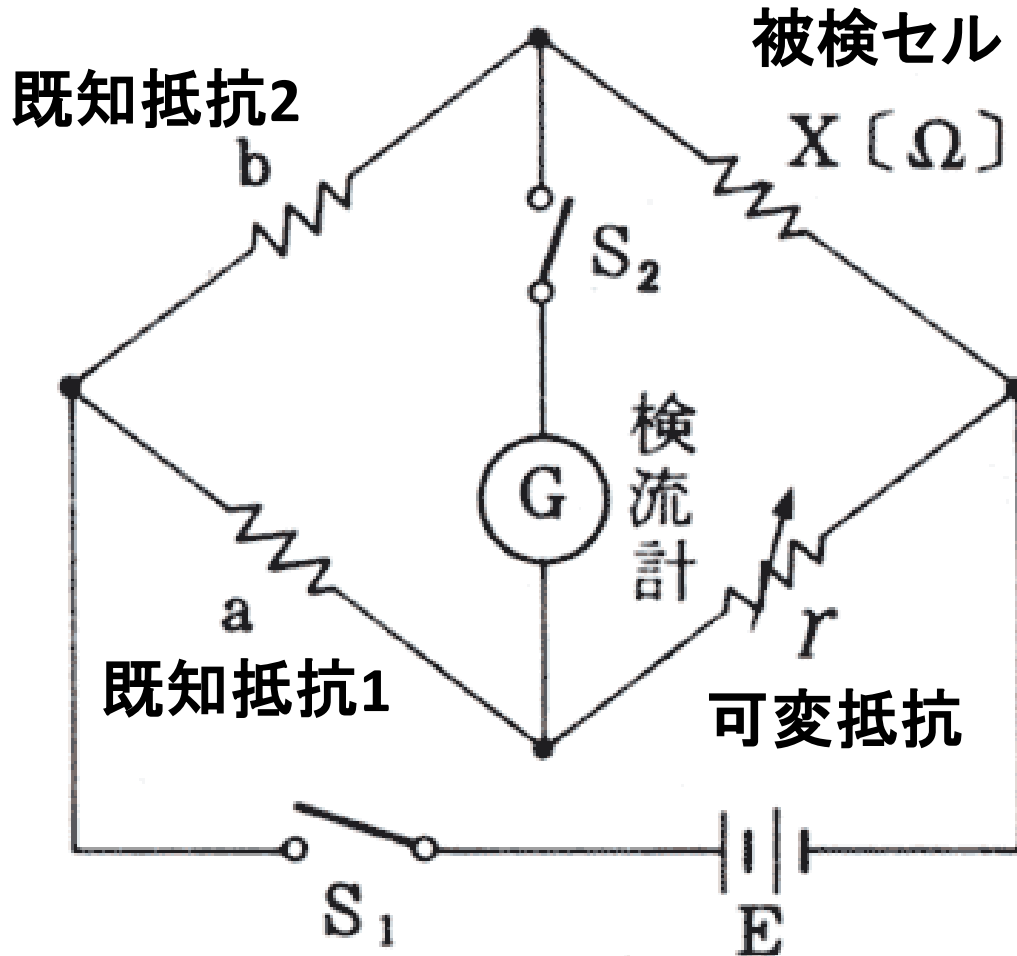


前回の問題の解説

電気伝導度の測定法？

・ホイートストーンブリッジ(直流)

あるいはコールラウシュブリッジ(交流)



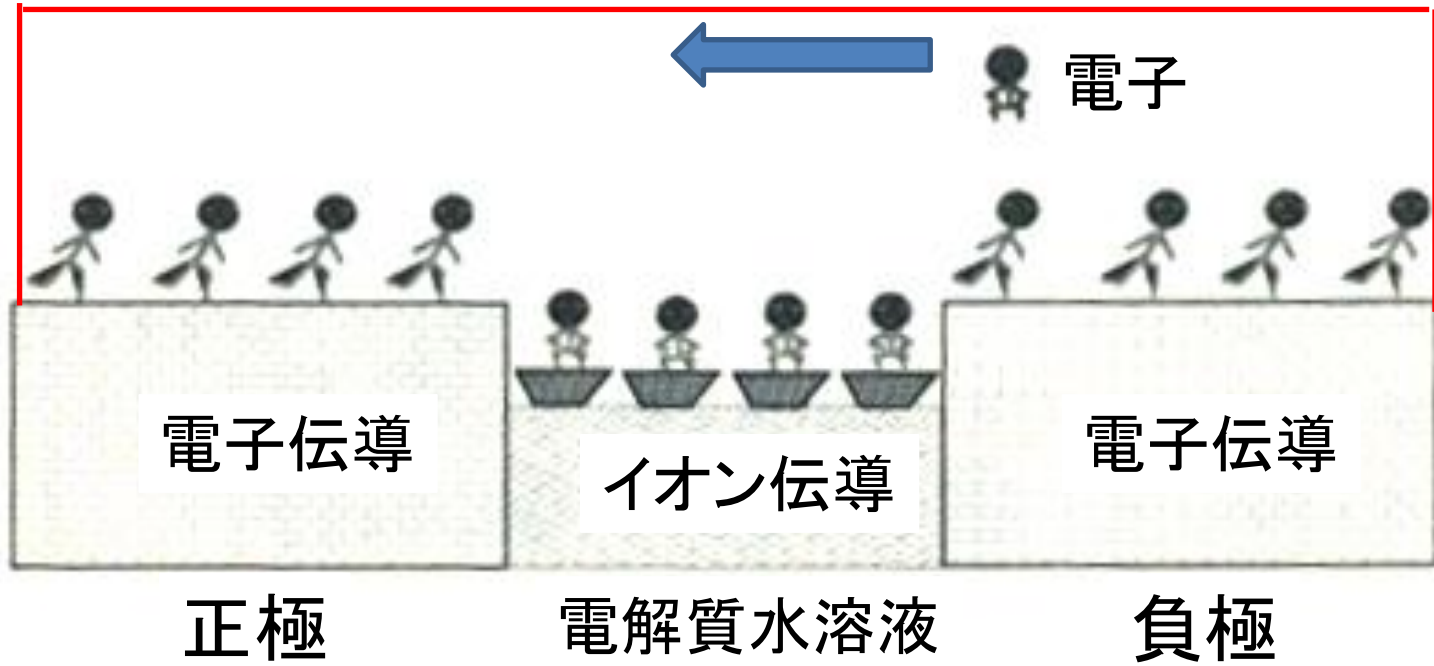
$$b/a = X/r$$



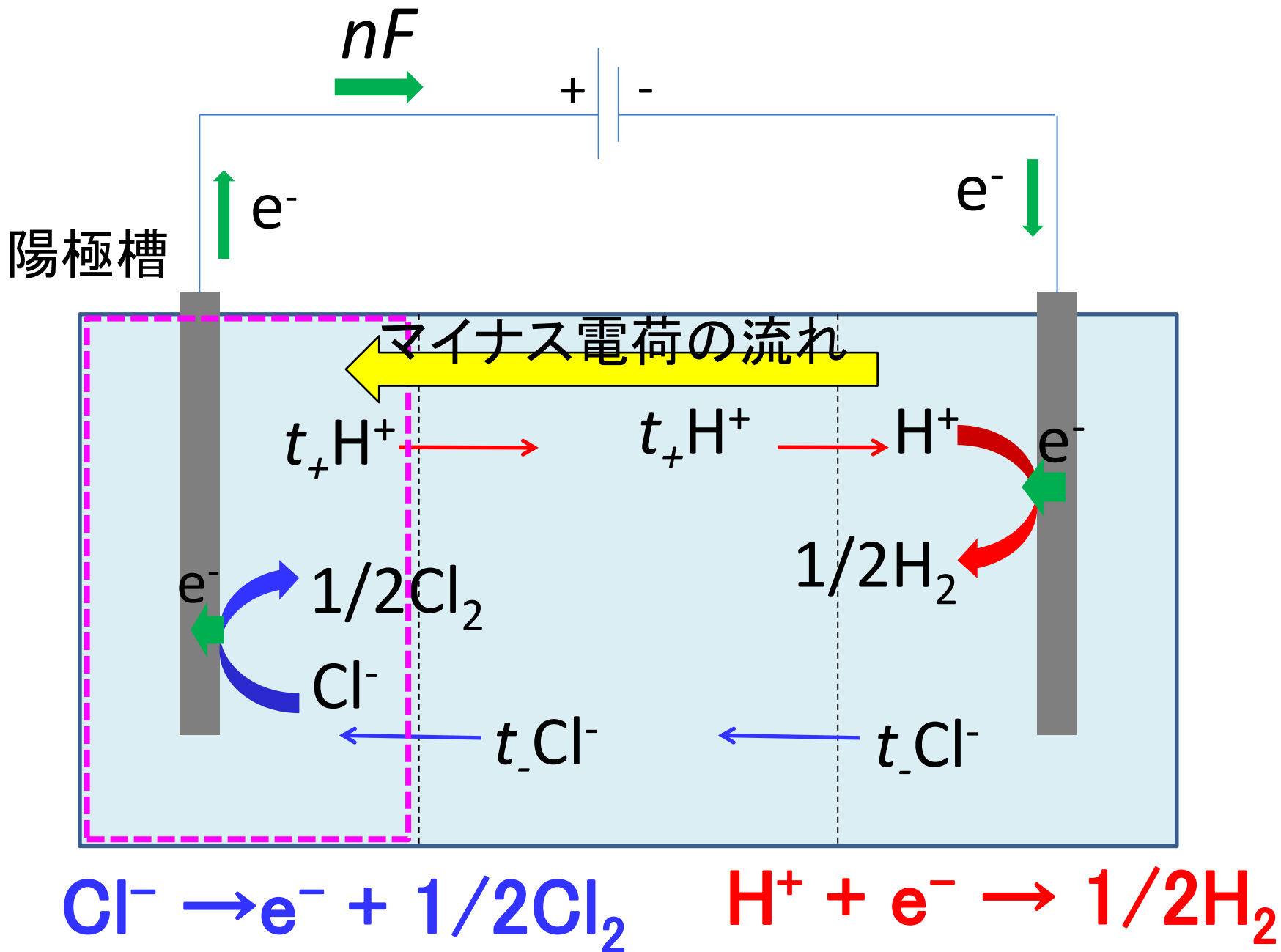
$$X = r \cdot b/a$$

可変抵抗を変えて、検流計がゼロを示す点を見つける。

閉じた回路の中を電子が回らないと電気は流れない。



イオンを含む溶液



学生実験

- ・物質生命化学実験I, II
物理化学系

I-5 電気分解

I-6 電気伝導度と電離平衡

II-2 緩衝溶液

無機化学系

II-2 電位差滴定

- ・物質生命化学専修実験
物理化学系

1. 電極電位

無機化学系

7. 無電解銅めっき

基礎電気化学(12)

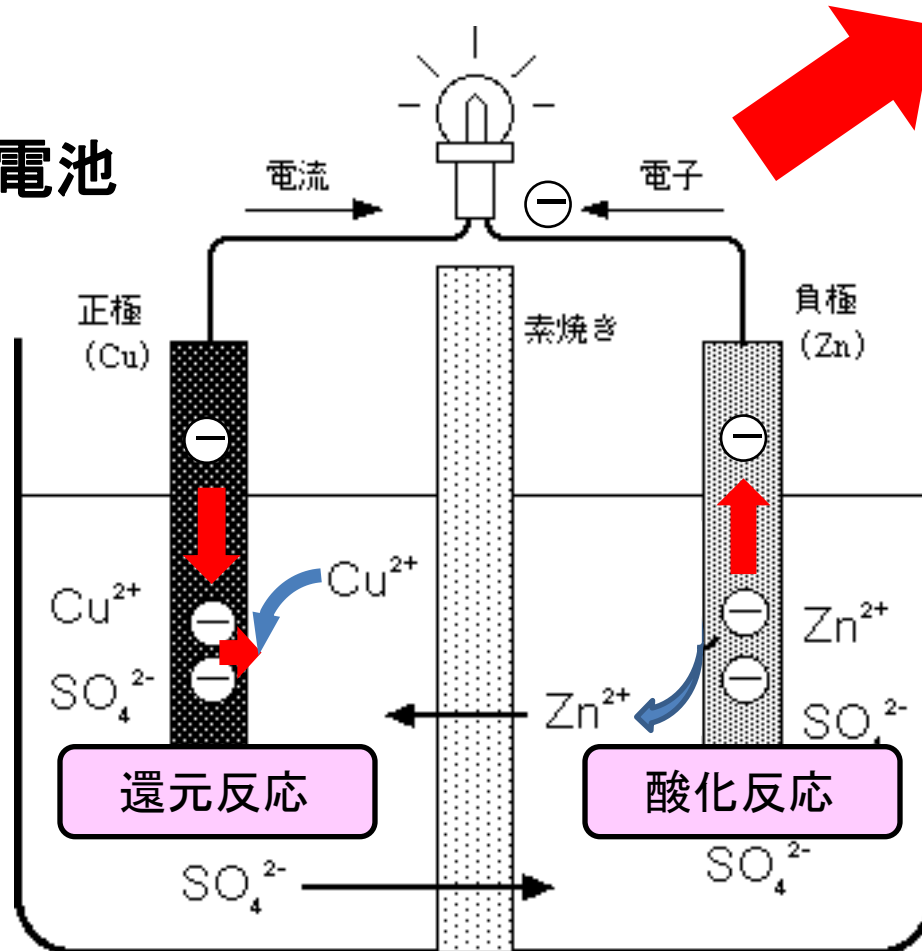
~ネルンストの式と分解電圧, 過電圧(I)~

2010-12-13

電池

電気エネルギーを取り出す

ダニエル電池



- 電池 (自発的に起こる反応)

$$\Delta G < 0$$

起電力??

ダニエル電池

<半電池反応式>



(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

酸化体

起電力??

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

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

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

標準起電力

濃度項

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

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



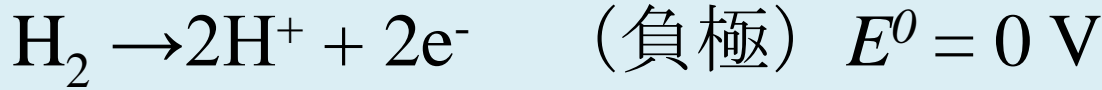
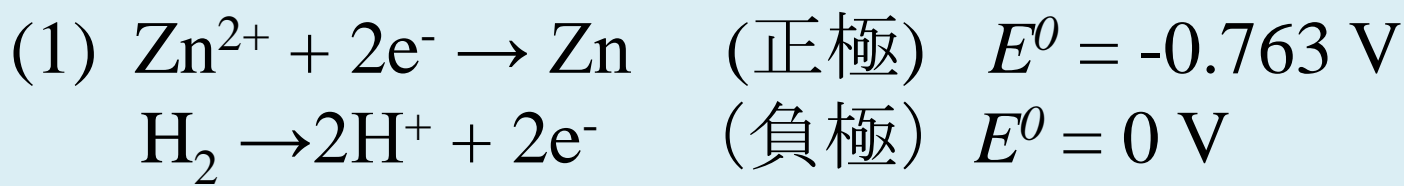
濃度が10倍になると起電力は約60 mV変化する。

問題4

次の反応の中で自然に矢印の方向に反応が進むものはどれか。

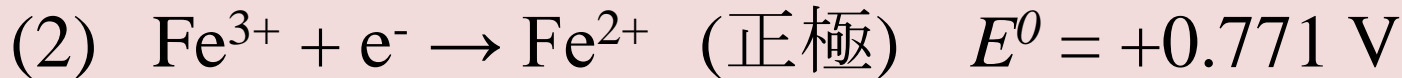
反応の起電力を計算し， $\Delta G = -nFE$ を用いて判定を行うこと。

- $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Zn} + 2\text{H}^+$
- $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2(\text{g})$
- $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}(\text{g})$



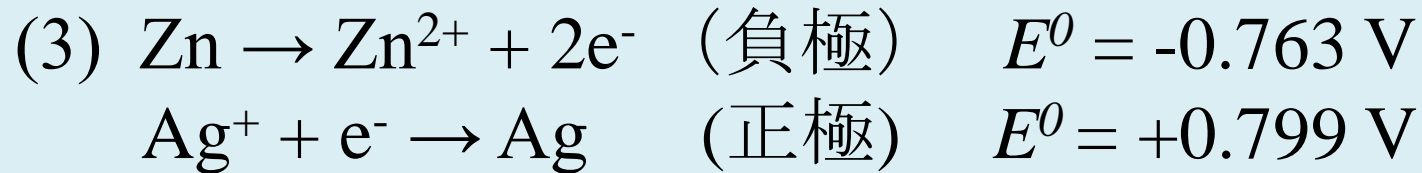
$$\begin{aligned} \text{標準状態における起電力 } E^0 &= E^0_{\text{正}} - E^0_{\text{負}} \\ &= -0.763 - 0 = -0.763 \text{ V} \end{aligned}$$

$\Delta G = -nFE^0 > 0$ よって自然に矢印の方向に反応が進まない。



$$E^0 = E^0_{\text{正}} - E^0_{\text{負}} = +0.771 - 1.36 \text{ V} = -0.589 \text{ V}$$

$\Delta G = -nFE^0 > 0$ よって自然に矢印の方向に反応が進まない。



$$E^0 = E^0_{\text{正}} - E^0_{\text{負}} = 0.799 - (-0.763) = 1.562 \text{ V}$$

$\Delta G = -nFE^0 < 0$ よって自然に矢印の方向に反応が進む。

小テスト 3-1

次の反応の25°Cにおける電池の起電力を計算せよ。ネルンストの式には活量ではなく、モル濃度を用いることができるとする。



$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - 0.0591/2 \log[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2 \\ &= 1.562 - 0.0591/2 \log(0.025/0.005/0.005) \\ &= 1.473 \text{ V} \end{aligned}$$



負極

負極槽

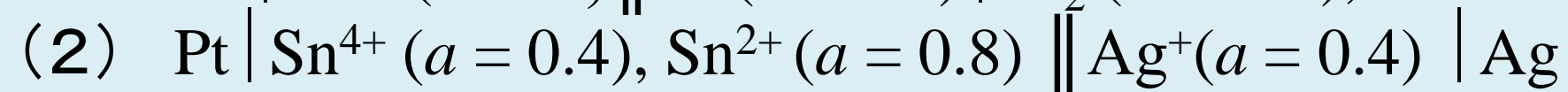
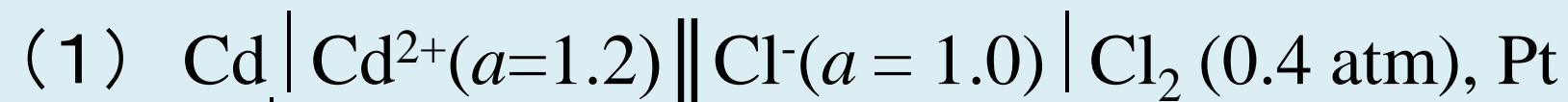
正極槽

正極

左側が負極の反応，つまり酸化反応が起きる。

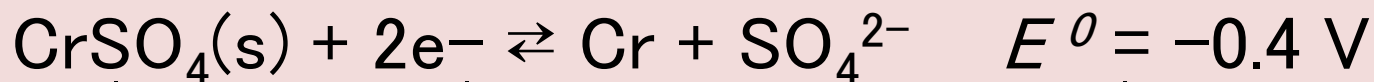
練習問題 12-1

次の電池の25°Cでの各電極での反応と電極電位, および電池起電力を計算せよ。 a は活量を表す。



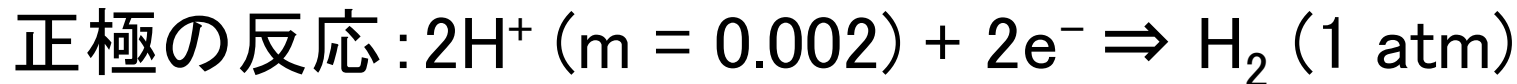
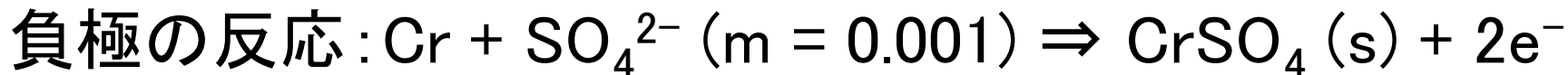
小テスト 3-2

次のデータが与えられている。



(1) $\text{Cr} \mid \text{CrSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4 (m = 0.001) \mid \text{H}_2 (1 \text{ atm}), \text{Pt}$ の電池反応を書け。

(2) 25°C におけるこの電池の起電力を計算せよ。



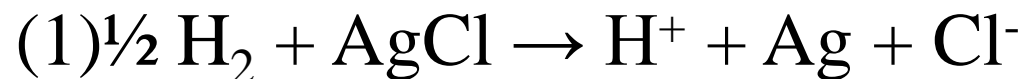
$$E = 0.4 - 0.0591/2 \log(1/(0.002)^2/0.001) = 0.152 \text{ V}$$

練習問題 12-2

次の反応の25°Cにおける標準起電力は0.222 Vである。



- (1) 各電極で起こる反応を書け。
- (2) H₂の圧力が0.50 atm, HClの重量モル濃度が0.50である場合の起電力を計算せよ。ただし, HClの平均活量係数は0.757, H₂気体は理想気体であると仮定する。



$$(2) \text{起電力 } E = E^0 - RT/(nF) \ln ([\text{H}^+][\text{Cl}^-]/[\text{H}_2]^{1/2})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.50 \times 0.757 = 0.3785, [\text{H}_2] = 0.5$$

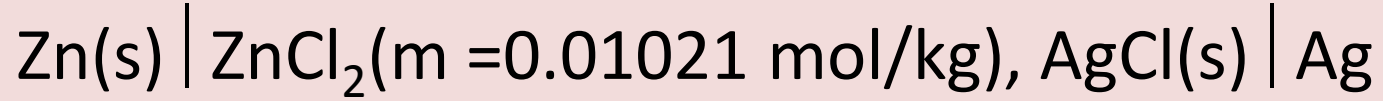
$$E = 0.222 - 8.314 \times 298 / (1 \times 96485) \ln (0.3785 \times 0.3785 / 0.5^{1/2})$$

$$= 0.222 - 0.0591 \log (0.3785 \times 0.3785 / 0.5^{1/2})$$

$$= 0.222 - 0.0591 \log (0.2026) = 0.222 + 0.0409 = 0.2629 \text{ V}$$

小テスト12

次の反応の25°Cにおける標準起電力は1.156 Vである。



ZnCl₂の平均活量係数はいくらか。