

電気化学

垣内 隆

5. ポテンシヨメトリー

ポテンシヨメトリー

(電位測定法、電位差測定法)

大事なこと

電流 = 0 の条件で測定する

1. 中身
2. 測定器
3. 作用電極についての測定だ

Nernst 式

(Nernst-Luther-Lewis)

半電池反応 (half-cell reaction)



について

$$E = E_{\text{Ox/Rd}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}}}$$

1. 単独イオン活量がEから、分かる(測定出来る)！
非熱力学的に
2. 単独イオン活量は、熱力学的な独立変数ではない
われわれが制御できない

Formal potential (式量電位) について

$$E = E_{\text{Ox/Rd}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}}}$$

所与の T, P において、その系(酸化還元対とそれを囲む溶媒)の特性値

しかし、の少なくとも片方はイオン

イオンの活量は熱力学的には、制御できない

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Rd}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Rd}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Rd}}} \\ &= E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Rd}}} \end{aligned}$$

式量電位

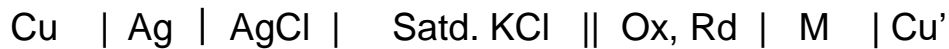
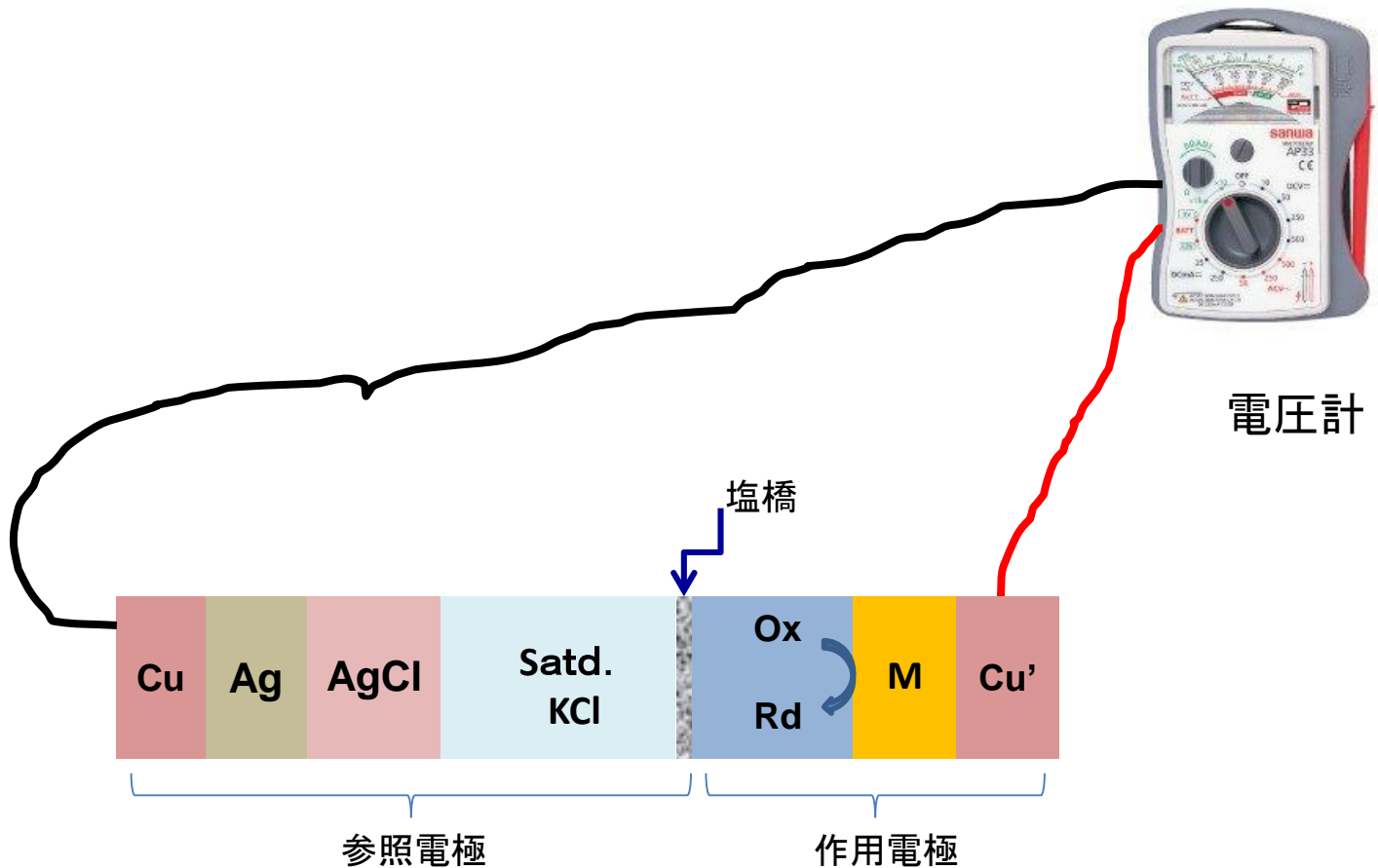
$$E^{0'} = E_{\text{Ox/Rd}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Rd}}}$$

(溶液の組成に依存して変化)

イオン強度

ポテンシヨメトリーの例

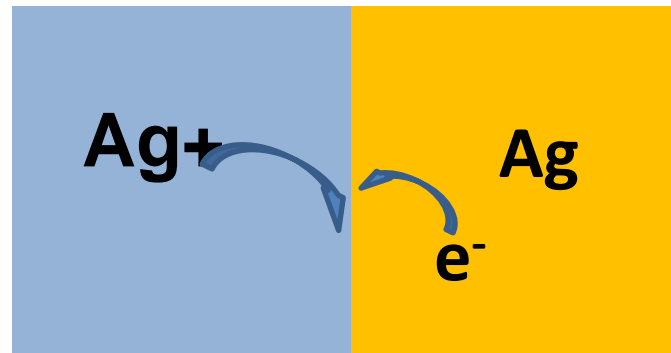
参照電極 + 作用電極 からなる電池を作る、、、と



- 反応の性質を調べる
- 反応を通じて、反応に関わる物質を定性・定量する

銀イオンのポテンシヨメトリー

(前回)



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

ここで

$a_{\text{Ag}} \equiv 1$ であるので (固体単体の活量)

$$a_{\text{Ag}} \equiv 1 \quad (\text{固体単体の活量}) \quad \text{OK?}$$

温度、圧力一定

$$\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{Ag}}$$

組成を任意に変えることができるか？

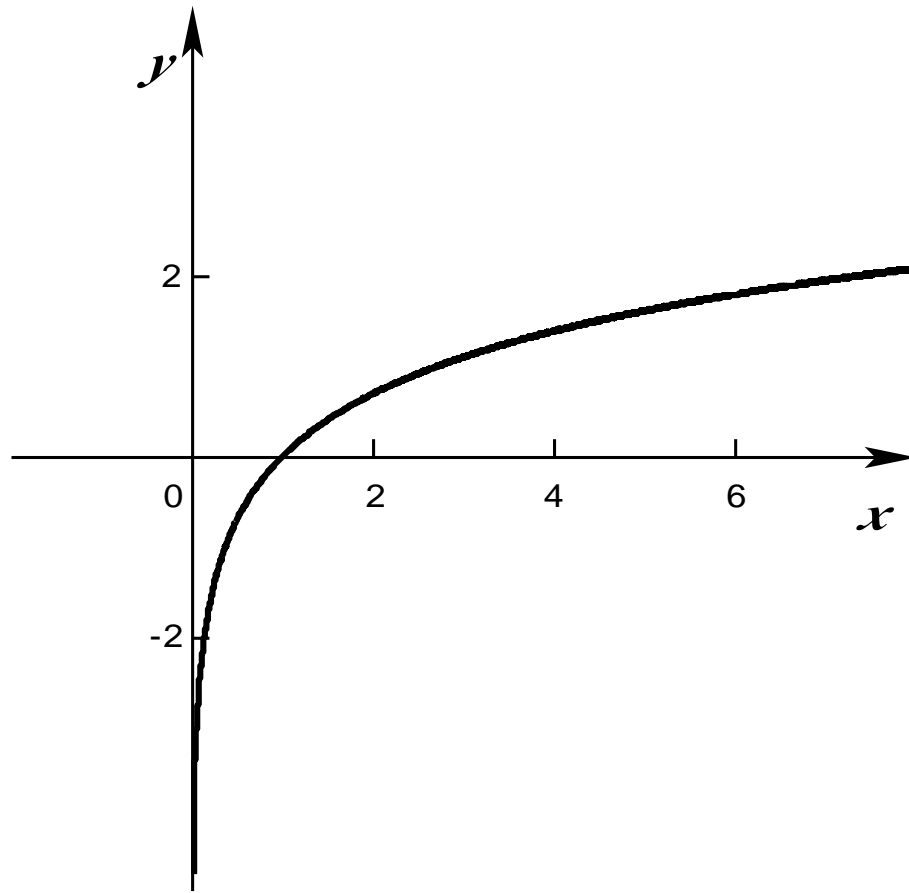
できない。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ag}} &= \mu_{\text{Ag}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{Ag}} \\ &= \mu_{\text{Ag}}^{\ominus} \end{aligned}$$

Ag の標準化学ポテンシャル
純物質(純銀の)化学ポテンシャル

混ざり物は？ 合金は？

$$y = \ln x = \ln(10) \times \log_{10} x$$



$$x = e^y = \exp(y) = 10^{\{y/\ln(10)\}}$$

$$e = 2.718281828\dots$$

試料溶液中の Ag^+ の活量がわかる

(おおよそ)

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Ag^+ の活量に「Nernst 応答」と言われる
(Lewis 応答)

単純だが有用

- Ag^+ の活量測定 (しかし濃度は分からない！)
- Cl^- イオンの濃度を定めるために滴定する時、この電池の電圧変化を使うと当量点を容易に見つけることができる

電位差滴定 (potentiometric titration)

(ただし、KCl 塩橋は使えない)

Ag | AgCl 電極の作成と働き

溶液中に Cl^- があると、Ag が正になるように電圧を加えると



AgCl の溶解度積

$$K_{\text{SP}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

が常に成立している、、、ので、、、

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$K_{\text{SP}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

この二つから

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{SP}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

定数

AgClで被覆されたAgは、Cl⁻の活量にNernst 応答する

これが 銀 | 塩化銀電極の働き

AgX の溶解度積 (25 °C, $I = 0$)

AgCl 1.78×10^{-10}

$13 \mu\text{mol dm}^{-3}$

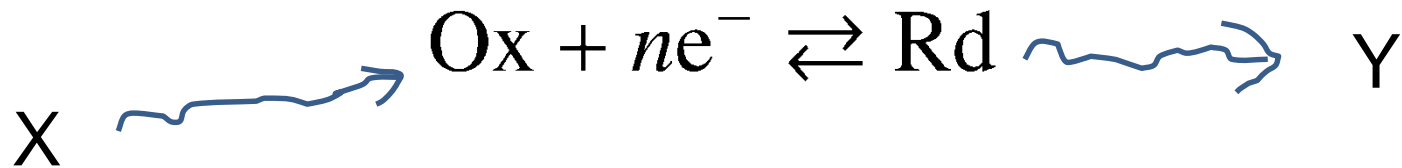
AgBr 5.0×10^{-13}

$0.7 \mu\text{mol dm}^{-3}$

AgI 8.3×10^{-17}

9.1nmol dm^{-3}

電極で反応する酸化体、あるいは還元対が電子移動反応に前後する化学反応を伴うとき、それによって電子移動反応が影響を受ける (変化する)



$$E = E_{\text{Ox/Rd}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}}}$$



$$E = E_{\text{Ox/Rd}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_X}{c_Y} + \text{const.}$$

(反応速度が速く、各段階で平衡が成り立っている場合)

キノンの電極反応

1,4-ベンゾキノンとは2電子還元2プロトン付加反応で還元され、ヒドロキノンになる。

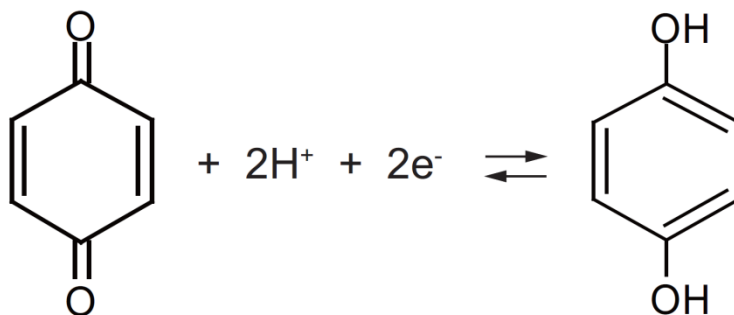
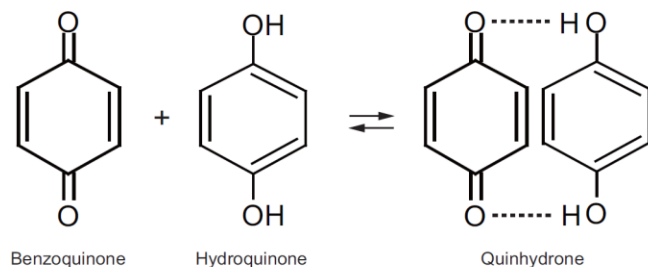


図 2: 1,4-ベンゾキノンの2電子還元2プロトン付加反応

この半電池反応のNernst式は

$$E = E_{\text{BQ/HQ}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{BQ}} (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{HQ}}} = E_{\text{BQ/HQ}}^{\circ} - \ln(10) \frac{RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{BQ}} \gamma_{\text{BQ}}}{m_{\text{HQ}} \gamma_{\text{HQ}}}$$

キンヒドロロン電極 キンヒドロロン (quinhydrone) は、1,4-ベンゾキノン (benzoquinone) とヒドロキノン (hydroquinone) の等モル混合物である。

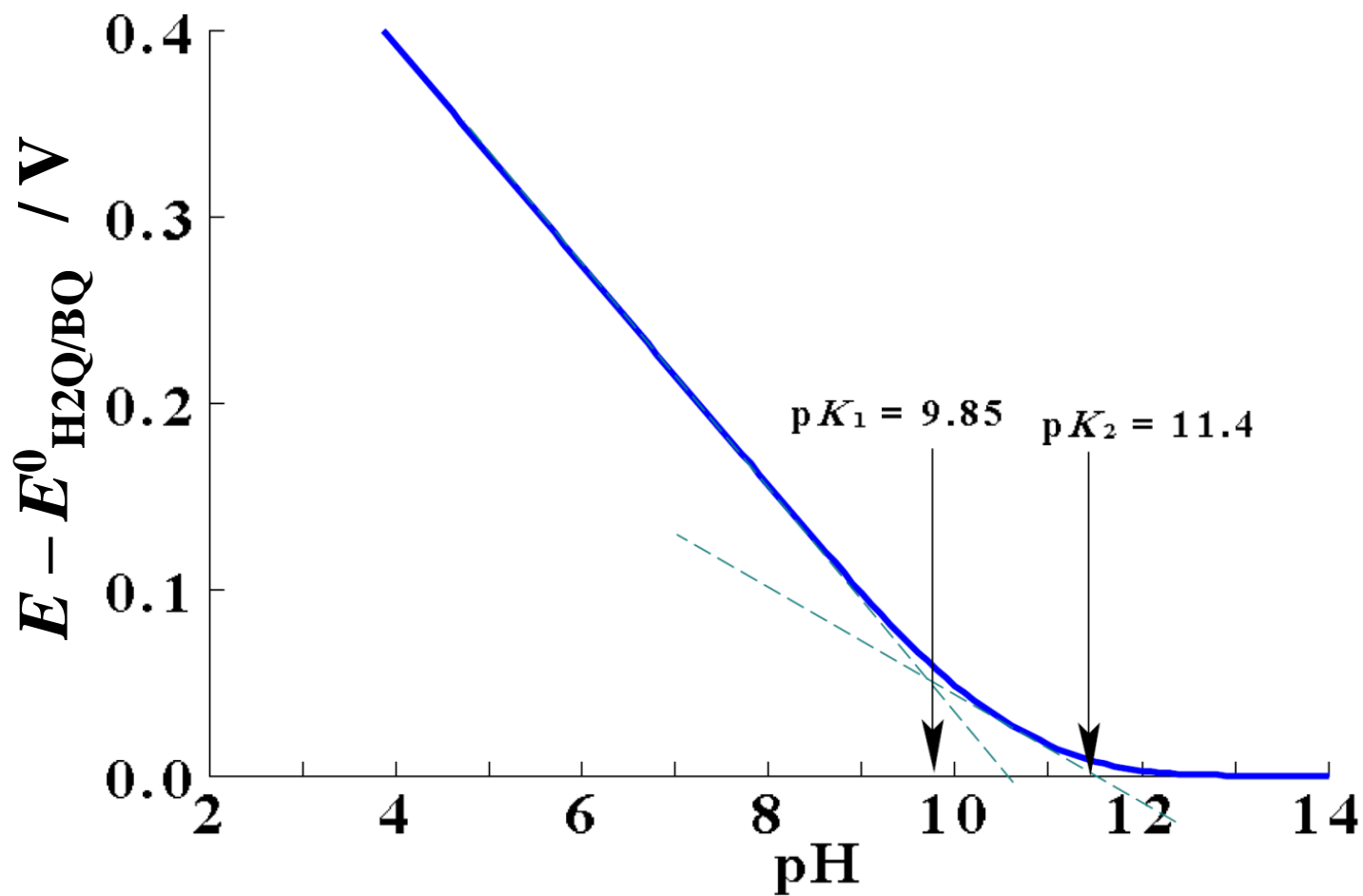


$$m_{\text{HQ}} = m_{\text{BQ}}$$

$$\gamma_{\text{HQ}} \approx \gamma_{\text{BQ}}$$

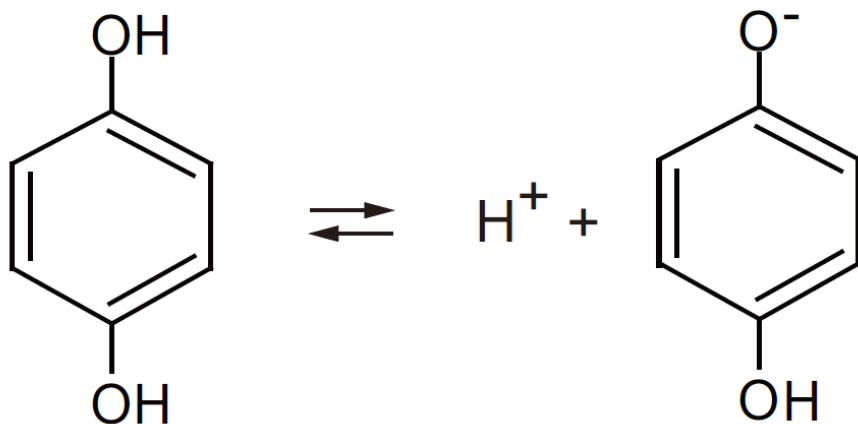
$$E = E_{\text{BQ/HQ}}^{\circ} - \ln(10) \frac{RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{BQ}} \gamma_{\text{BQ}}}{m_{\text{HQ}} \gamma_{\text{HQ}}} \approx E_{\text{BQ/HQ}}^{\circ} - \ln(10) \frac{RT}{F} \text{pH}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{\ln(10)} \frac{F}{RT} (E - E_{\text{BQ/HQ}}^{\circ})$$



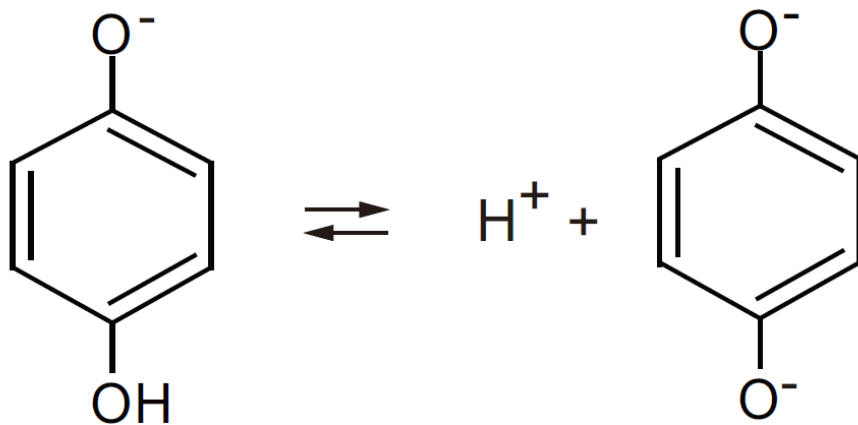
: 1,4-ベンゾキノン の式量電位の pH 依存性

ヒドロキノンは2塩基酸 --- 2段階に解離する



$$K_{a1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{RdH}^-}}{a_{\text{RdH}_2}}$$

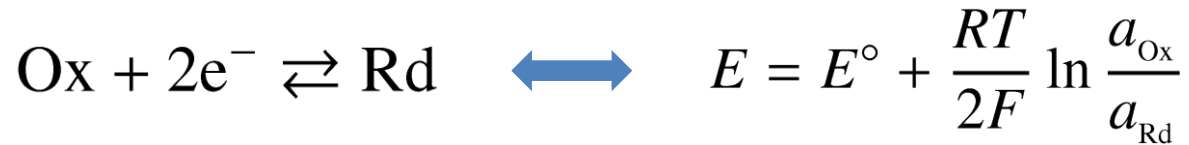
$$\text{p}K_{a1} = 9.85$$



$$K_{a2} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Rd}^{2-}}}{a_{\text{RdH}^-}}$$

$$\text{p}K_{a2} = 11.4$$

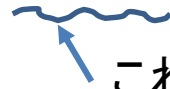
2電子還元2プロトン付加反応の式量電位のpH依存性



還元体には、3つの形がある。 RdH_2 , RdH^- , Rd^{2-}

われわれが実験的に調製する(制御する)のは、それら還元体の濃度の和(全濃度)

$$m_{\text{Rd}}^{\text{T}} = m_{\text{RdH}_2} + m_{\text{RdH}^-} + m_{\text{Rd}^{2-}}$$



これを使ったNernst式を書くと便利(使える)

まず、特定の還元体についてのNernst式を書く。

たとえば、 H^+ が関与しない場合



$$E = E^\circ_{\text{Ox/Rd}^{2-}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}^{2-}}}$$

$$E = E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}^{2-}}} = E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}} m_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Rd}^{2-}} m_{\text{Rd}^{2-}}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ, \text{mix}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Rd}^{2-}}}}_{\text{ここで } E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ, \text{mix}} = E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Rd}^{2-}}}}$$

解離定数を、混合解離定数に書き直す

$$K_{a1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{RdH}^-}}{a_{\text{RdH}_2}} = \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{RdH}^-} m_{\text{RdH}^-}}{\gamma_{\text{RdH}_2} m_{\text{RdH}_2}} \quad K_{a1}^{\text{mix}} = K_{a1} \frac{\gamma_{\text{RdH}_2}}{\gamma_{\text{RdH}^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} m_{\text{RdH}^-}}{m_{\text{RdH}_2}}$$

$$K_{a2} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Rd}^{2-}}}{a_{\text{RdH}^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Rd}^{2-}} m_{\text{Rd}^{2-}}}{\gamma_{\text{RdH}^-} m_{\text{RdH}^-}} \quad K_{a2}^{\text{mix}} = K_{a2} \frac{\gamma_{\text{RdH}^-}}{\gamma_{\text{Rd}^{2-}}} = \frac{a_{\text{H}^+} m_{\text{Rd}^{2-}}}{m_{\text{RdH}^-}}$$

混合解離定数を使うと

$$m_{\text{Rd}}^{\text{T}} = m_{\text{RdH}_2} + m_{\text{RdH}^-} + m_{\text{Rd}^{2-}} = m_{\text{Rd}^{2-}} \left[\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{K_{a1}^{\text{mix}} K_{a2}^{\text{mix}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{a2}^{\text{mix}}} + 1 \right]$$

$$m_{\text{Rd}^{2-}} = m_{\text{Rd}}^{\text{T}} / \left[\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{K_{a1}^{\text{mix}} K_{a2}^{\text{mix}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{a2}^{\text{mix}}} + 1 \right]$$

これを上の式に代入する

$$E = E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ, \text{mix}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Rd}^{2-}}} \quad \text{に}$$

$$m_{\text{Rd}^{2-}} = m_{\text{Rd}}^{\text{T}} / \left[\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{K_{a1}^{\text{mix}} K_{a2}^{\text{mix}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{a2}^{\text{mix}}} + 1 \right] \quad \text{を代入すると}$$

$$E = E_{\text{Ox/Rd}^{2-}}^{\circ, \text{mix}} + \underbrace{\frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{K_{a1}^{\text{mix}} K_{a2}^{\text{mix}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{a2}^{\text{mix}}} + 1 \right]}_{\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+)} \text{ に依存する}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Rd}}^{\text{T}}}$$

pH = $-\log_{10}(a_{\text{H}^+})$ に依存する

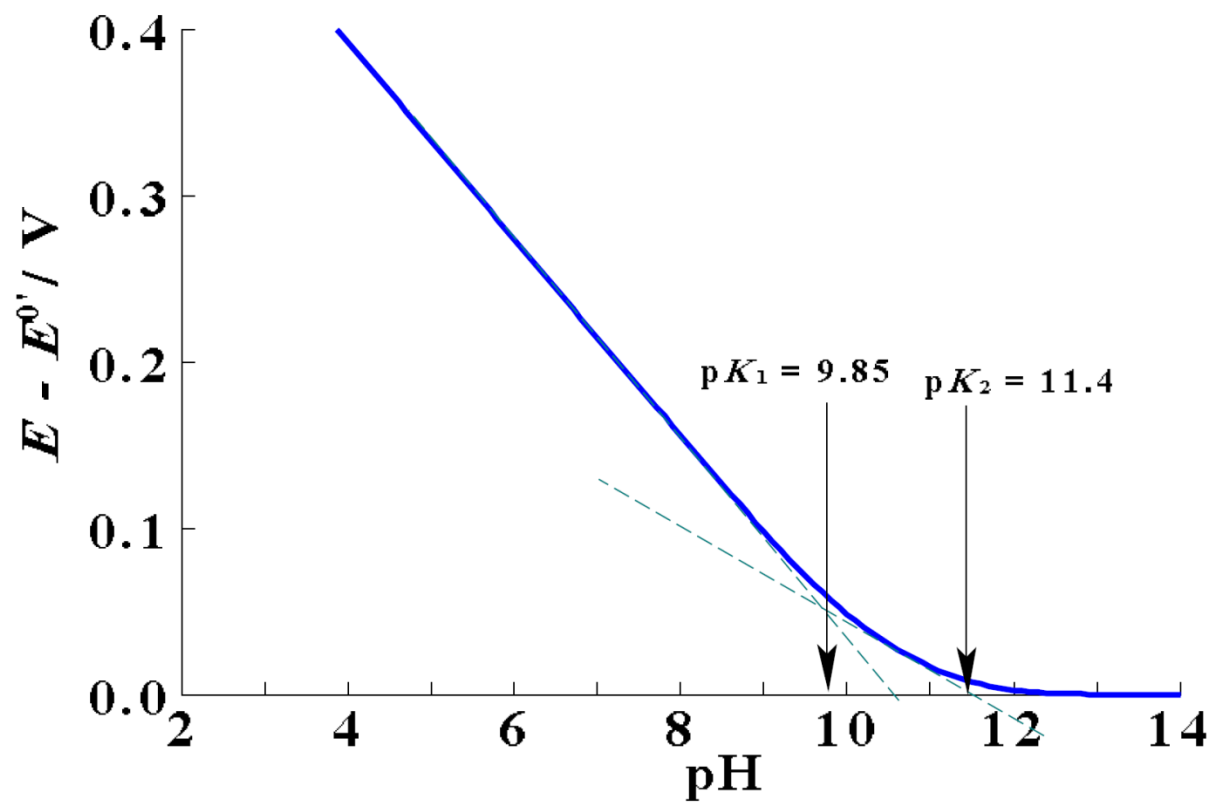


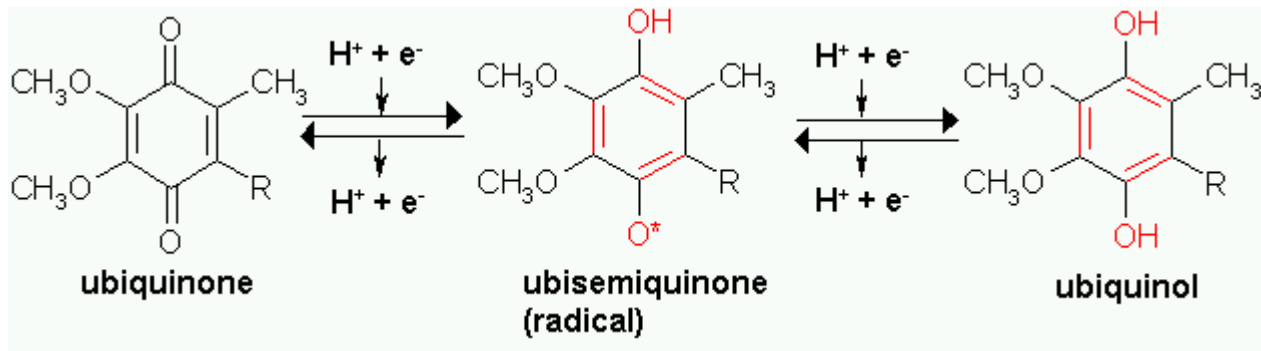
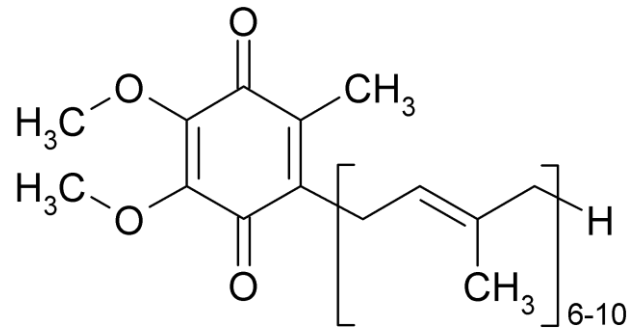
図 4: 1,4-ベンゾキノンの式量電位の pH 依存性

生化学では、pH に依存する酸化還元反応が多い

標準状態は、多くの生化学反応が起きているpHとかけ離れている

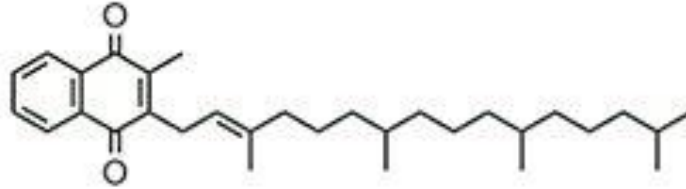
pH = 7 における式量電位を表として並べているケースが多い

ユビキノン(補酵素Q)

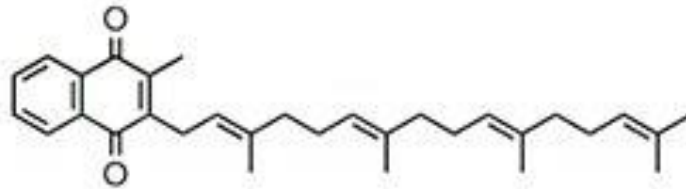


ビタミンK

K1



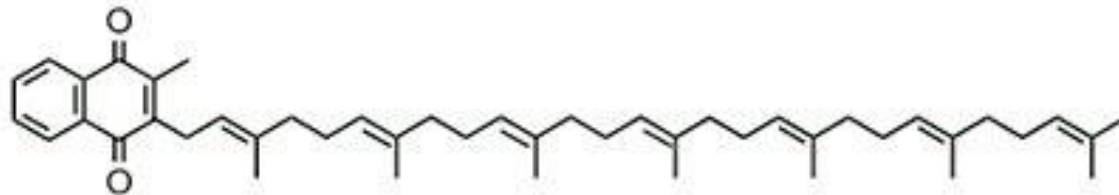
MK-4



メナキノン4

K2

MK-7



メナキノン7

ピロロピロリンキノン

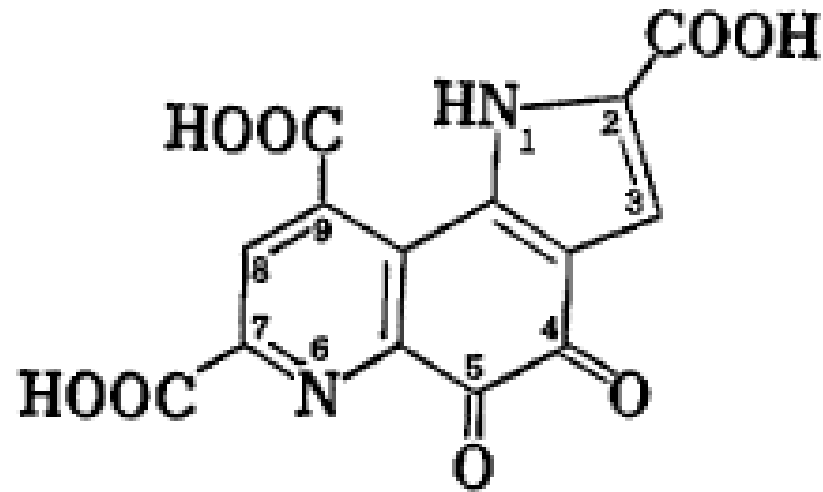


図 1 PQQ の化学構造 (5-dioxo-1 H-pyrrolo [2, 3-f] quinoline-2, 7, 9-tricarboxylic acid)

標準電位関連用語の整理

式量(標準)電位 Formal potential

関連化学種の活量係数を組成の如何によらず、1とする
(活量 = 濃度 と見なす)
格好だけつけた(とりあえず、そのふりをした)

条件(標準)電位 Conditional (standard) potential

実験する側が決めることができる濃度
pH など溶液の組成に応じて変化

どちらも、溶液組成に依存するという意味では同じ

ともに、「式量電位」でくられることが多い

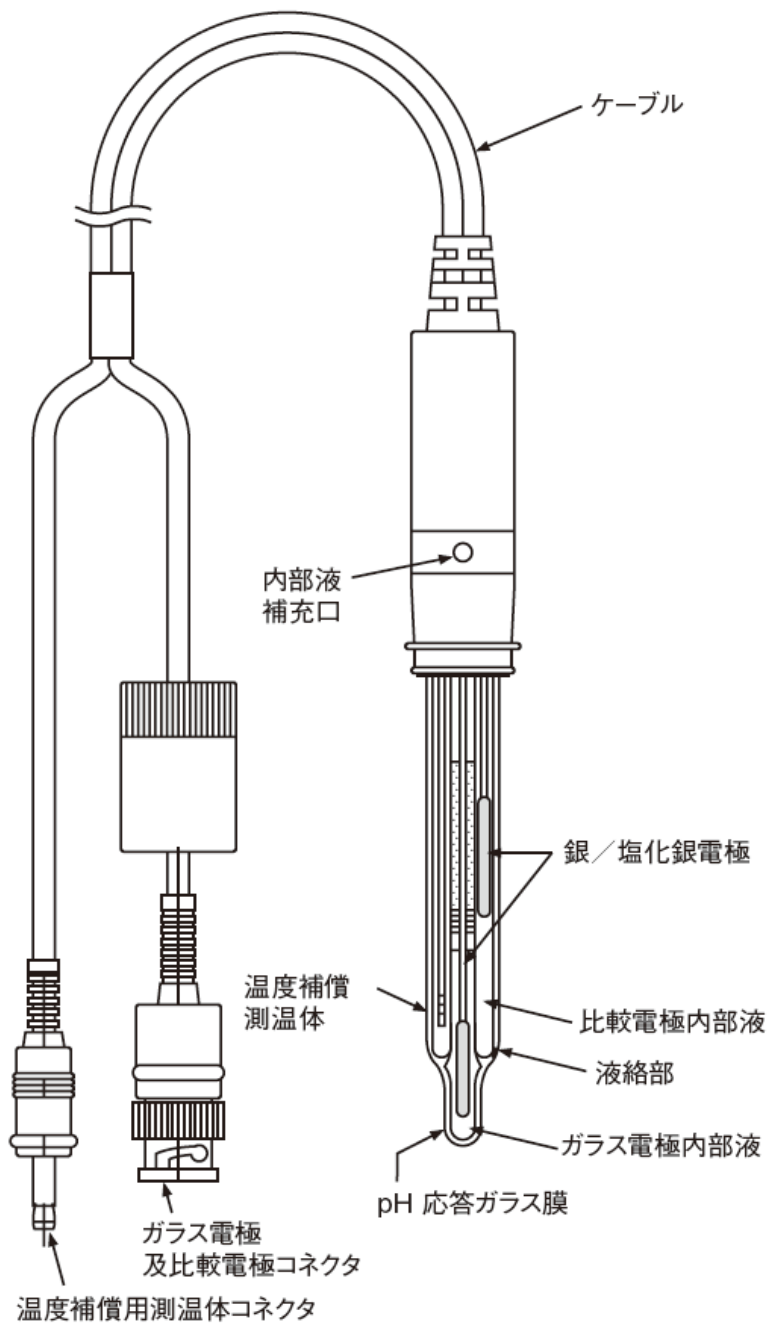
(括る)

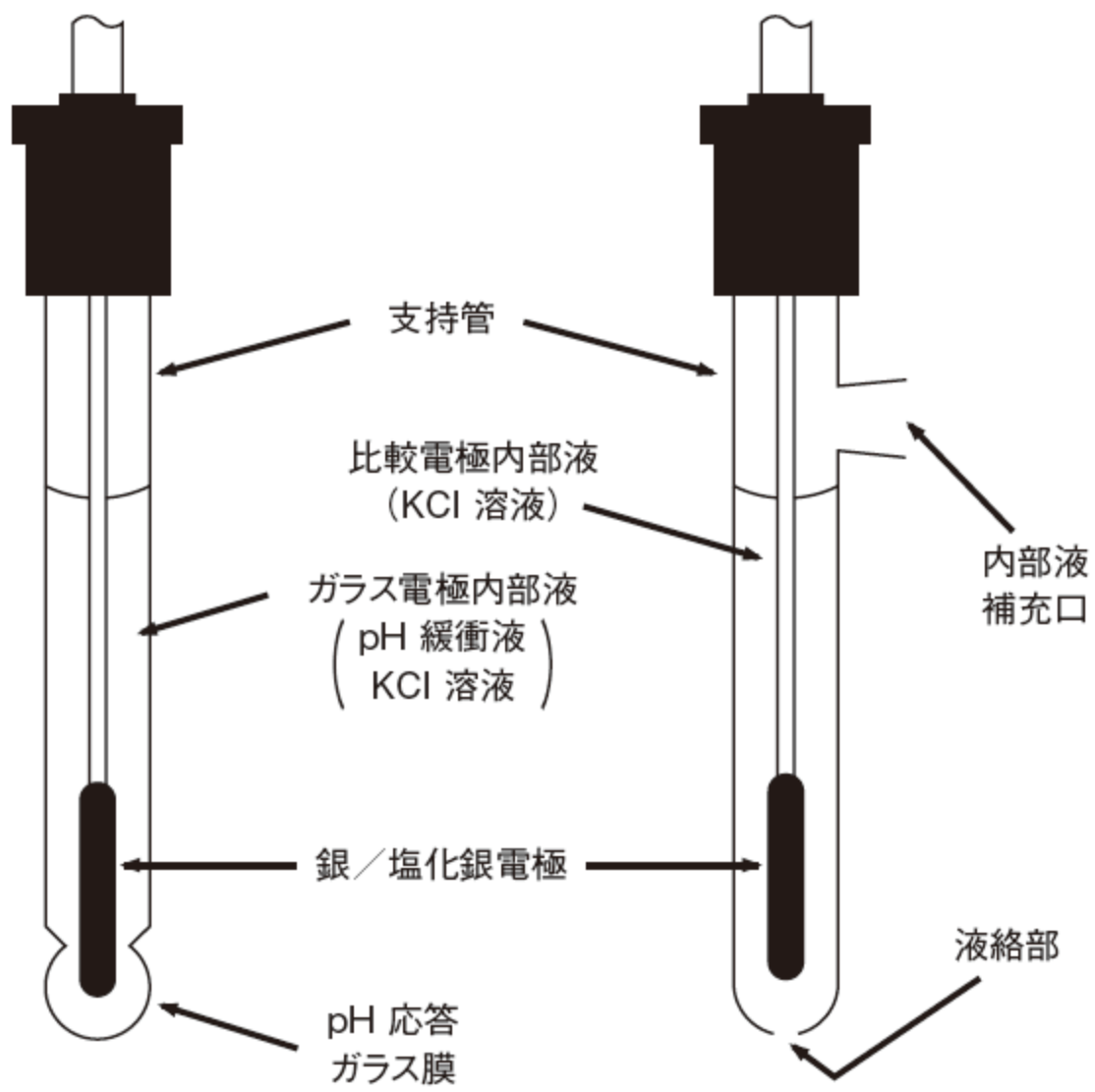
膜電位差(相界面電位差)を利用するポテンシヨメトリー

(やや唐突だが)

- ガラス電極を用いる pH 測定法
- イオン選択性電極

実用的に広く用いられている

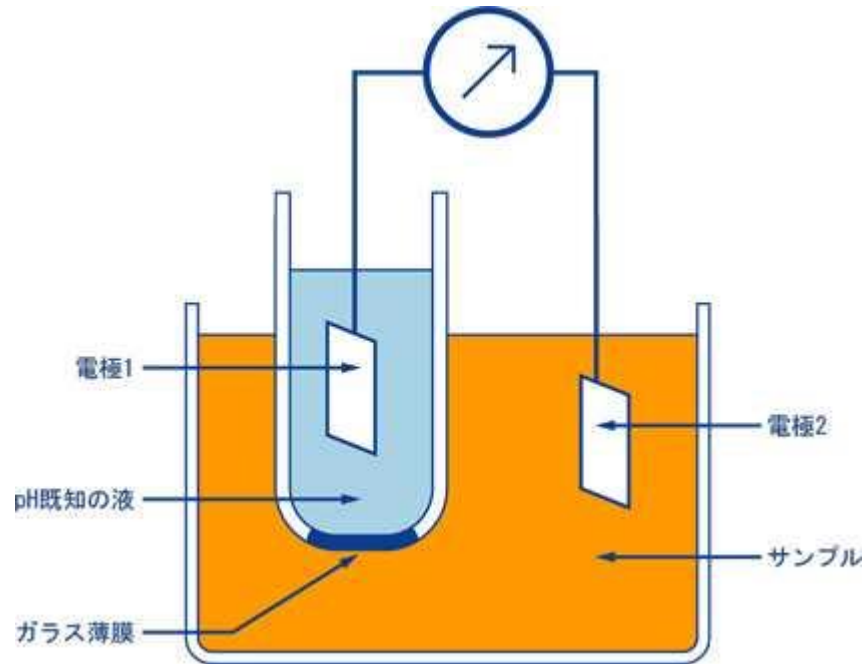




(a) ガラス電極

(b) 比較電極

ガラス電極法原理図



こんなもので pH が測れるのか？

ポテンシヨメトリーの滴定への応用

電位差滴定

Potentiometric titration

滴定

中和滴定

当量点

指示薬

滴定曲線



AgNO₃ 水溶液の濃度を定める

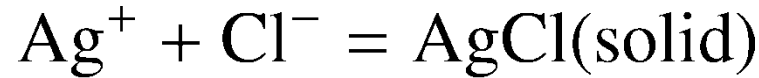
沈殿滴定

純度の高いNaCl が手に入る

濃度が正確にわかっているNaCl 水溶液を作る

この溶液で、AgNO₃ 水溶液を滴定する

沈殿滴定の定量的な関係



$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1.80 \times 10^{-10} = 10^{-9.74} \quad (25^\circ\text{C})$$

試料溶液の初期体積 (V_s) と初期濃度 ($c_{\text{AgNO}_3}^0$)

加えた滴定溶液の体積 (V_t) と初期濃度 (c_{NaCl}^0)

電気的中性(電荷バランス)

$$c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Na}^+} = c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{Cl}^-}$$

物質質量バランス(保存)

$$(V_s + V_t)c_{\text{Na}^+} = V_t c_{\text{NaCl}}^0$$

$$(V_s + V_t)c_{\text{NO}_3^-} = V_s c_{\text{AgNO}_3}^0$$

滴定中は常に成り立つ

$$p_{\text{Ag}^+} = -\log_{10} c_{\text{Ag}^+} = \frac{pK_{\text{sp}}}{2} + \frac{1}{\ln(10)} \sinh^{-1} \left[\frac{(1/\sqrt{K_{\text{sp}}})(p-1)}{2(p/c_t^0 + 1/c_s^0)} \right]$$

$$pK_{\text{sp}} = -\log_{10} K_{\text{sp}}$$

$$p = \frac{V_t c_{\text{NaCl}}^0}{V_s c_{\text{AgNO}_3}^0} \quad \text{滴定率} \quad \text{当量点 } p = 1$$

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

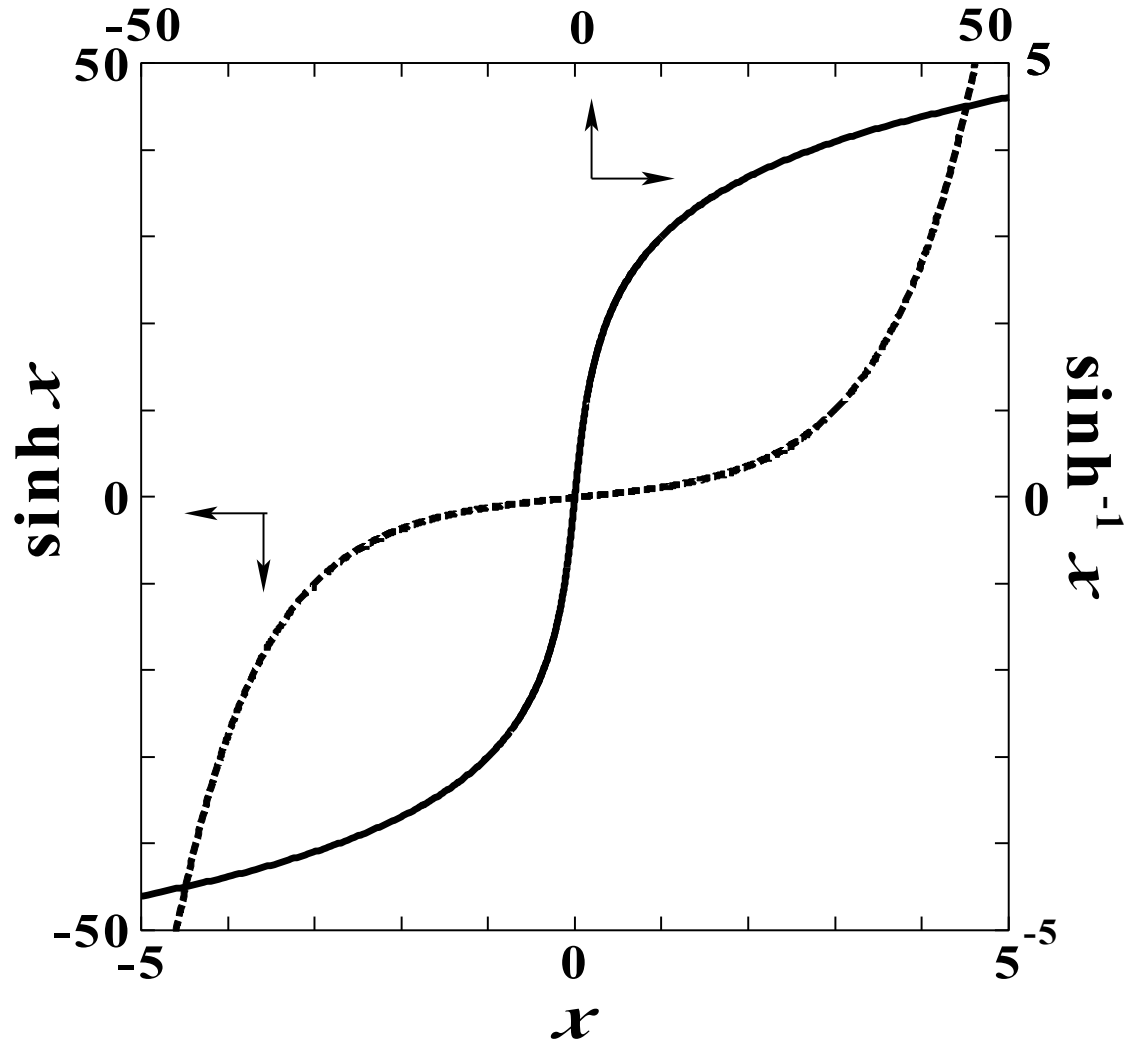
$$\sinh^{-1} x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$$

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

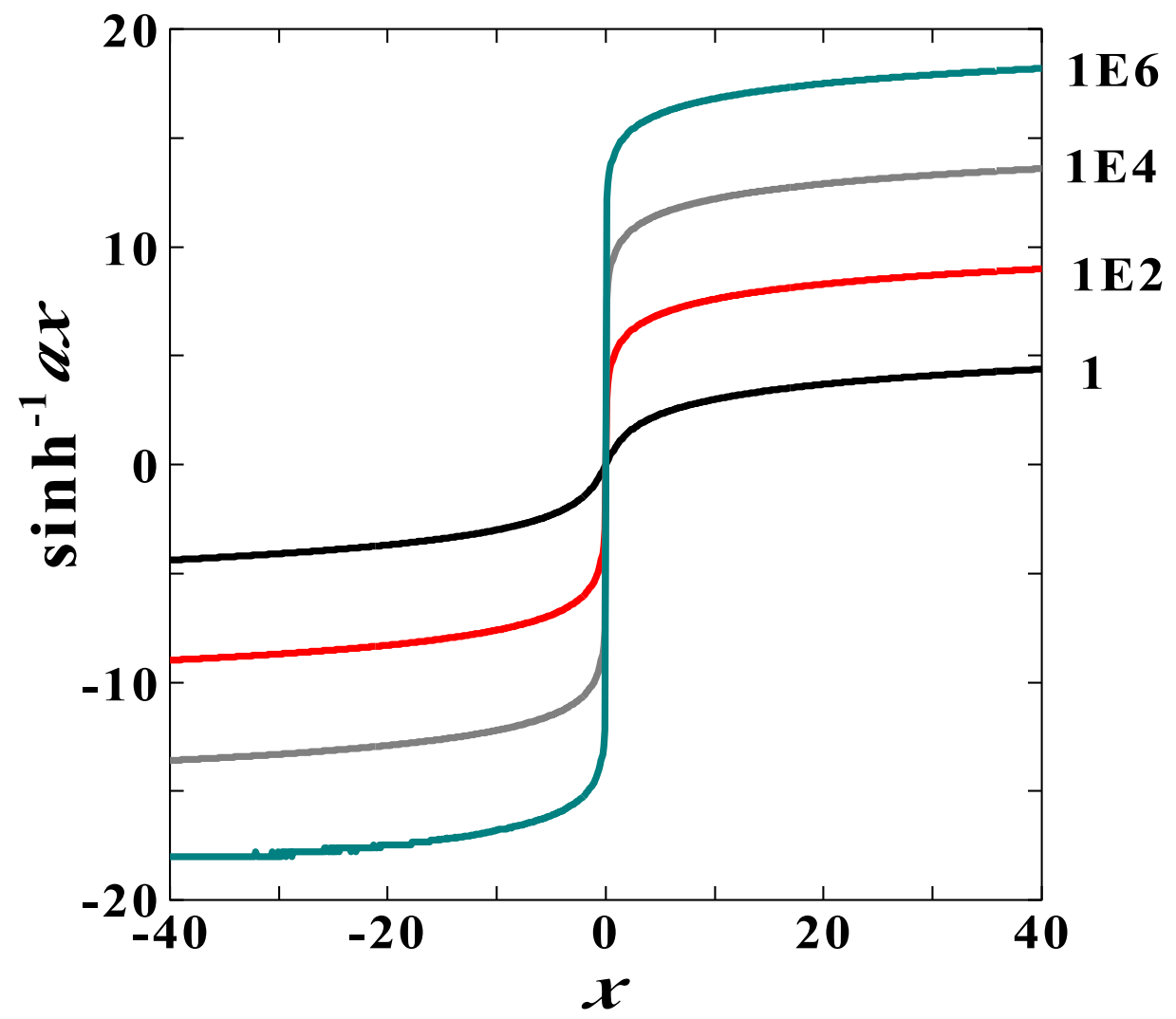
$$\sinh^{-1} x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$$



の形



$\sinh^{-1} ax$ の立ち上がりの鋭さ



$$p_{\text{Ag}^+} = -\log_{10} c_{\text{Ag}^+} = \frac{pK_{\text{sp}}}{2} + \frac{1}{\ln(10)} \sinh^{-1} \left[\frac{(1/\sqrt{K_{\text{sp}}})(p-1)}{2(p/c_t^0 + 1/c_s^0)} \right]$$

滴定曲線一般に共通する形



「分析化学の基礎」(化学同人)