

# 前回の演習問題の解説

## 小テスト4-2

アンモニアの溶液( $C_b$ )にその塩の塩化アンモニウム( $C_s$ )を加えた場合の水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ , 水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ を $K_b$ ,  $K_w$ ,  $C_b$ ,  $C_s$ などを用いて表しなさい?

ヒント

解離平衡



$$K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$$

加水分解平衡



$$K_h = [NH_3][H^+]/[NH_4^+]$$

$$K_b = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \text{ より}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$$

ここで $\text{NH}_4$ はほとんど完全に電離して $\text{NH}_4^+$ になっているので、 $[\text{NH}_4^+] = C_s$ とおける。

また、 $\text{NH}_3$ の解離はわずかであるので、

$[\text{NH}_3] = C_b$ と置くことができる。

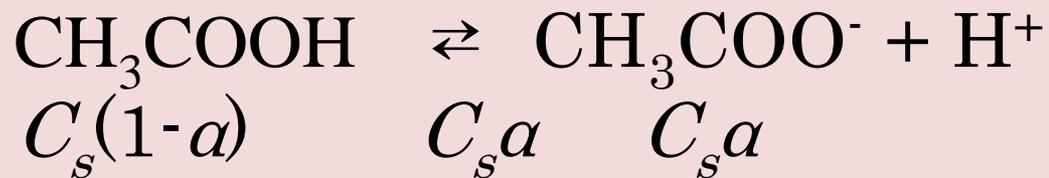
したがって、

$$[\text{OH}^-] = K_b C_b / C_s$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = K_w C_s / (K_b C_b)$$

# 演習 1, 問題 3

初期濃度が  $C_s$  (mol/L) の酢酸において, その電離度  $\alpha$  と解離平衡定数  $K$  の関係は次の式で表される。



$$K = C_s^2 \alpha^2 / (C_s (1-\alpha)) = C_s \alpha^2 / (1-\alpha)$$

電離度  $\alpha$  はモル伝導率  $\Lambda$  と極限モル伝導率  $\Lambda_0$  の比で表される。これらの関係から以下の式が導かれる。

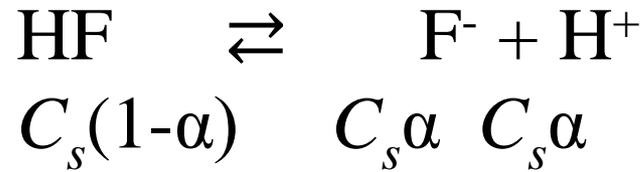
$$\begin{array}{l} \Lambda / \Lambda_0 = \alpha \\ K = C_s \Lambda^2 / (\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)) \end{array}$$

# 演習 1, 問題 3 続き

これらの関係を踏まえて, 以下の問題に答えよ。

25°Cの水溶液におけるフッ化水素(HF)の解離定数は $K = 6.76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ である。濃度0.05 mol/LのHF水溶液(25°C)について次の問いに答えよ。ただしすべての活量係数は1とし, 25°Cにおけるイオンの無限希釈における極限モル伝導度は,  $\text{H}^+$ の場合,  $349.8 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{F}^-$ の場合,  $55.4 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ とする。(1)この溶液におけるHFの解離度はいくらか。

この溶液中におけるHFの(2)モル伝導率 $\Lambda$ , およびこの溶液の(3)伝導率 $\kappa$ を求めよ。ただし, イオン間の相互作用の影響および溶媒の伝導率は無視できるものとする。伝導率の計算に用いるときの濃度は $\text{molcm}^{-3}$ の単位である。答えの単位を書くことを忘れずに。



$$K = C_s^2\alpha^2 / (C_s(1-\alpha)) = C_s\alpha^2 / (1-\alpha)$$

$$6.76 \times 10^{-4} = 0.05 \times \alpha^2 / (1-\alpha)$$

$$0.05\alpha^2 + 6.76 \times 10^{-4}\alpha - 6.76 \times 10^{-4} = 0$$

$$\alpha^2 + 0.0135\alpha - 0.0135 = 0$$

$$\alpha = 0.109$$

無限希釈溶液におけるHFのモル伝導率(極限モル伝導率)は以下のように書ける。

$$\Lambda_0 = \lambda_+ (\text{H}^+) + \lambda_- (\text{F}^-) = 349.8 + 55.4 = 405.2 \text{ (Scm}^2\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Lambda/\Lambda_0 = \alpha \quad \text{よ り}$$

$$\Lambda = \alpha \times \Lambda_0 = 405.2 \times 0.109 = 44.17 \text{ (Scm}^2\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\kappa = \Lambda c \quad \text{よ り}$$

$$\kappa = 44.17 \times 0.05 \times 10^{-3} \text{ (molcm}^{-3}\text{)} = 0.00223 \text{ Scm}^{-1}$$

# 基礎電気化学(10)

~pHの測定~



2010-11-29

# 起電力??

## ダニエル電池



(反応系)

(生成系)

## ネルンストの式

$$E_{\text{負極}} = E^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + (RT/nF) \ln [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Zn}]$$

標準酸化還元電位

還元体

酸化体

$$E_{\text{正極}} = E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} + (RT/nF) \ln [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}]$$

標準酸化還元電位

還元体

酸化体

# 濃淡電池の起電力??

$$E (\text{起電力}) = E_{\text{正極}} - E_{\text{負極}}$$

$$= E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} + (RT/nF) [\ln [\text{Cu}^{2+}]_{\text{正}} / [\text{Cu}]_{\text{正}} - \ln [\text{Cu}^{2+}]_{\text{負}} / [\text{Cu}]_{\text{負}}]$$

$$= \underbrace{E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}}}_{\text{標準起電力}} + \underbrace{(RT/nF) [\ln ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{正}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{負}})]}_{\text{濃度項}}$$

標準起電力

濃度項

$$RT/F \ln a = 8.314 \times 298 / 96485 \times 2.303 \log a = 0.0591 \log a$$



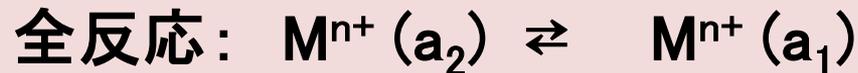
濃度が10倍になると起電力は約60 mV変化する。

## (1) 電解質濃淡電池



負極:  $M \rightleftharpoons M^{n+}(a_1) + ne^-$        $E_1 = E^0 + RT/(nF) \ln a_1$

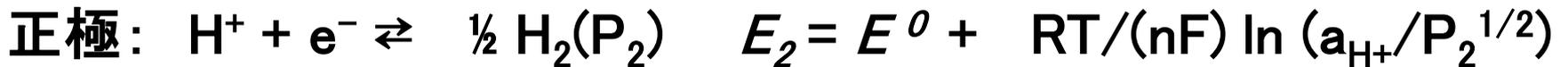
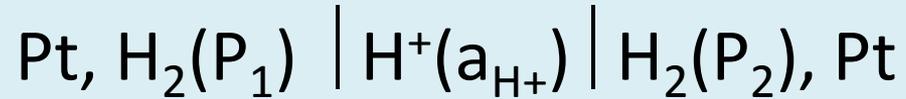
正極:  $M^{n+}(a_2) + ne^- \rightleftharpoons M$        $E_2 = E^0 + RT/(nF) \ln a_2$



起電力  $E = E_2 - E_1 = RT/(nF) \ln (a_2/a_1)$

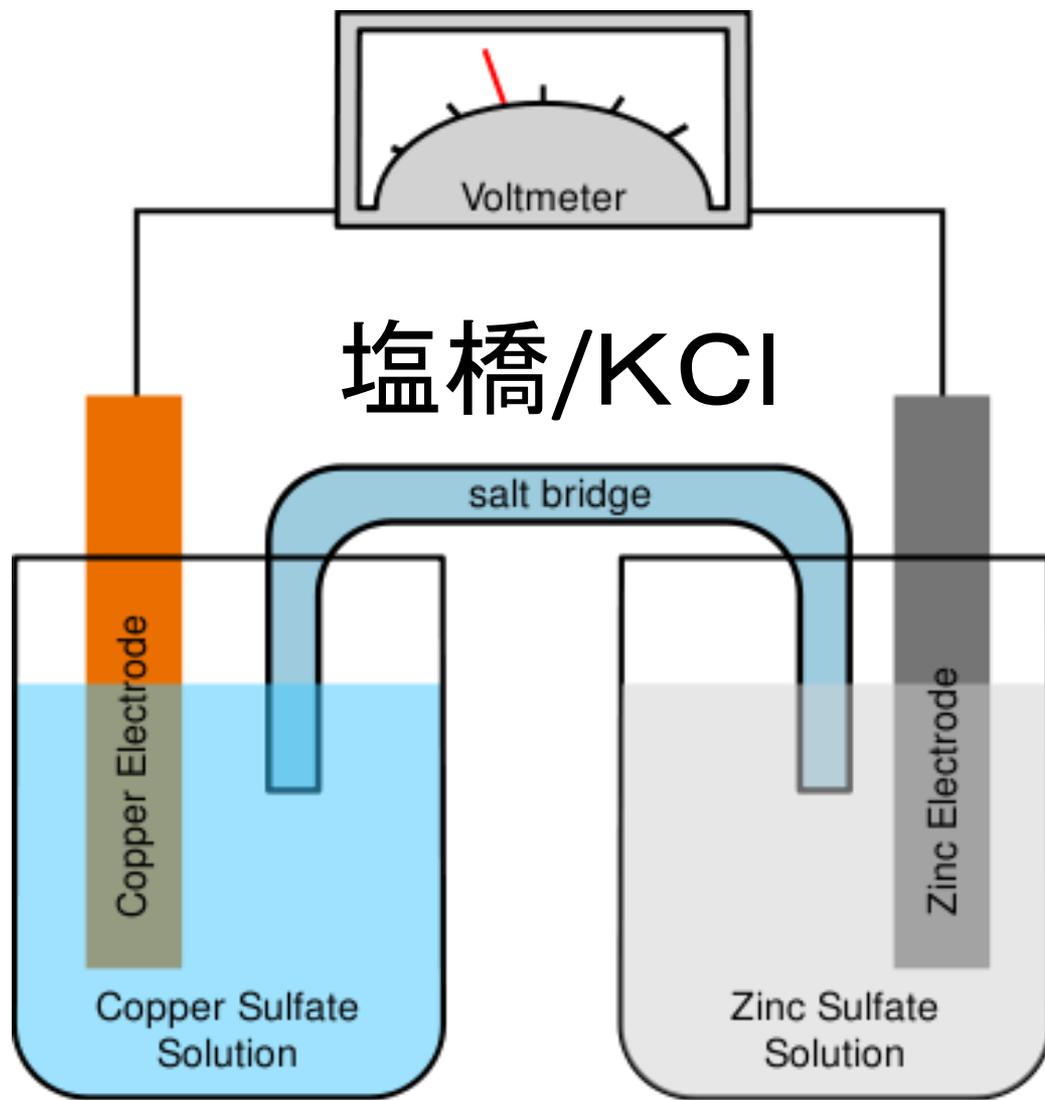
もし  $a_2 > a_1$  なら, 起電力が得られ電池が出来る。

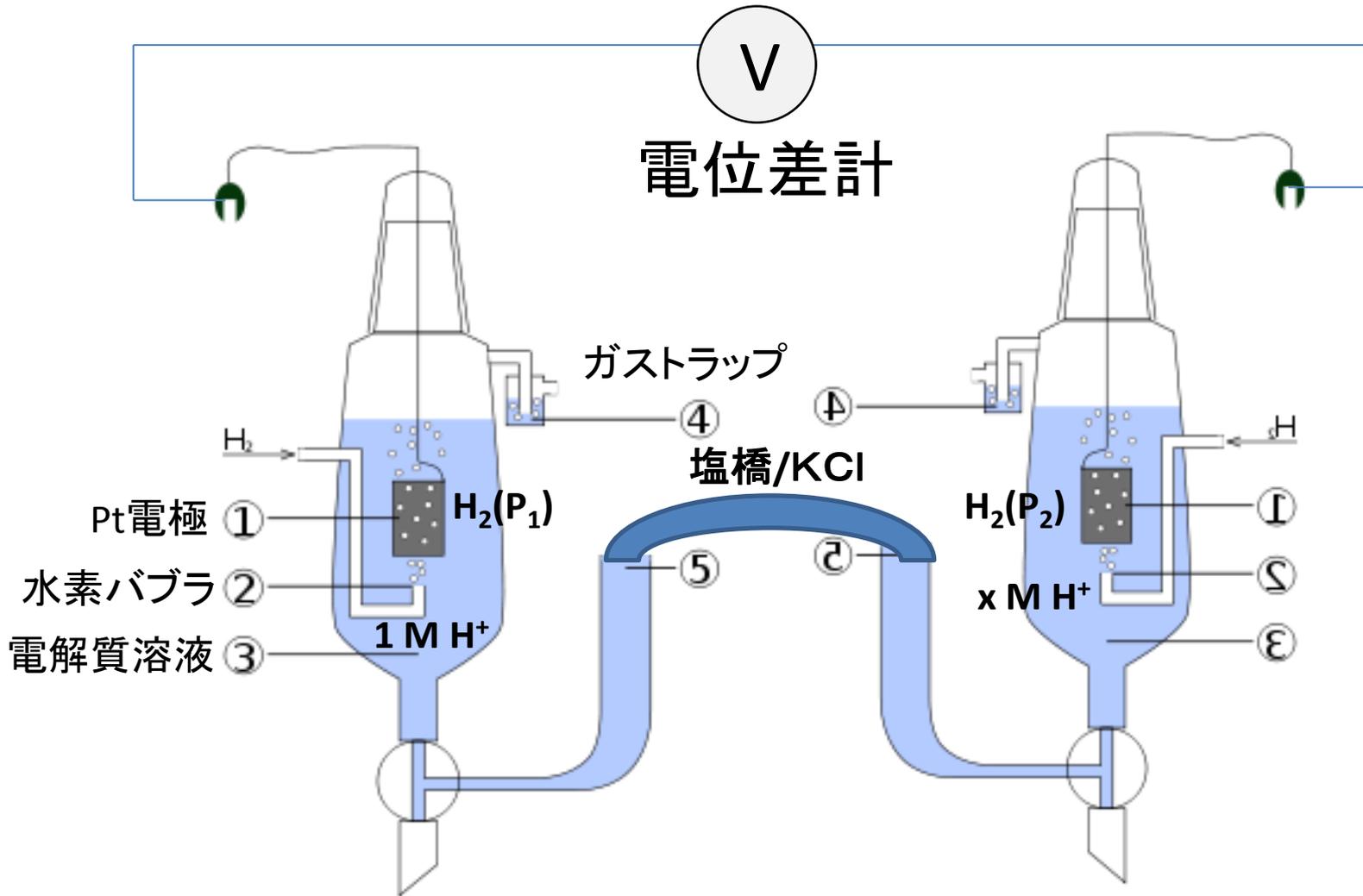
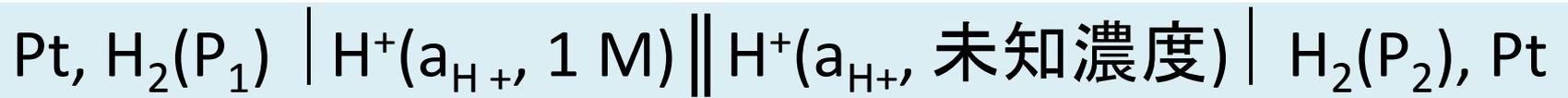
## (2) 電極濃淡電池 (気体電極)



$$\text{起電力 } E = E_2 - E_1 = \text{RT}/(n\text{F}) \ln (P_2^{1/2}/P_1^{1/2})$$

もし  $P_2 > P_1$  なら, 起電力が得られ電池が出来る。





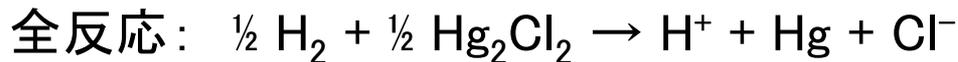
水素電極の構造

# pHの測定

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$



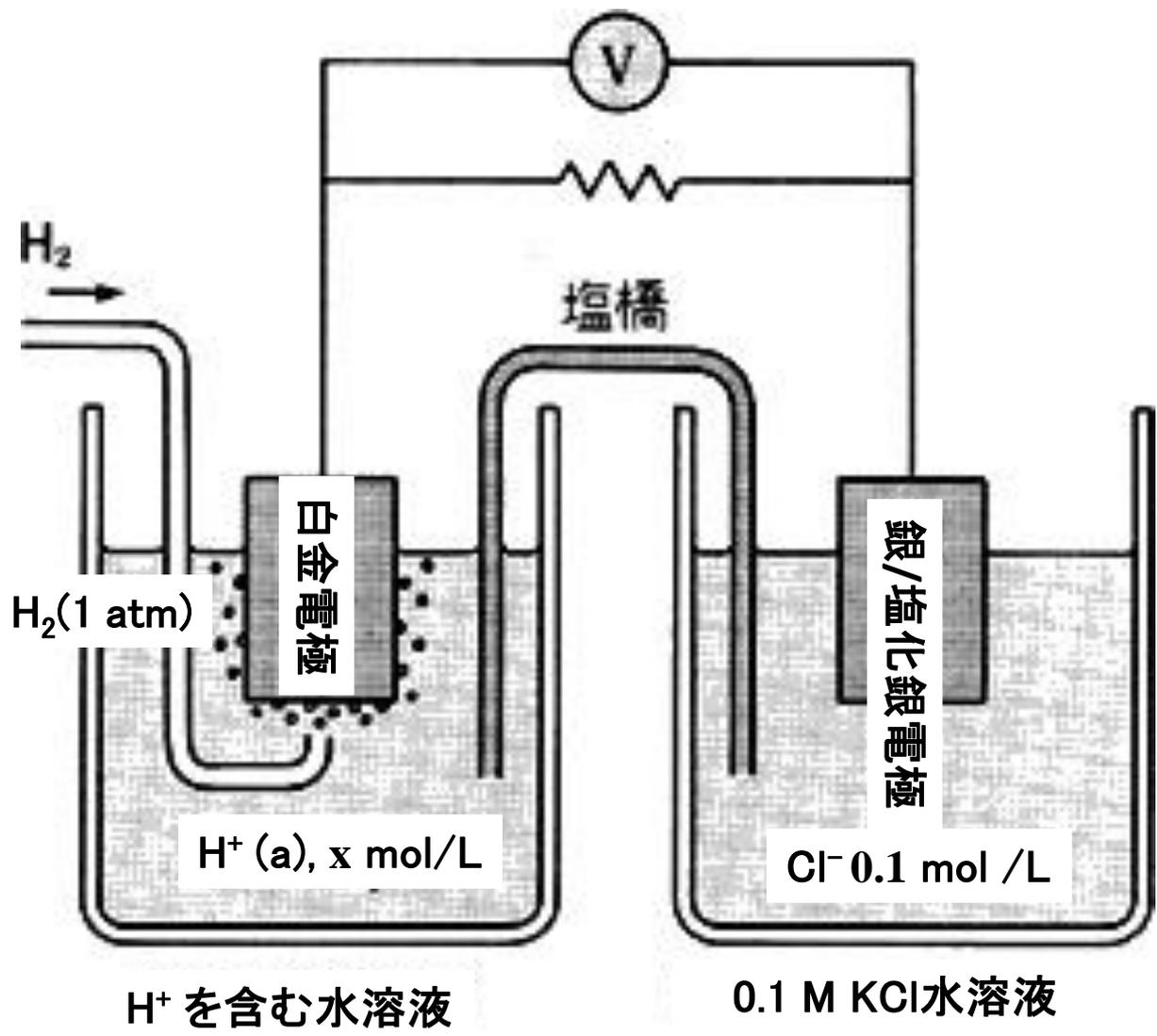
カロメル基準電極



$$\text{起電力 } E = E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^+} - E^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+} - \frac{RT}{nF} \ln (a_{\text{H}^+} \times a_{\text{Cl}^-} / P_{\text{H}_2}^{1/2})$$

$$= 0.3358 - 0.0591 \log(a_{\text{H}^+}) \quad \text{この場合, 水素ガスを使う必要があるなど実用上に問題がある。}$$

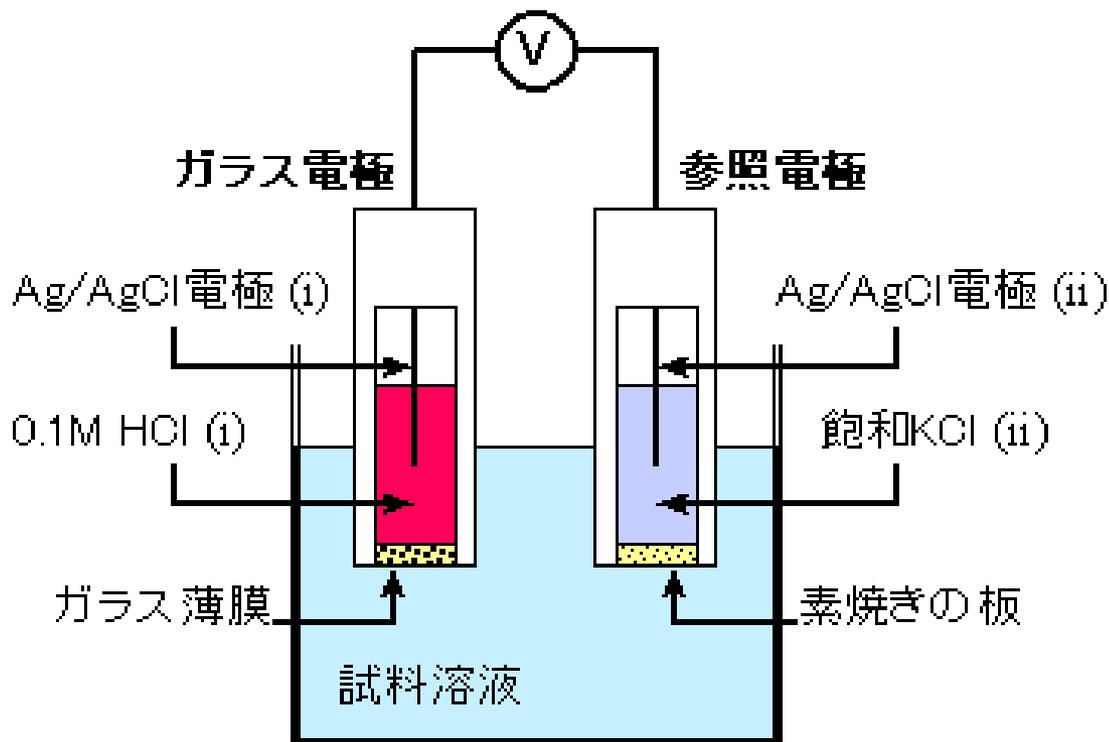
$$\text{つまり, } \text{pH} = (E - 0.3558) / 0.0591$$

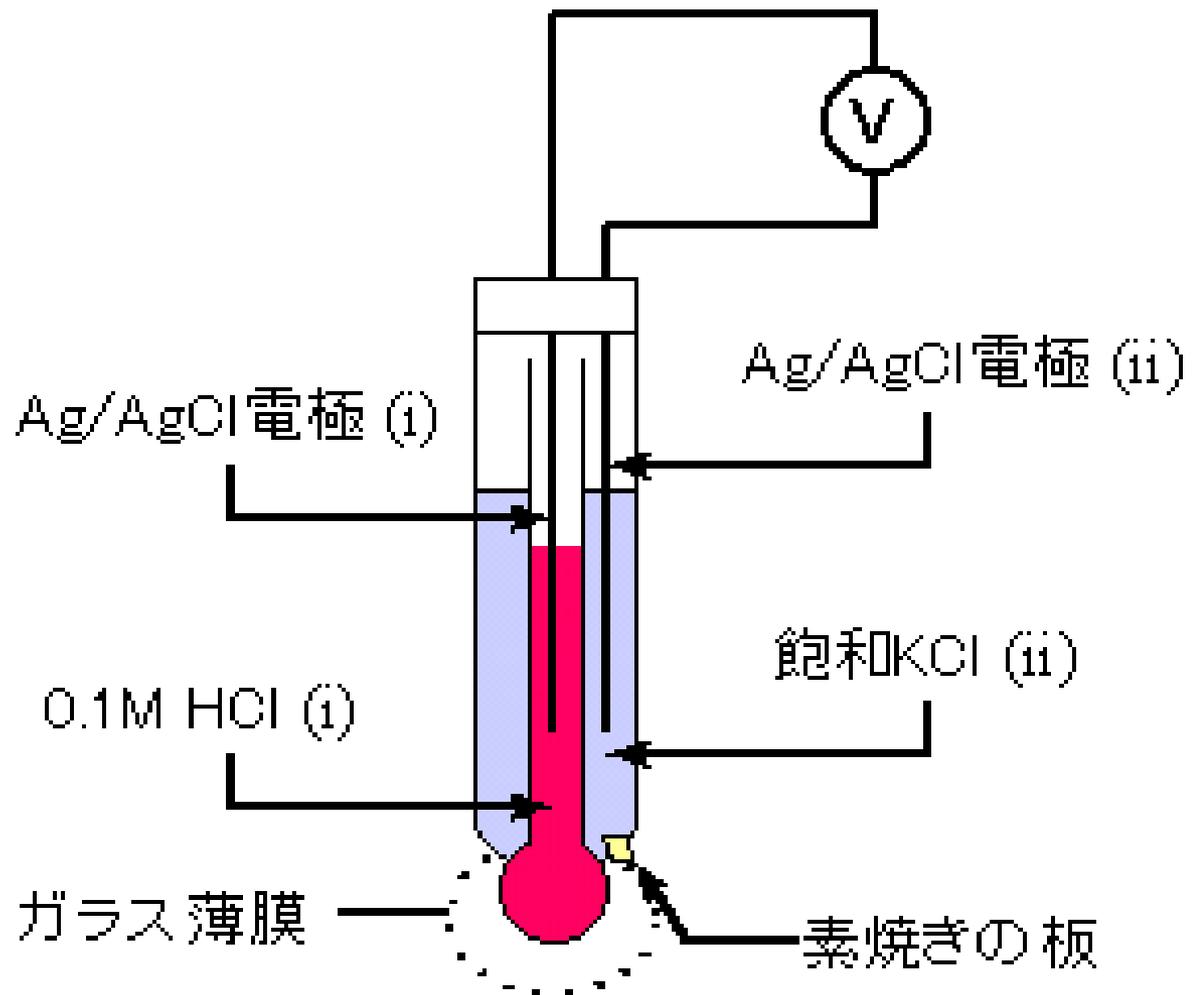


# ・ガラス電極 pHメーター

Ag | AgCl(s), 0.1 M KCl | ガラス膜 | 試験溶液 | 0.1 M KCl溶液, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg

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





ガラス電極

# ・ガラス電極 pHメーター

Ag | AgCl(s), 0.1 M HCl | ガラス膜 | 溶液 | KCl溶液, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg

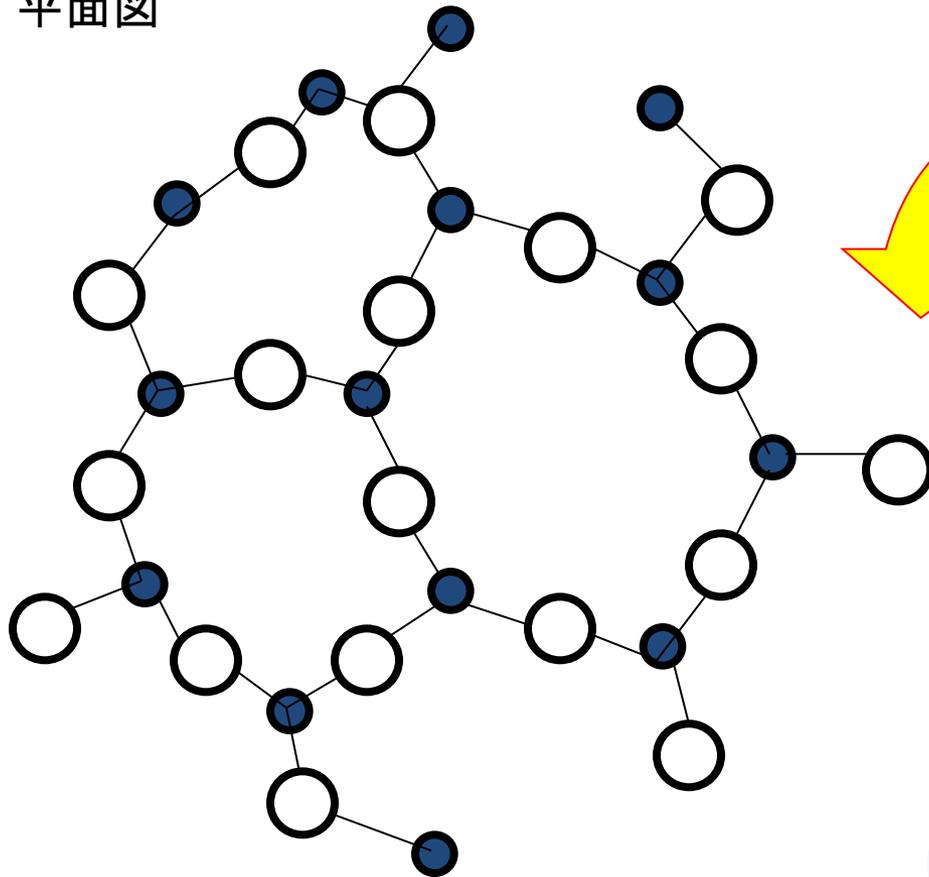
$$E = E_0 + RT/(nF) \log [Ag^+][Cl^-] \quad E = E_0 + RT/(nF) \log [Hg^{2+}][Cl^-]^2$$

**VS.**

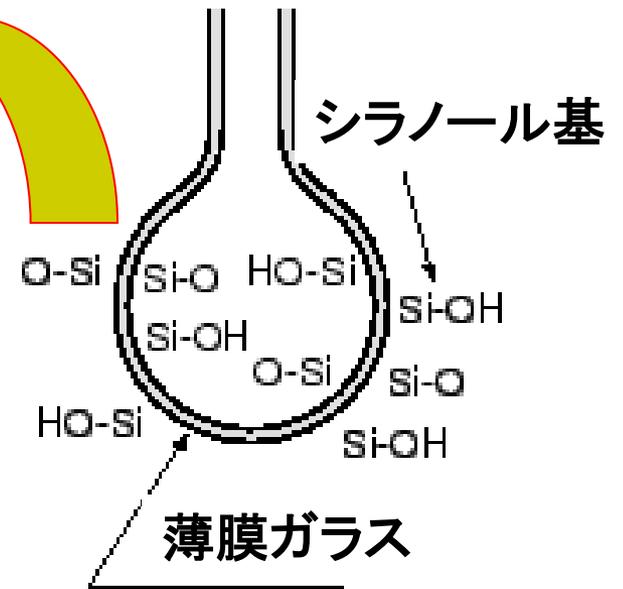
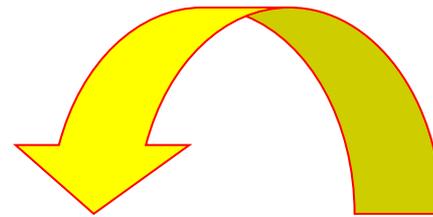
Ag | AgCl(s), 0.1 M HCl || KCl溶液, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg

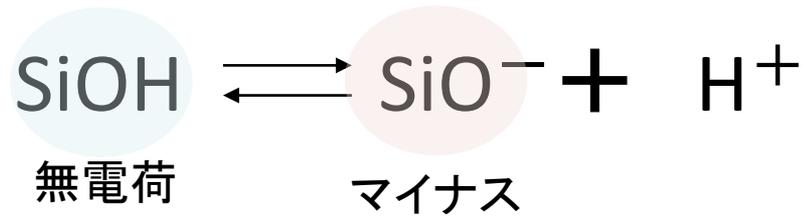
# ガラス膜表面の構造

平面図

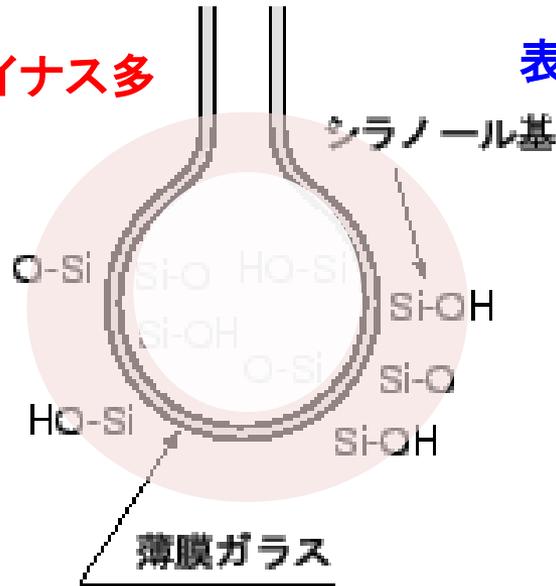


● ケイ素 ○ 酸素

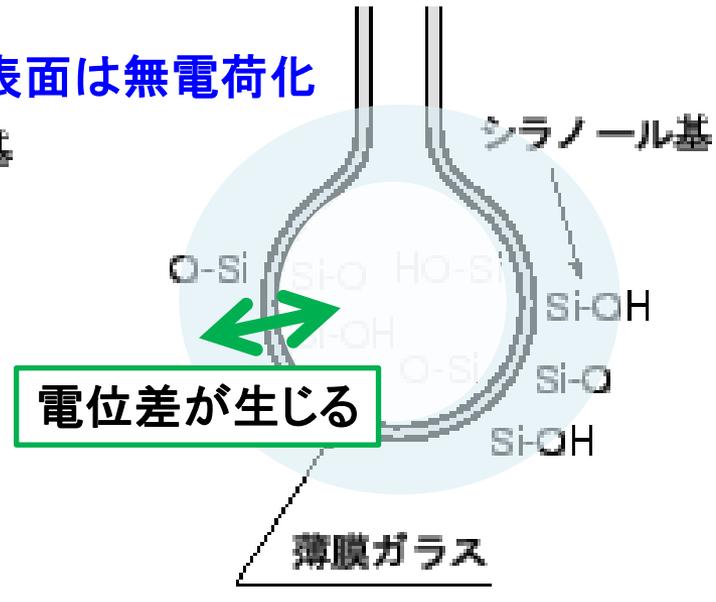




表面はマイナス多



表面は無電荷化

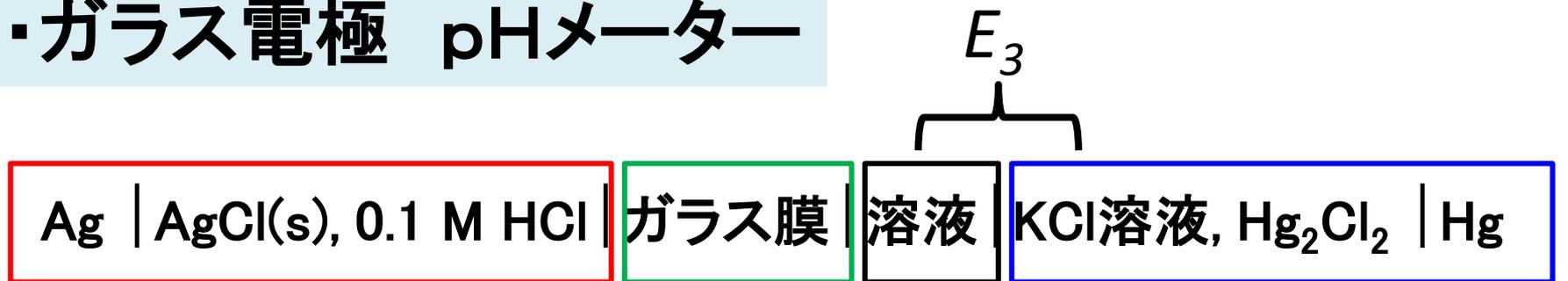


ガラス電極



$\text{H}^+$

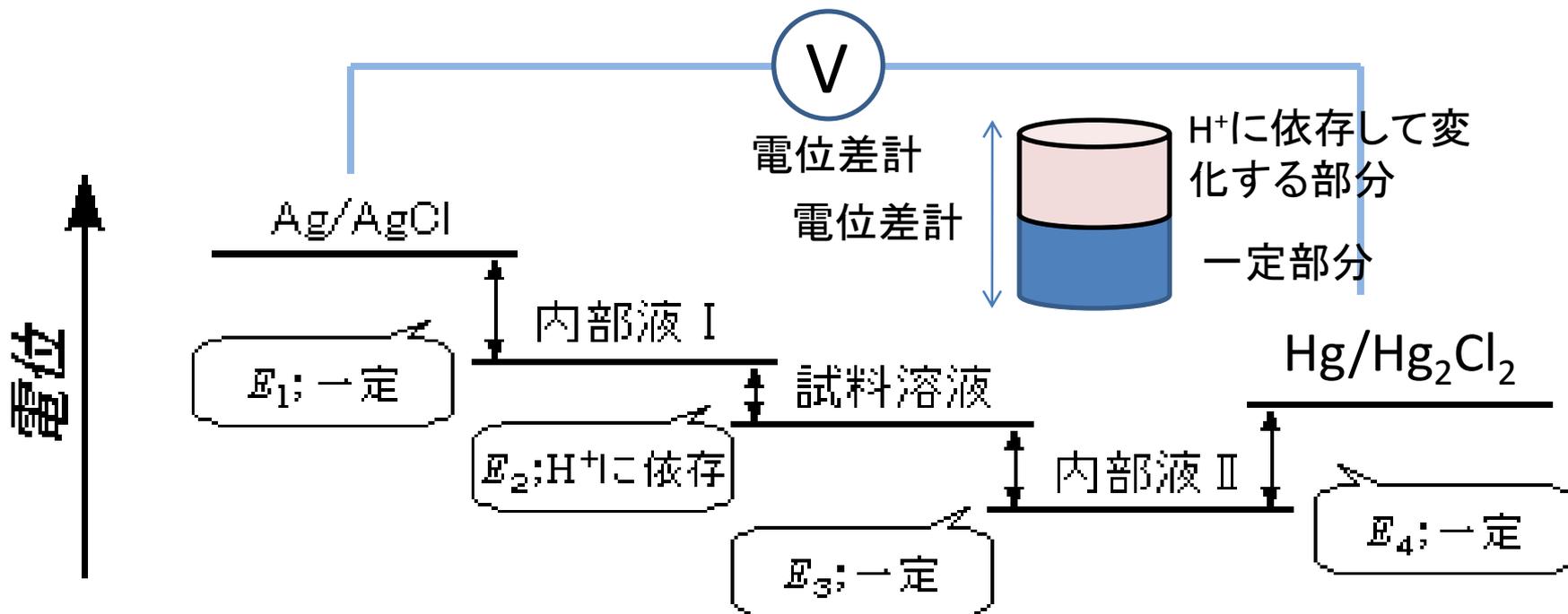
# ・ガラス電極 pHメーター

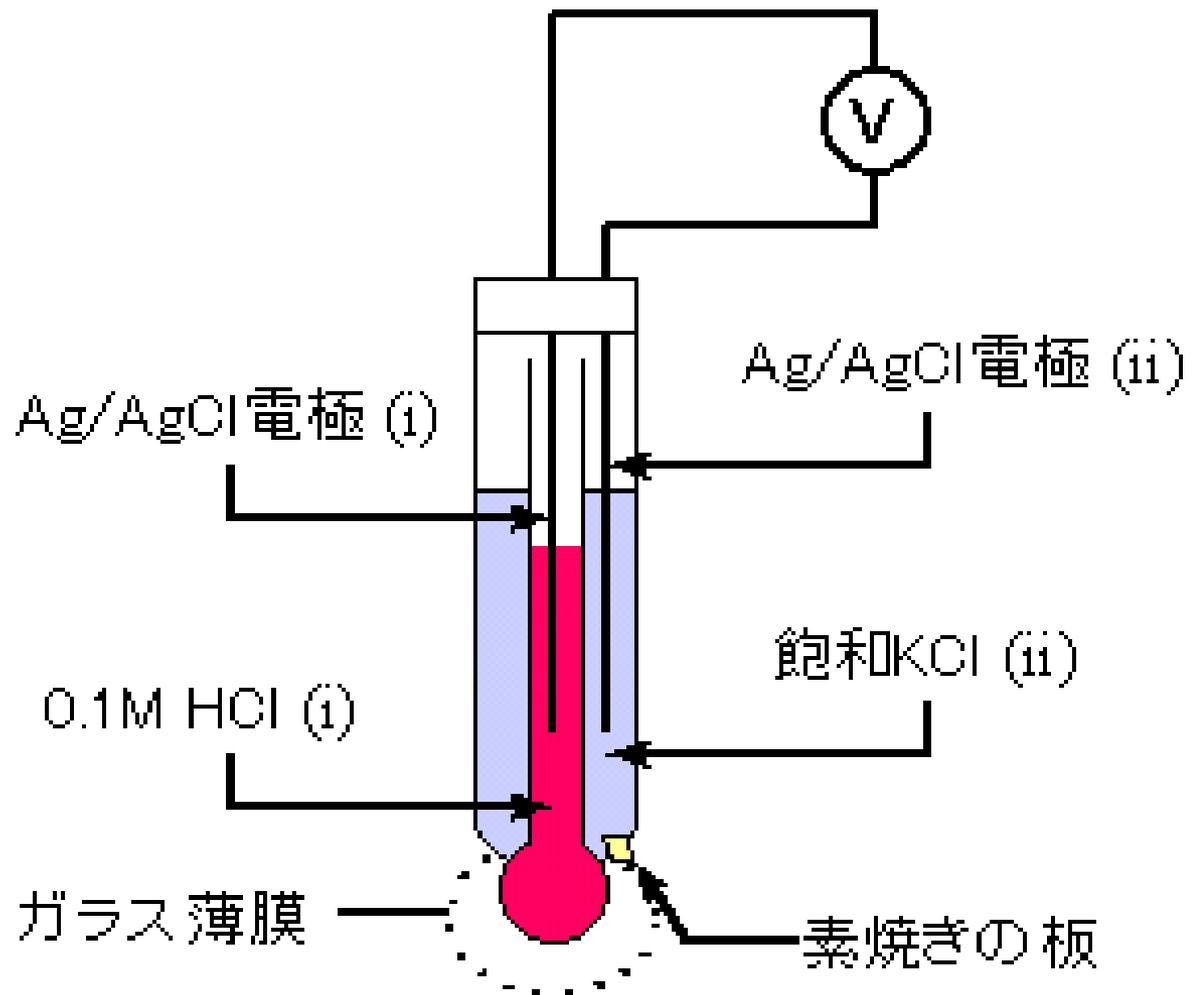


$$E_1 = E_0 + RT/(nF) \log [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$E_2$

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



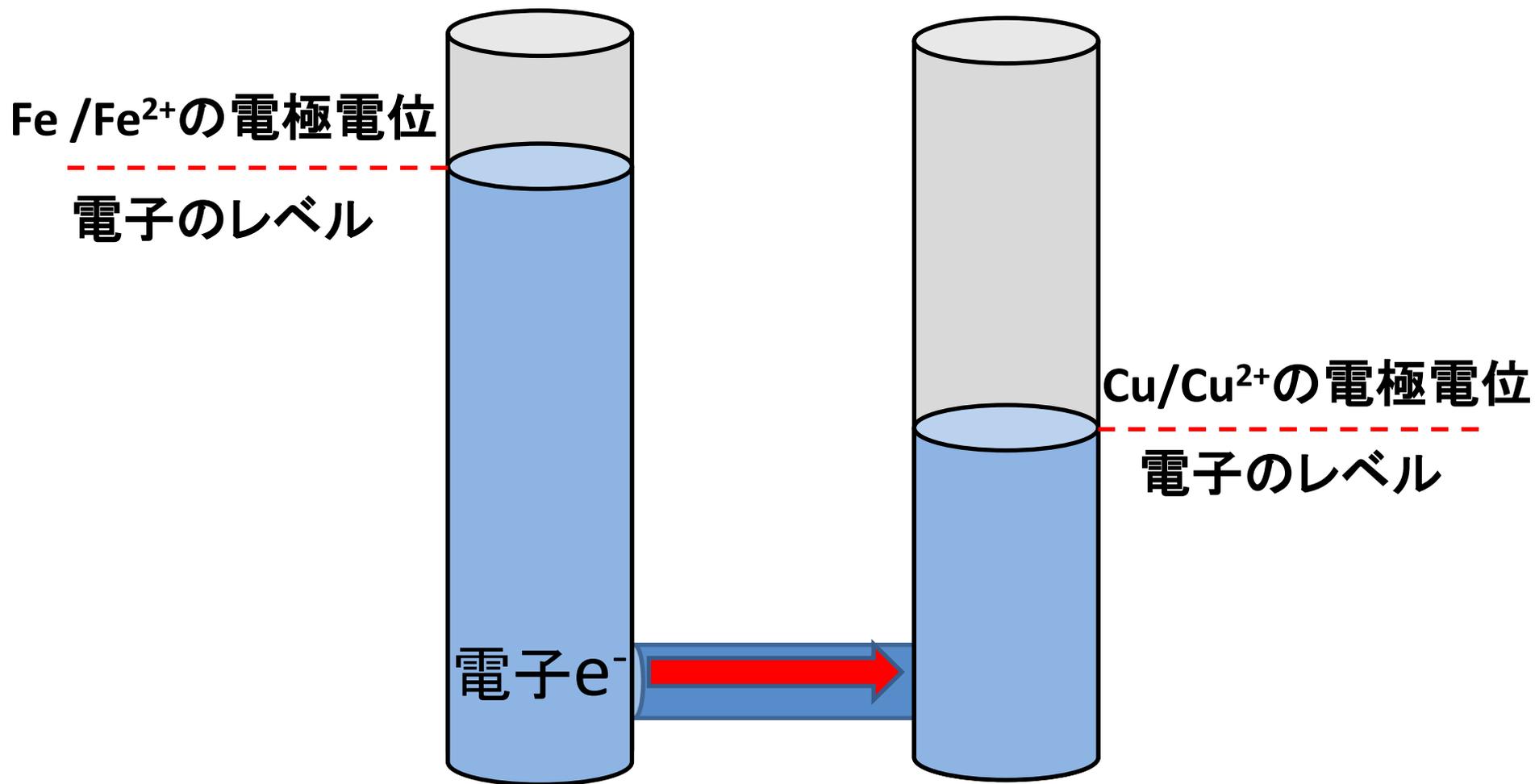


ガラス電極

電位とは電子がどれだけいるかを表している。



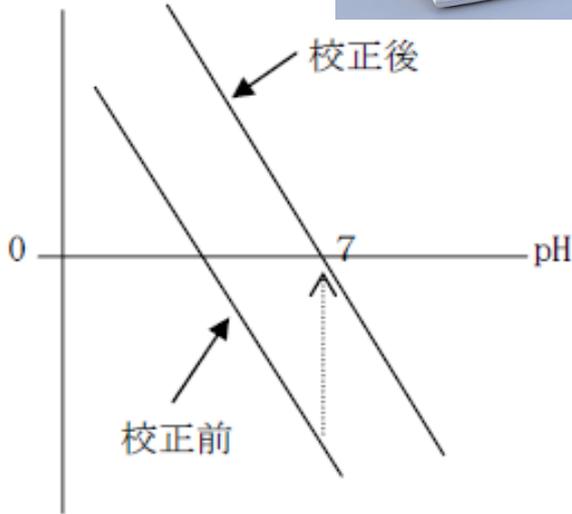
電子のレベルを水位として考える。



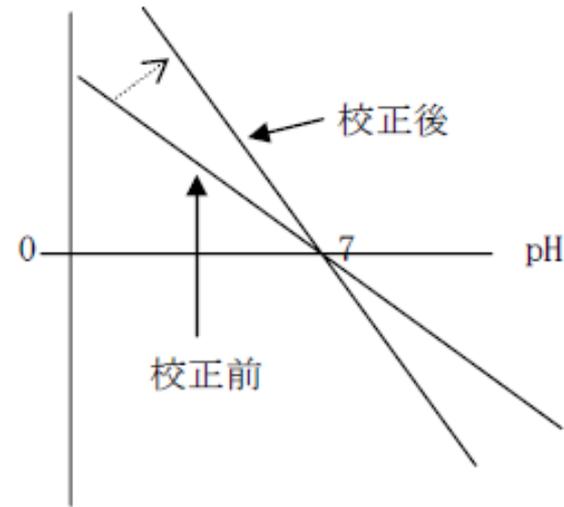
# 校正

## 2点校正の必要性

### ゼロ校正



### スパン (スロープ) 校正



ゼロ点校正によって電極スロープはそのまま出力を平行移動させ、pH 7に合わせる。

次にスロープ校正を行う。  
このために使用する標準液は測定範囲に近いpH値を持つものを選ぶ。アルカリ側を測定する場合pH 9の標準液を、酸性側を測定する場合はpH 4の標準液を使用。



## 小テスト10

pHガラスメーターの作動原理，標準溶液での補正について説明せよ。説明文の中にネルンストの式，ガラス膜，起電力の言葉を用いること。