

# 前回の小テストの解説

# 小テスト5

25°Cにおける次の塩のx mol/kgのイオン強度、平均活量係数、平均活量を求めよ。計算には、Debye-Huckelの極限則を用いよ。

学籍番号末尾0:  $\text{MgCl}_2$ , 0.001 mol/kg

学籍番号末尾1:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0.001 mol/kg

学籍番号末尾2:  $\text{MgCl}_2$ , 0.002 mol/kg

学籍番号末尾3:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0.003 mol/kg

学籍番号末尾4:  $\text{MgCl}_2$ , 0.004 mol/kg

学籍番号末尾5:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0.005 mol/kg

学籍番号末尾6:  $\text{MgCl}_2$ , 0.006 mol/kg

学籍番号末尾7:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0.007 mol/kg

学籍番号末尾8:  $\text{MgCl}_2$ , 0.008 mol/kg

学籍番号末尾9:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0.009 mol/kg

例えば,

(1)  $\text{MgCl}_2$ , 0.006 mol/kgの場合



$$v^+ = 1, v^- = 2,$$

$$I = \frac{1}{2} \{ 0.006 \times 2^2 + 2 \times 0.006 \times (-1)^2 \} = 0.018$$

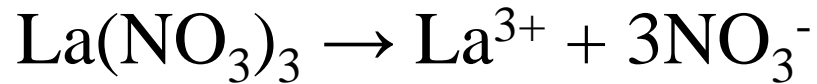
$$\text{Log } r_{\pm} = 0.5091 \times 2 \times (-1) \times (0.018)^{1/2} = -0.137$$

$$r_{\pm} = 0.730$$

$$a_{\pm} = 0.730 \{ 0.006 \times (1^1 \times 2^2) \}^{1/3} = 6.95 \times 10^{-3}$$

例えば,

(2)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0.005 mol/kgの場合



$$v^+ = 1, v^- = 3,$$

$$I = \frac{1}{2}\{0.005 \times 3^2 + 3 \times 0.005 \times (-1)^2\} = 0.03$$

$$\text{Log } r_{\pm} = 0.5091 \times 3 \times (-1) \times (0.03)^{1/2} = -0.2645$$

$$r_{\pm} = 0.544$$

$$a_{\pm} = 0.544\{0.005 \times (1^1 \times 3^3)^{1/4}\} = 6.20 \times 10^{-3}$$

# 解答のまとめ

学籍番号末尾	イオン強度	平均活量係数	平均濃度	平均活量
0	0.003	0.879	0.00158	0.00139
1	0.006	0.762	0.00227	0.00173
2	0.006	0.834	0.00317	0.00264
3	0.018	0.624	0.00683	0.00426
4	0.012	0.774	0.0063	0.00487
5	0.03	0.544	0.0114	0.0062
6	0.018	0.73	0.0095	0.00693
7	0.042	0.486	0.0159	0.00773
8	0.024	0.695	0.0127	0.0088
9	0.054	0.442	0.0205	0.009

# 基礎電気化学(6)

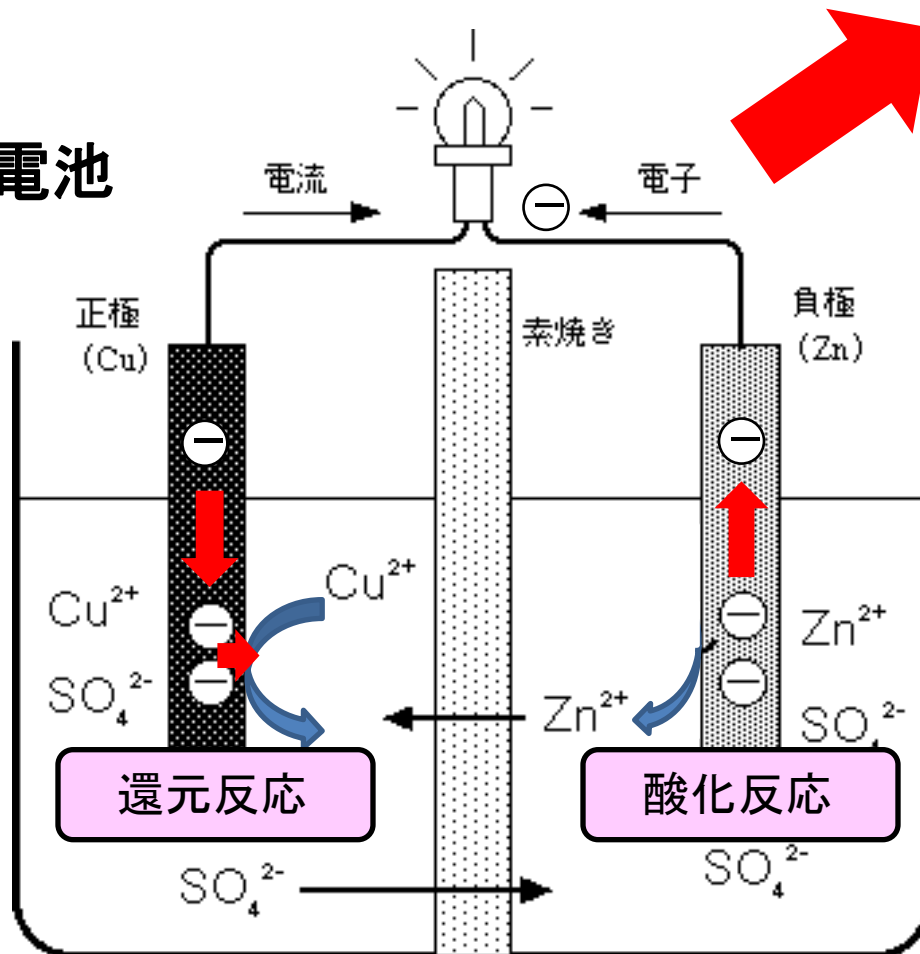
~起電力とギブスエネルギー, 起電力の活量変化,  
起電力と平衡定数~

2010-11-1

# 電池

電気エネルギーを取り出す

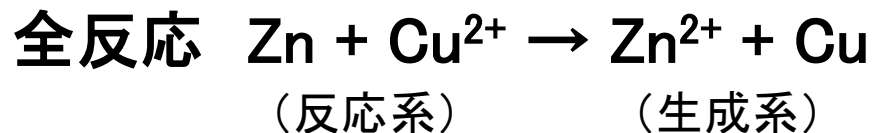
## ダニエル電池



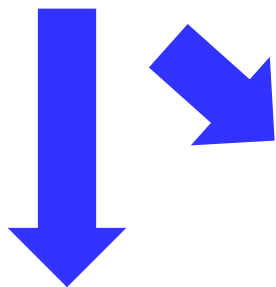
- 電池 (自発的に起こる反応)

$$\Delta G < 0$$

## ダニエル電池



$$\Delta G = G_{\text{生成}} - G_{\text{反応}} < 0$$



$$\Delta G = -nFE$$

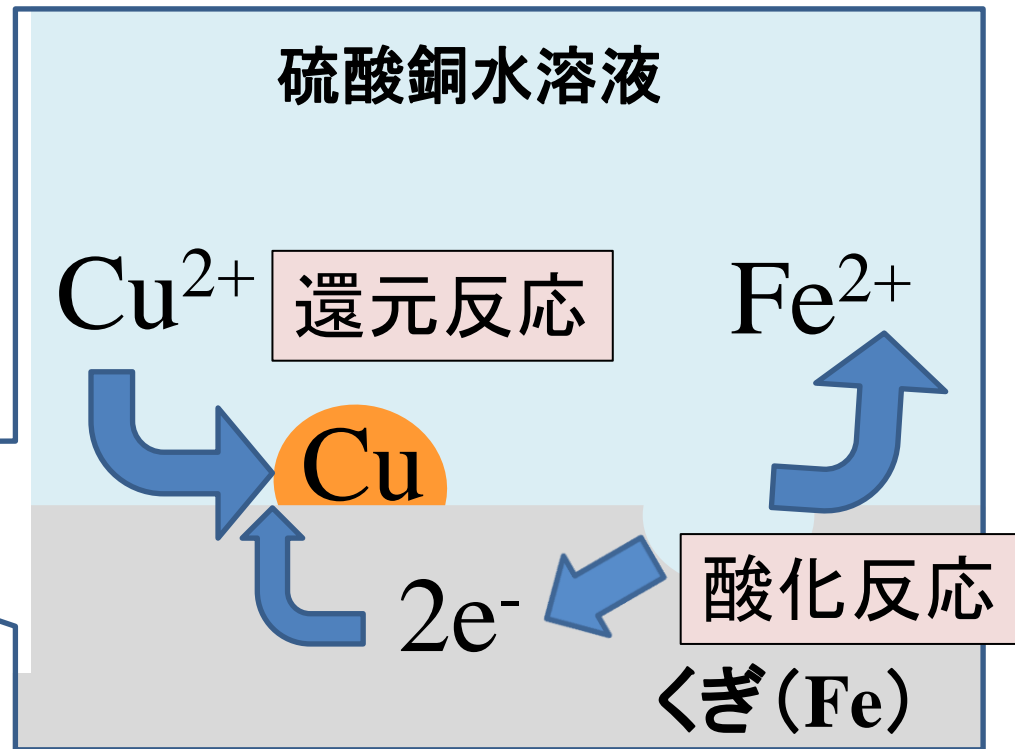
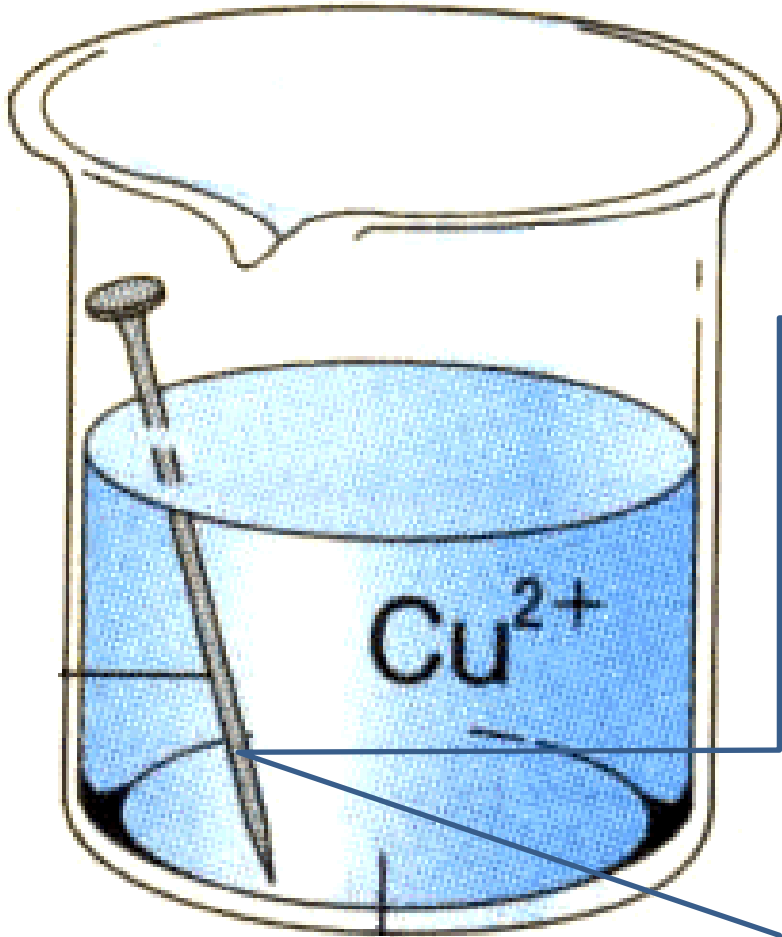
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S = ?$$

$$\Delta H = ?$$



# 局部電池反応



$$\Delta S = ?$$

$$dG = VdP - SdT \quad (\cancel{VdP} = \cancel{SdT})$$

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

$G, S$  を  $\Delta G, \Delta S$  で置き換えると

$$(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$$

$$\text{つまり } \Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_P$$

$\Delta G = -nFE$  を用いて,

$$\Delta S = nF(\partial E / \partial T)_P$$

$$G=H-TS$$

それぞれの性質の無限小の変化に対して、

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (1)$$

となる。ここで  $H=U+pV$  であるから、

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad (2)$$

が得られる。これを用いると式(1)は以下のように書き換えることができる。

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (3)$$

閉鎖系に関しては、

$dU = TdS - pdV$  となるから、これを式(3)に加えると、

$$\begin{aligned} dG &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT \end{aligned}$$

となる。

$$\Delta H = ?$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ から}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

$$\Delta S = -nF(\partial E / \partial T)_p \text{ を用いて}$$

$$\Delta H = -nFE + nFT(\partial E / \partial T)_p$$

電氣的測定は熱測定よりも容易で精度も良く、より多くのデータを得ることができる。

# 起電力の濃度依存性



[目的]

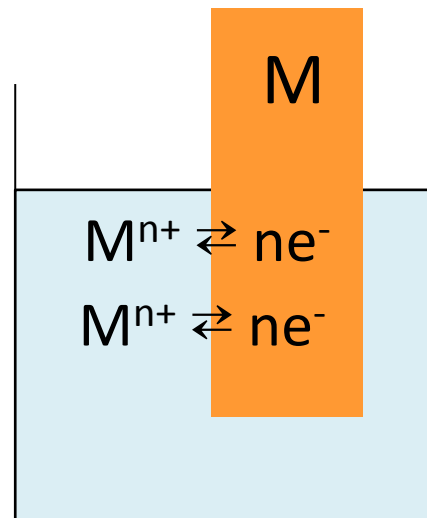
硫酸銅水溶液中に浸されている銅電極の電位を,  $\text{Cu}^{2+}$ イオンの濃度を変えて測定し, 銅の標準電極電位および各濃度における硫酸銅の活量係数を求める。

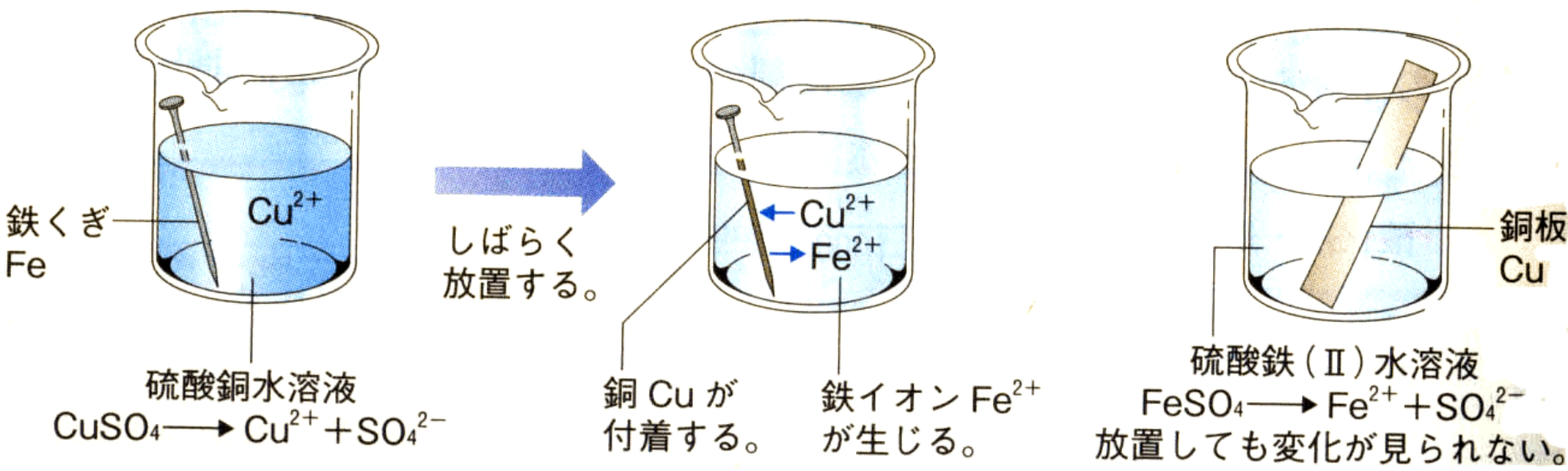
[理論]

金属Mの板をその金属イオンの $\text{M}^{n+}$ を含む溶液を浸すと,



のように電子の授受反応が起こり, 溶液と電極との間に一定の電位差を生じて平衡に達する。





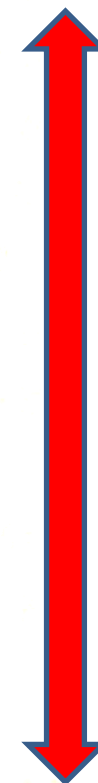
**重要**  
**BEST**

イオン化列 カソウ カ ナ マ ア ア テ ニ  
 $K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni >$   
スン ナ ヒ ド ス ギル ハク(借) キン  
 $Sn > Pb > (H_2) > Cu > Hg > Ag > Pt > Au$

イオン化傾向 {  
 大きい金属 { 陽イオンになりやすい。  
                   ↓  
                   溶け出しやすい。  
 小さい金属 { 陽イオンになりにくい。  
                   ↓  
                   析出しやすい。

電 極	電 極 反 応	$E^\circ$ (V)
Li Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e → Li	-3.045
K K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e → K	-2.925
Ca Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e → Ca	-2.866
Na Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e → Na	-2.714
Mg Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e → Mg	-2.363
Al Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e → Al	-1.662
Zn Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0.763
Fe Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e → Fe	-0.440
Cd Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e → Cd	-0.403
Ag AgI (s), I <sup>-</sup>	AgI + e → Ag + I <sup>-</sup>	-0.151 8
Sn Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> + 2e → Sn	-0.140
Pb Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e → Pb	-0.126
Fe Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 3e → Fe	-0.036
Pt, H <sub>2</sub>  H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>2</sub>	0
Ag AgBr, Br <sup>-</sup>	AgBr + e → Ag + Br <sup>-</sup>	+0.071 3
Pt Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e → Sn <sup>2+</sup>	+0.15
Ag AgCl (s), Cl <sup>-</sup>	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0.222 5
Cu Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e → Cu	+0.337
Pt, I <sub>2</sub>  I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e → 2I <sup>-</sup>	+0.535 5
Pt Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e → Fe <sup>2+</sup>	+0.771
Hg Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e → Hg	+0.789
Ag Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e → Ag	+0.799 1
Pt Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	2Hg <sup>2+</sup> + 2e → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0.920
Pt, Br <sub>2</sub>  Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e → 2Br <sup>-</sup>	+1.065 2
Pt, Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e → 2Cl <sup>-</sup>	+1.359 5

高い



電子のレベル

低い

# 起電力??

## ダニエル電池



(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



# 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

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

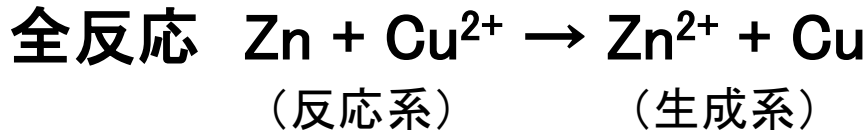
$$RT/F \ln a = 8.314 \times 298/96485 \times 2.303 \log a = 0.0591 \log a$$



濃度が10倍になると起電力は約60 mV変化する。

# 平衡定数??

## ダニエル電池



$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{2+}]}$$

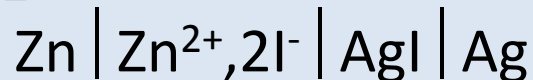
$$\Delta G^0 = -nFE^0 \text{ より}$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

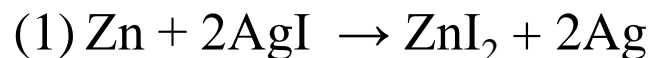
標準起電力を求めれば, その反応の平衡定数が求められる。

### 練習問題 3-1

次の電池の25°Cにおける標準起電力は0.601 Vである。



- (1) この電池で起こる反応を全反応形で書きなさい。
- (2) 25°Cにおけるこの電池内の反応の標準エントロピー変化を求めよ。ただし, Ag, Zn, AgI, I(aq), Zn<sup>2+</sup>(aq)の25°Cにおける標準エントロピーはそれぞれ42.7, 41.1, 115.4, 109.6, -107.1 J/(K·mol)である。
- (3) この電池の $(\partial E^0/\partial T)_p$ を求めよ。
- (4) この電池内の反応の25°Cにおける $\Delta H$ を求めよ。



(2) 反応系のエントロピー  $\Delta S_{\text{反応}} = 41.1 + 2 \times 115.4 = 271.9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

生成系のエントロピー  $\Delta S_{\text{生成}} = 2 \times 109.6 + 2 \times 42.7 - 107.1 = 60.5 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{生成}} - \Delta S_{\text{反応}} = -74.4 \text{ J/K}$$

(3)  $(\partial E^0/\partial T)_p = -\Delta S/(nF) = -74.4 \text{ (J/K)}/2/96485 \text{ (J/V)} = -3.86 \times 10^{-4} \text{ (V/K)}$

ここで  $F = 96485 \text{ C} = 96485 \text{ J/V}$

(4)  $\Delta H = -nFE + nFT(\partial E/\partial T)_p$  から

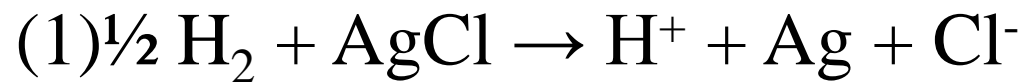
$$\Delta H = -2 \times 96485 \text{ (C)} \times 0.601 \text{ (V)} + 2 \times 96485 \text{ (C)} \times 298 \text{ (K)} \times -3.86 \times 10^{-4} \text{ (V/K)} = -138 \text{ kJ.}$$

## 練習問題 3- 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) 起こる全反応式を書け。
- (2) H<sub>2</sub>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, H<sub>2</sub>気体は理想気体であると仮定する。



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

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

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

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

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

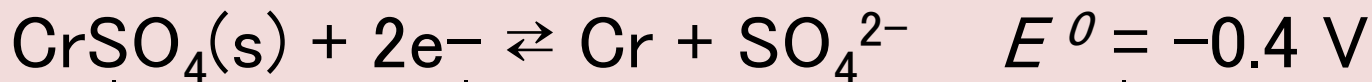
### 小テスト 3- 1

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。



### 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。