

実験 4 電気化学測定を用いた分析法

本実験課題は、電気化学測定を用いた分析法に関する二つの実験テーマ（4 A・4 B）が用意されている。よって、2週にわたって4 A・4 Bの実験を行う。各週の課題は、次の通りである、

実験 4 A : 起電力・電位差測定

実験 4 B : 電解質の電気伝導率測定

上記のそれぞれについて、解説と実験、および課題が設けられている。各週（各実験）それぞれについて、実験終了後の当日課題の解答と口頭試問を行うこと。

レポートについては、2週分（4 A・4 B）をまとめて1通のレポートとして提出すること。

以下、本実験に必要な基礎知識です。

絶対に必要な知識：電気関係の単位とその定義

【物理でよく使われる、 N （ニュートン）、 J （ジュール）、 W （ワット）など、代表的な単位の意味がわからない場合は、物理や力学の教科書等をよく予習しておくように。】

A【アンペア】:

電流の単位（SI 単位系の基本単位の一つ）である。

無視できる面積の円形断面を持つ2本の無限に長い直線上導体を真空中に1 m の間隔で平行に置いたとする。各導体に等しい強さの電流を流したとき、導体の長さ1 m ごとに $2 \times 10^{-7} \text{ N}$ の力が働く場合の電流の大きさを1 Aと定義する。

C【クーロン】: $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$

電気量（電荷）の単位1アンペアの電流が1秒間流れた場合に流れる電気量。

荷電粒子間にはたらく引力／斥力はそれぞれの荷電粒子の電荷に比例し、荷電粒子間の距離の2乗に反比例する。

V【ボルト】: $1 \text{ V} = 1 \text{ W/A}$

電位、電圧、起電力の単位1 Aの電流が流れる導体の2点間で費やされる仕事率が1 Wであるとき、これら2点間に存在する電圧を1 Vと定義する。

※1 V（ボルト）の電位差の間を1 Cの電気量が移動すると、1 J（ジュール）のエネルギーを放出（もしくは吸収）する、と考えてもよい。 $1 \text{ C} \cdot \text{V} = 1 \text{ J}$

自然対数と常用対数

本テキストでは、自然対数（ e を底とした対数）を「 $\ln$ 」、常用対数（10 を底とした対数）を「 $\log$ 」として示す。これは物理や化学の分野では広く用いられている表記方法である。

$$e \text{ は「自然対数の底」(別名「ネイピア数」)} \quad e = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x = 2.718...$$

従って、 $\ln x = \log_e x$ 、 $\log x = \log_{10} x$ を意味する。

また、 $\ln x (= \log_e x) = B$ であれば、 $x = e^B$ となる。

知っておきたい対数の基本式 (A, B, C はいずれも実数)

$$\log_A x = B \text{ のとき、} x = A^B$$

$$\log_A 1 = 0 \qquad \log_A A = 1 \qquad \log_A \frac{1}{A} = -1$$

$$\log_A B^C = C \log_A B$$

$$\log_A B + \log_A C = \log_A (B \times C) \qquad \log_A B - \log_A C = \log_A \left(\frac{B}{C}\right)$$

$$\log_A B = \frac{\log_C B}{\log_C A} \qquad \log_A B = \frac{1}{\log_B A}$$

$$(\log_A B)(\log_B A) = 1$$

上記の基本式を用いると、次の式が解ける。これを実験4では用いる。

$$\ln a = 2.303 \times \log a$$

《なぜならば...》 $\ln x = \log_e x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e}$ が成立するので、

これに $\log_{10} e = \log_{10} (2.71828) = 0.4343$ を代入。

$$\therefore \ln x = \frac{\log_{10} x}{0.4343} = 2.303 \log_{10} x \text{ となり、上記の式が成立する。}$$

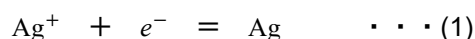
実験 4 A 起電力・電位差測定

[実験の概要]

電池の起電力と溶液濃度との関係を理解するとともに、沈殿反応時の起電力から、溶解度積を求める。

【解説 1：電極電位と濃淡電池】

銀イオン(Ag^+)を含む溶液中に銀電極を浸したときの電極反応は、(1)式で示される。



溶液中の銀イオン濃度が高いと、(1)式の平衡反応は右向きに偏り、 Ag^+ イオンは電極から電子を受け取って Ag 金属として析出しようとする。その結果、電極は相対的に電子（負電荷）が不足状態となって正に帯電するであろう。反対に溶液の Ag^+ 濃度 (C_{Ag^+}) が低ければ(1)式の平衡反応は左向きに偏り、電極の Ag が電子を電極に残してイオン化して溶液中に溶け出そうとするであろう。

この場合、電極は相対的に電子が過剰状態となって負に帯電する。いずれの場合も反応がある程度進むと静電引力によって逆方向の反応が促進されるので、電極の電位は平衡点に達する。この平衡時の電位は溶液中の Ag^+ 濃度 (C_{Ag^+}) に依存することになる。

(1)式に対応する電極電位 E は Nernst(ネルンスト)式によると、標準水素電極の電位に対して(2)式で示される。

$$E = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad \cdots (2)$$

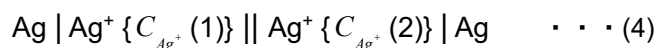
ここで、 E_{Ag}^0 は Ag/Ag^+ の標準電極電位、 a_{Ag^+} は銀イオンの活量、 R は気体定数 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、 T は絶対温度 (K)、 F はファラデー定数 ($F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、陽子 1 mol の電荷を示す定数) である。

十分に希薄な溶液では近似的に活量 a_{Ag^+} を濃度 C_{Ag^+} (正しくは mol/L で表したときの数値) に置き換えることができる [$a_{\text{Ag}^+} \doteq C_{\text{Ag}^+}$]。従って、希薄溶液で(2)式は(3)式で置き換えられる。

$$E = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{2.303 \cdot RT}{F} \log C_{\text{Ag}^+} \quad \cdots (3)$$

($\because \ln a = 2.303 \log a$ より。前のページ参照)

この実験では、二本の銀電極を、後述の図 4A-2 のようにそれぞれ銀イオン濃度の異なる溶液に浸し、(4)式の電池図で示される濃淡電池を構築した場合を考える。



このときの起電力（平衡時の電位差） ΔE と銀イオン濃度 C_{Ag^+} には(5)式の関係が成立する。□□

$$\Delta E = \frac{2.303 \cdot RT}{F} \log \frac{C_{Ag^+}(2)}{C_{Ag^+}(1)} = \frac{2.303 \cdot RT}{F} (\log C_{Ag^+}(2) - \log C_{Ag^+}(1)) \quad \cdots (5)$$

従って、 $C_{Ag^+}(1)$ を固定して $C_{Ag^+}(2)$ を変化させた場合、濃度が一桁変わると ΔE は $\frac{2.303 \cdot RT}{F}$ だけ変化する。本実験ではこの値を測定し、理論値と実測値を比較する。

【解説 2：電位差滴定と溶解度積の決定】

(4)式の電池図、すなわち図 4A-2 の濃淡電池のセル(2)にハロゲン化物イオン X^- を徐々に添加していくと、次の(6)式の反応によって Ag^+ は難溶性の銀塩 AgX となって析出し、 Ag 電極との反応を起こさなくなる。



当量点付近では溶存している Ag^+ が急激に減少し、 $C_{Ag^+}(2)$ も大きく変化する。そのため X^- の滴下量を横軸、起電力を縦軸にしてグラフをプロットすると、後に示す図 4A-1 のような滴定曲線が得られ、当量点付近に電位差ジャンプのあることがわかる。本実験では後述の交点法によって当量点(M)を求め、濃度未知の KCl 水溶液の濃度を算出する。

さらにこの滴定での起電力の変化から、溶解度積 K_{sp} (Solubility Product) を求めることが出来る。

セル(2)にハロゲン化物イオン X^- を添加したのち平衡状態に達すると、先の(6)式が成立し、溶解度積 K_{sp} は(7)式で示される。

$$K_{sp} = C_{Ag^+}(2) \times C_{X^-}(2) \quad \cdots (7)$$

(5)式と(7)式から $C_{Ag^+}(2)$ を消去して整理すると、(8)式が得られる。

$$\log K_{sp} = \frac{F \cdot \Delta E}{2.303 \cdot RT} + \log C_{Ag^+}(1) + \log C_{X^-}(2) \quad \cdots (8)$$

この式より、起電力 ΔE 、セル(1)の銀イオン濃度 $C_{Ag^+}(1)$ 、セル(2)のハロゲン化物イオン濃度 $C_{X^-}(2)$ が分かれば溶解度積 K_{sp} を求めることが出来る。 $C_{X^-}(2)$ は Ag^+ と反応しなかったハロゲン化物イオンの濃度であり、滴定中は溶液全量が増加し続けていることも忘れずに計算する必要がある。

厳密に考えると、組成が異なる溶液を混合した場合、混合後の体積は混合前の個々の溶液体積の和にはならないが、本実験ではこの影響は小さいと考えて無視する。

【解説3：電位差滴定の当量点（中和点）の求め方、交点法】

実験データから、図1のように滴定曲線を描く。電位差の変化がそれほど大きくない部分の接線 L_a 、 L_b を引く。電位差の変化が大きい（電位差ジャンプ）部分の接線 L_c を引き、接線 L_a 、 L_b と接線 L_c との交点をそれぞれ P_1 、 P_2 とする。交点 P_1 および P_2 を通り横軸に平行な直線 L_d および L_e をそれぞれ引く。直線 L_d 、 L_e 間の垂直距離を h とすると、直線 L_d 、 L_e からそれぞれ $\frac{h}{2}$ の距離にあり、横軸に平行な直線 L_f を引く。直線 L_f と接線 L_c との交点 M を当量点（中和点）とする。

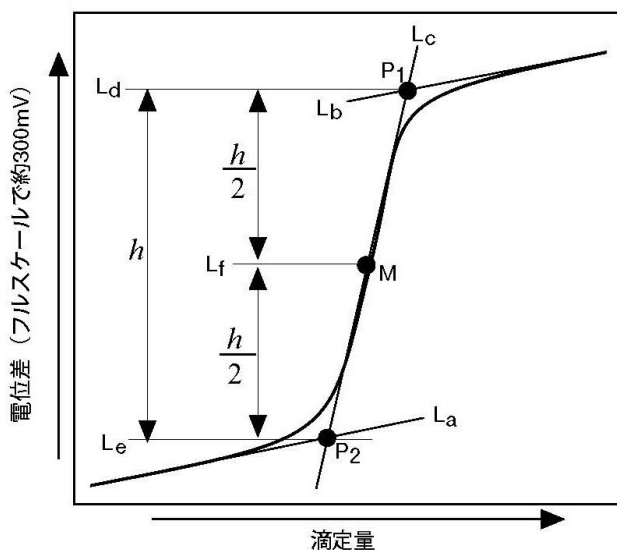


図 4A-1 滴定曲線と交点法

【実験装置と試薬】

テスター※(CDM-09N) + ワニロクリップ（赤、黒各 1 個） 1 式

※本来この実験では電位差計（ポテンシオメータ）を用いて測定を行うべきであるが、本実験では操作の簡便化のため単純なテスター（電圧計）を用いる。興味のある人は「電圧計」と「電位差計」の違いを調べてみるとよい。

銀線 2 本 + 固定用プラスチック板 1 式

温度計（共有で 1 本）

25mL ビュレット + スタンド 1 式

ビーカー 50 mL × 2 個・30mL × 6 個

メスピペット 10 mL × 1 本（ KNO_3 水溶液用）・1mL × 1 本（ AgNO_3 水溶液用）

メスフラスコ 25mL × 1 個

ガラスロート 1 個

標線合わせ用スポイト

ろ紙（直径 15cm、細長く切って塩橋にする）、はさみ

硝酸銀（ AgNO_3 ）約 0.01M

約 0.01 mol/L 塩化カリウム（ KCl ）水溶液

約 0.20 mol/L 硝酸カリウム（ KNO_3 ）水溶液

原子量： Ag: 107.87、N: 14.01、O: 16.00、K: 39.10、Cl: 35.45

ファラデー定数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

気体定数 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

表 4A-1 AgCl の溶解度積データ（参考文献 2）より）

温度/°C	5	15	25	35	40
$\log(K_{SP}/M^2)$	-10.595	-10.152	-9.749	-9.381	-9.21

【注意：試薬溶液の取り出しについて】 必要以上の溶液を取り出さないこと！

この実験ではすでに教員ないし補助員の調製した溶液を使用する部分がある。調製した溶液濃度がズレるのを防ぐため、用意された試薬びんに直接ピペット類を差し込んではいけない。各班は試薬びんからビーカーなどに少量ずつ分け取る（共洗いを忘れずに）。いったん取り出した溶液は、溶液濃度のズレを防ぐため、試薬びんに戻すことはできない。必要以上の溶液を出すと、大量の試薬と補助員の労力が無駄となる。各自が正しく予習し、必要な溶液量をよく考えて取り出すこと。

【実験 1：Ag/Ag⁺濃淡電池の起電力の測定】

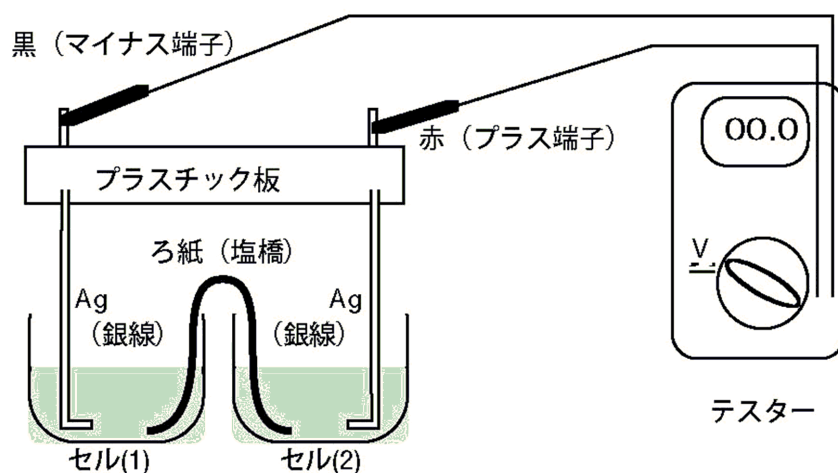


図 4A-2 電池の構成と接続

表 4A-2 各溶液の調製

溶液番号	目標の C_{Ag^+}/M	調製方法
A1, A2, B1	1.0×10^{-2}	0.10M AgNO ₃ 水溶液 1.0mℓ + 0.2M KNO ₃ 水溶液 9.0mℓ
A3	1.0×10^{-3}	溶液A2 1.0mℓ + 0.2M KNO ₃ 水溶液 9.0mℓ
A4	1.0×10^{-4}	溶液A3 1.0mℓ + 0.2M KNO ₃ 水溶液 9.0mℓ
A5	1.0×10^{-5}	溶液A4 1.0mℓ + 0.2M KNO ₃ 水溶液 9.0mℓ

- (1) 0.1mol/L AgNO₃ 水溶液の調製：硝酸銀 (AgNO₃：分子量 169.87) 0.42～0.43 g を 0.0001g (= 0.1mg) の単位まで正確に秤量し、30mℓ ビーカー中で少量のイオン交換水に溶解する。これを 25mℓ メスフラスコに入れ、使用したビーカーもイオン交換水ですすいで洗液もメスフラスコに加える。標線まで正確にイオン交換水で希釈し、約 0.1 mol/L の AgNO₃ 水溶液を調製する。標線合わせは専用のスポイトを用いるとよい。希釈後に栓をしてよく振って全体を均一にするのを忘れないように。この溶液の正確な濃度は、秤量した硝酸銀の重量から各自で計算して求めよ。

- (2) 二つの 30mL ビーカーの両方に、(1)で用意した 0.10 mol/L AgNO₃ 水溶液 1.0mL、0.20 mol/L KNO₃ 水溶液 9.0mL をメスピペットで加えて振り混ぜ、銀イオン濃度 C_{Ag^+} が 1.0×10^{-2} mol/L の溶液を二つ調製する。これらを溶液 A1、A2 とする。銀を含む溶液の採取（1.0mL）には 1mL（または 5mL）メスピペット、0.20 mol/L KNO₃ 水溶液の採取には 10mL メスピペットを用いよ。※後述の実験 2 で用いる溶液 B1 も含め、まとめて 3 つ用意するとよい。
- (3) 表 4A-2 に従って 3 つの 30mL ビーカーそれぞれに、銀イオン濃度 C_{Ag^+} (mol/L) をそれぞれ 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} とした溶液 A3～A5 を調製する。これらは溶液 A2 をもとに、KNO₃ 溶液で 10 倍希釈を繰り返せばよい。
- (4) 幅 3～5mm 程度に細長く切ったろ紙を数本用意し、50mL ビーカー中で 0.20mol/L KNO₃ 水溶液中に浸しておく。ろ紙の長さは次の(5)の操作で使うことを考え、ビーカーに合わせて適宜決めてよい。（必要以上の 0.20mol/L KNO₃ 水溶液を使わないように注意）
- (5) 図 4A-2 に示すように、(2)で調製した溶液 A1、A2（それぞれ 30mL ビーカー）を、KNO₃ 水溶液に浸したろ紙で電氣的に接続する（塩橋をわたす）。以後これらのビーカーを便宜的にセル(1)、セル(2)とする。
- (6) キムワイプなどで銀線（電極）をよく拭いて両方の溶液にひたし、銀線の上端をワニ口クリップで挟んで電位差計（テスター）に接続する。銀線はプラスチック板に固定しており、プラスチック板をスタンドにクランプすると安定する。またろ紙と銀線が触れないように注意する。セル(1)はテスターのマイナス端子（黒）、セル(2)はテスターのプラス端子（赤）に接続する。電位差計は直流電圧測定モードにする（OFF の次、V の下に直線と点線が描かれた位置）。
- (7) 起電力 ΔE が安定するまで待ち、安定したら 1mV の桁まで測定する。この装置では数十分たっても最終桁（0.1mV 単位）は安定しないので、数分程度で見切りをつけて測定を続けるとよい。同時に気温も測定する（溶液温度とほぼ等しいとみなす）。実験で使うテスターは操作をしないと 10 分程度で自動的に電源が切れる（オートパワーオフ機能）。表示されなくなった場合は一度 OFF にして再度直流電圧測定モードにする。
- (8) セル(1)はそのままにして、セル(2)を溶液 A3 から A5 に順次変更して起電力を測定する。セル(2)はビーカーごと交換する。塩橋は測定ごとに新しいろ紙に交換する。銀線はキムワイプなどで毎回拭いてから溶液に入れる。

《注意》(5)式で $C_{Ag^+}(1) > C_{Ag^+}(2)$ のとき、 ΔE は負（マイナス）のはずである。溶液 A3 以降の測定で起電力が正（プラス）に観測された場合には、テスターの端子が逆なのでワニ口クリップの接続を入れ換えよ。溶液 A1 対 A2 の測定では $C_{Ag^+}(1) = C_{Ag^+}(2)$ なので本来 $\Delta E = 0$ であるが、微妙な溶液調製のずれや銀線の状態により、起電力の正負がゼロ付近で逆転することがある。すなわち操作(7)の段階では起電力の正負から接続の良否は判断できない。そこで溶液 A1 と A2 の測定ではとりあえずそのまま測定し、溶液 A3 以降の測定結果を見てから、測定値の符号を逆に解釈すべきか否かを判断するとよい。

【実験 2：塩化銀の溶解度積の決定】

- (1) 清浄な 50 mL ビーカー（30 mL ではない）に、0.10mol/L AgNO_3 水溶液 1.0 mL、0.20mol/L KNO_3 水溶液 9.0 mL から調製した銀イオン濃度 1×10^{-2} mol/L の溶液 B1 を調製する。

《注意》「同じ溶液ではないか」と思って、溶液 B1 に溶液 A2 を流用しないこと。実験 1 では溶液調製のために、少量の溶液 A2 を抜き取っている。実験 2 では滴定を行なうので、濃度が同じでも Ag^+ の絶対量が異なる（全溶液量が異なる）溶液を用いては意味がない。

- (2) 図 4A-2 において、セル(1)に溶液 A1、セル(2)に溶液 B1 をセットし、銀線をテスターに接続して起電力を測定できるようにする。
- (3) 約 0.01M の KCl 水溶液（正確な濃度は未知）をビュレットに入れて、セル(2)に滴下する。滴下するごとに、装置の設定を崩さない程度に軽くゆすって混ぜるとよい。滴下は、最初は 0.5 mL ずつ行い、各滴下後の電位差 ΔE を記録する（起電力 ΔE は、おおよそ 0 ～ -300mV 程度の範囲で変化する）。 ΔE が急激に変化する当量点（中和点）付近ではさらに細かく滴下、測定することが望ましい。例えば 0.1 ～ 0.2 mL（数滴）ごとの測定をするとよい。およその当量点を予測しておくこと。
- 起電力の読みとりは 1 mV 単位の桁が安定してから行う。滴下は当量点までに加えた KCl 水溶液の 2 倍量程度まで続ける（当量点付近を過ぎると、滴下後の ΔE の変化が小さくなる。そこまで到達した後は 0.5 mL ずつの滴下を記録してもよい）。

【後片付け】

銀イオンを含む溶液は専用の廃液入れに入れる（流しには捨てないこと）。塩化カリウムないし硝酸カリウムのみの溶液は流しに捨ててもよい。銀線は高価なので誤って廃棄しないように注意せよ。

【結果の整理】

- (1) 実験 1 の測定結果から、セル(2)の銀イオン濃度の常用対数 $\log C_{\text{Ag}^+}$ (2) を横軸、起電力 ΔE を縦軸としてグラフをプロットする（Excel を用いて作図してよい）。

対数をとる際の C_{Ag^+} の濃度単位は mol/L とせよ（ $\log C_{\text{Ag}^+}$ の単位は無次元で、単位はなし）。

- (2) (1) で作成したグラフの傾きを求める。(5)式によると、この傾きの理論値は $\frac{2.303 \cdot RT}{F}$ である。

※ 各定数の単位を間違えないように（とくに電圧の単位。測定値は mV、では上記の式では？）。

先述の「電気関係の単位とその定義」も参照せよ。

- (3) 実験 2 の結果から、x 軸に滴定量(mL)、y 軸に起電力(mV)をとって滴定曲線をプロットする。
- (4) 滴定曲線の当量点から、KCl 水溶液の濃度を正確に算出する。当量点は交点法で求めるとよい。
- (5) 実験 2 で生じた沈殿は塩化銀 AgCl である。当量点まではセル(2)の塩化物イオンの濃度 C_{Cl^-} (2) は極めて低く保たれる。しかし当量点より後では C_{Cl^-} (2) の濃度は当量点より後に加えた KCl 水溶液の量から算出できる（ AgCl の解離による Cl^- の生成は無視できるほど小さいため）。総体積が増加していることを忘れずに、当量点以降の任意の点で Cl^- の濃度を算出する。計算に用いる点は、滴定曲線上で電位変化が小さい部分から選ぶとよい。さらにその点での起電力 ΔE も用いて、(8)式から AgCl の溶解度積 K_{sp} ないし $\log(K_{sp})$ を決定する。

当日課題・レポート課題

【レポート課題：*印は当日課題】

- 1)* 実験 1 での $\log C_{Ag^+}$ (2) 対起電力 ΔE のグラフを 1 枚の図として作成せよ。さらに、その傾き（実測値）の値を、最小二乗法を用いて求めよ。（EXCEL の近似線(直線)を用いてよい。）
- 2)* 1) のプロットの傾きを理論値 $\frac{2.303 \cdot RT}{F}$ と比較し、実測値と理論値がずれる理由を考察せよ。
 （当日は理論値の算出まででよい。）
 例えば温度 T (K) のずれを理由にあげた場合、何 K ずれたら実測値と理論値のずれを説明できるのか算出し、妥当な理由かどうか判断せよ。他の理由をあげた場合も同様である。
- 3)* 実験 2 について、滴定開始から当量点までの間に進む反応は何か。化学反応式で示せ。
- 4)* 実験 2 の結果から滴定曲線をプロット【結果の整理(3)】し、これを用いて KCl 水溶液の濃度を算出せよ。
- 5) 実験 2 の結果から、当量点以降の任意の 1 点を選び、その点でのセル(2)の塩化物イオンの濃度 C_{Cl^-} (2) を算出せよ。結果のみではなく計算過程を明示すること。
- 6) (8)式に基づいて $\log(K_{sp})$ を算出し、表 4A-1 の文献値などと比較せよ。

【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。）】

- 7) (5)式を見るとわかるように、電気化学的測定では濃度の対数と測定値（ ΔE ）とが一次関数の関係にあることが特徴といえる。例えば pH の測定も、実は同様の原理である。水素イオン(H^+)濃度が 10 の $-n$ 乗であることより、対数部分「 n 」を電気化学的に測定していると説明することができる。このように、対数を利用する測定の利点は何であると考えられるか。（可能であれば具体例も挙げて）説明せよ。

《ヒント》 濃度がまったく未知の試料について濃度を測定する場合、滴定と電気化学測定でどのような実際の作業、前処理が必要か？ その点がポイントになる。滴定では特定の濃度の滴定液（今回は 0.01M KCl 水溶液）を未知試料に滴下し、滴定曲線や指示薬で当量点を調べることになるが、滴定を実施する前にどのような準備、前処理が必要か考えてみるとよい。

【参考文献】

- 1) P.W.ATKINS 著、千原秀昭・中村亘男訳、「アトキンス物理化学（上）」第 6 版、東京化学同人、p.259「10. 平衡電気化学」、特に p.271「10・3 半反応と電極」を参照。
- 2) John A. Dean ed., "LANGE's HANDBOOK OF CHEMISTRY" 13th edition, McGrawhill, 1985.