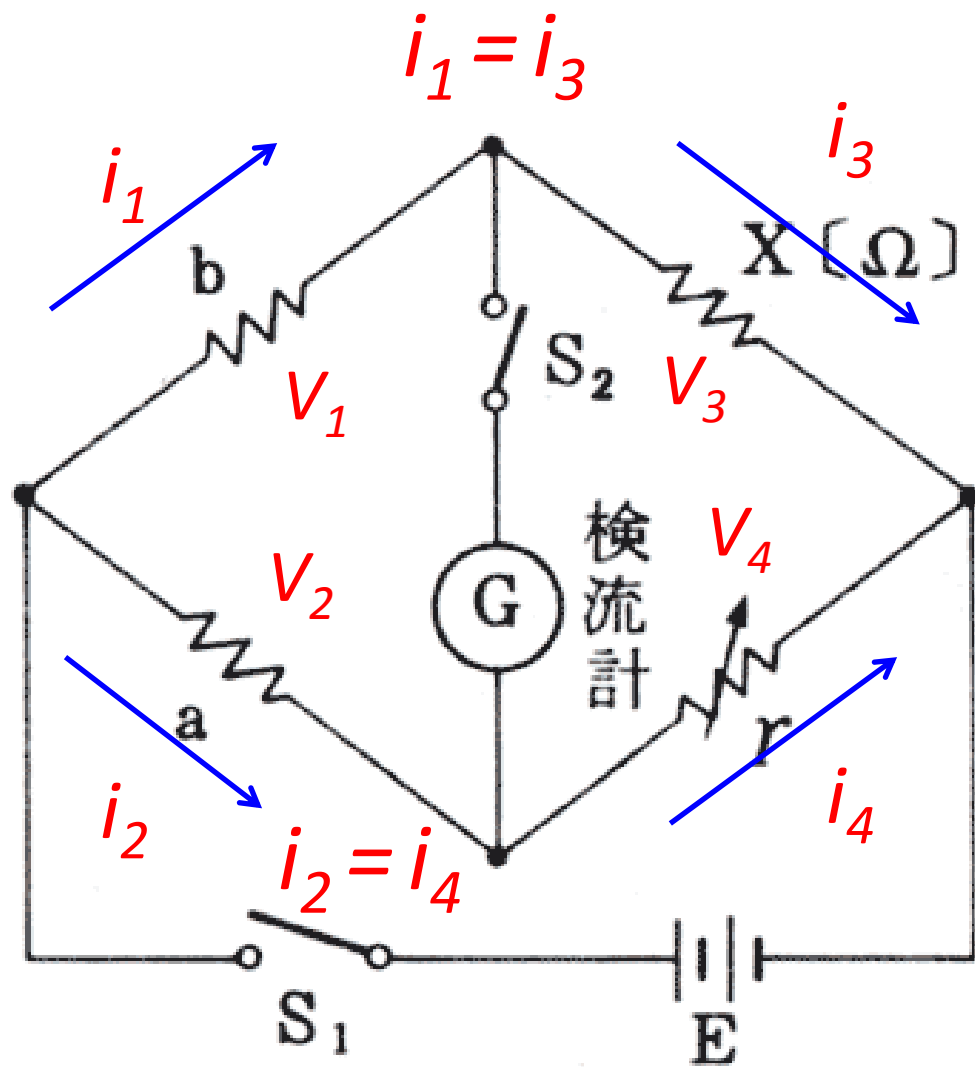


$$V_1 = i_1 \times b$$

$$V_2 = i_2 \times a$$

$$V_3 = i_3 \times X$$

$$V_4 = i_4 \times r$$



オームの法則 $V = I \cdot R$ をすべての抵抗について考えると

すべての関係式を整理すると,

$$V_1 = V_2$$

$$V_3 = V_4$$

$$i_1 = i_3$$

$$i_2 = i_4$$

$$V_1 = i_1 \times b$$

$$V_2 = i_2 \times a$$

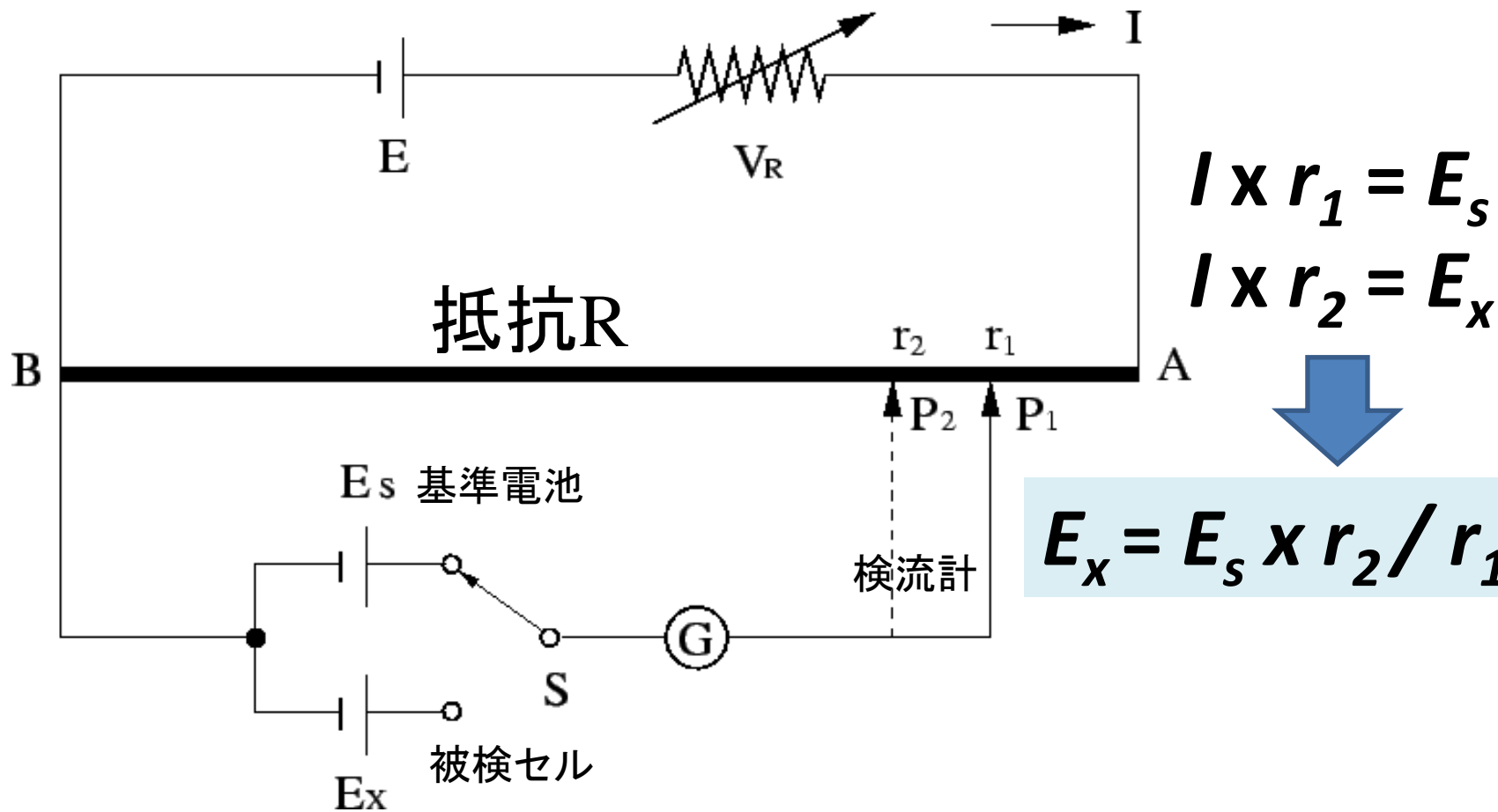
$$V_3 = i_3 \times X$$

$$V_4 = i_4 \times r$$



$$X = r \cdot b / a$$

電極電位の電位差(電圧)の測定法？



1. スイッチSを基準電池側に切り替え、検流計Gの電流がゼロになるようにP1の位置を変える。
2. 次にスイッチSを被検セル側に変え、電流値がゼロになる点を探す。

小テスト11

コールラウシュブリッジにおける被検セルの抵抗(X)を求めるための式が $X = r \cdot (b/a)$ であることを説明せよ。詳しい式の導出過程を書いて説明すること。

