

11.16 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子六名、

一回生 女子一名

計七名

質問内容

学生たちは2つのグループに別れてきたが、両方に共通したのは、学生実験で強酸(HCl)の解離度をpHの測定から求めることに関する質問であった。

1. 最初に 1.00M の塩酸水溶液が与えられていて、それを1/10, 1/100, ……に希釈して、HCl濃度が 10^{-1} , 10^{-2} , …… 10^{-5} Mの各溶液と最も希釈された 10^{-8} Mの溶液を調製し、それらについてpHを測定し、その測定結果から、各溶液についてHClの $H^+ + Cl^-$ への解離度 α を求め、 α とHCl濃度との関係を両対数プロットで表す。

質問の要点としては

- (a)ある濃度の溶液では α が1を越えるが、構わないのか。そもそも α は ≤ 1 ではないのか。
- (b) 10^{-8} Mの溶液については α が200近い値をとるが、それでよいか。
- (c)pHとHCl濃度との関係をグラフにしたが、それを見て欲しい。

2. 教科書「物理化学 I」p96にあるGibbs-Helmholtzの式の誘導を教えて欲しい。

回答内容

1.

(a) α が実験値であれば、誤差を含むので、その範囲で1を越えるのはなんら問題ではない。pHの測定値には ± 0.02 の測定誤差がある上、原液の濃度の正確さ、希釈による誤差もあるのでこれら総てを考慮して解離度の測定値の有効数字を決める。

(b) HCl由来の H^+ の濃度が水の解離に基づく水素イオン濃度 10^{-7} Mと同程度以下のときには、解離度を式(1)で定義できない。

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[HCl]_0} = \frac{c\alpha}{c} \quad (1)$$



$$c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

10^{-8} MのHCl水溶液中には、近似計算ではあるが、水の解離による水素イオン濃度 10^{-7} Mと合わせて $[H^+]$ が $(10^{-8} + 10^{-7})$ M存在するので、式(1)で解離度を定義すると、

$$\alpha = \frac{(10^{-8} + 10^{-7})}{10^{-8}} = 11$$

が得られ、あり得ない解離度の値になってしまう。

そもそもこのような希薄溶液の酸が示す pH は、近似的に求めると(注)、

$$\text{pH} = -\log(10^{-8} + 10^{-7}) = 6.95$$

であって中性に極めて近い。一方学生の得た pH の値は 5.5 前後で、はるかに強い酸性を示している。このため、何らかの理由で試料溶液に酸が混入した可能性がある。一つは炭酸ガスの溶解であり、もう一つは試料を希釈する段階で器具の洗浄が十分でなかったからかもしれない。

いずれにしても測定で得られた 10^{-8} M の HCl 水溶液の pH が低く過ぎる。このことをよく考えること。

(c) HCl 濃度と水素イオン濃度とに比例関係があれば pH を濃度の対数に対してプロットすると、それは両対数プロット - $\log[\text{H}^+]$ vs. $\log c$ である。解離度が定数であれば直線関係が得られるはず。最小二乗法を用いて直線関係を求めればよい。その計算方法はいずれ習うかもしれない。Excel を用いると簡単に最小二乗法によるフィッティングができるのでパソコンを使って簡単なデモをした(もちろんよく知っている学生もいた)。グラフを手で書く書き方についても昔はどのようにしたかを少し話した。

Log-Log プロットでは勾配の大きさに注意すべきで、傾きが 1 であれば観測値が変数の一乗に比例していることがわかる。ここでは $[\text{H}^+]$ が c の一乗に比例して変化することがわかる。

1 グループは以上の説明を理解できたが、もう 1 つのグループは「 10^{-8} M HCl の水素イオン濃度は 10^{-8} M であるので、pH は 8、つまり酸を加えてアルカリになるのか」という疑問から中々解放されなかった。平衡が共存するイメージがもてないようであった。

2. 式の誘導はいたって簡単で下の 3 つの式を覚えておけばよい。覚え方は既に説明した。

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

微分と差の演算の順序は入れ替えてもよいので、上の関係から下の関係式は直ちに導かれる。ここでは dT , dP は変数の微分なので差はとらない。

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S$$

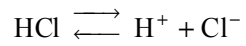
$$d\Delta G = -\Delta SdT + \Delta VdP$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

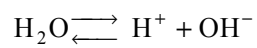
$$T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -T\Delta S = \Delta G - \Delta H \quad (8.27)$$

(注)

正しい pH は下記のイオン均衡式を用いて計算できる。 10^{-8}M の HCl 水溶液の pH は $\alpha=1$ とすれば 6.98 となる。



$$c(1-\alpha) \quad c\alpha$$



$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] \equiv x \Rightarrow x = c\alpha + \frac{10^{-14}}{x}$$

$$x^2 - c\alpha x - 10^{-14} = 0 \Rightarrow x = \frac{10^{-8}\alpha + \sqrt{(10^{-8}\alpha)^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{10^{-8}\alpha + 10^{-7}\sqrt{(10^{-1}\alpha)^2 + 4}}{2}$$

$$\alpha = 1.0$$

$$x = 1.05 \times 10^{-7} \text{M}$$

$$-\log x = 6.98$$

(以上)