

16. ポテンシオメトリー(電位差分析法)

ポテンシオメトリーは、溶液中に浸した電極の電位を測定することにより、直接あるいは間接に物質の活量または濃度を決定する方法である。溶液中にある特定の

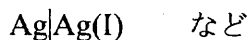
化学種に対して電位応答する指示電極と溶液組成には無関係に一定電位を示す参照電極からなる電池を構成し、電極間の電位差(起電力)を測定する。この電位差は電位を決定するのにはたらいだ化学種の活量と Nernst 式によって関連づけられる。

ポテンシオメトリーに用いられる電極にはいくつかの種類がある。pH の測定に用いられるガラス膜電極もそのひとつである。ここでは、本実験で用いる2種類の電極について簡単な解説を行う。

電子の授受を伴う指示電極

このタイプの電極はさらにいくつかの場合に分けることができる。

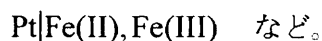
- (1) 金属と金属イオンからなる電極



- (2) 金属をその難溶性塩で被覆した電極



- (3) 電極は不活性であり、その表面で酸化-還元反応が進行する電極



(1)の銀電極に対応する Nernst 式は、

$$E = E_{\text{Ag}/\text{Ag(I)}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag(I)}} \quad (1)$$

であり、適切な参照電極に対して銀電極の電位を測定すると、その値は溶液中の銀イオンの活量を反映する。

また、(2)の銀-塩化銀電極の Nernst 式は、

$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$