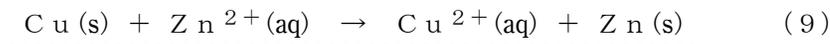
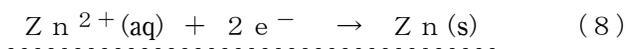
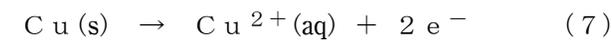
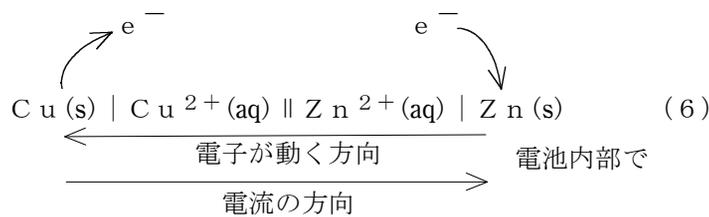
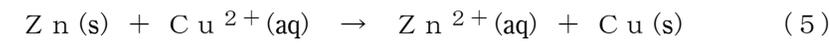
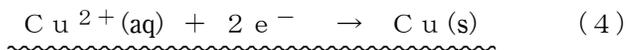
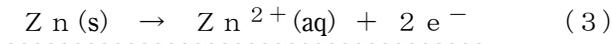
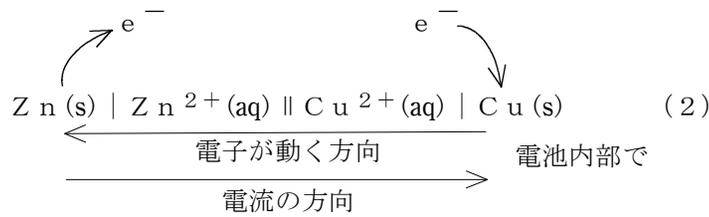
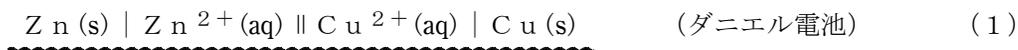


第14章 電池と起電力

§ 1. 電池と反応

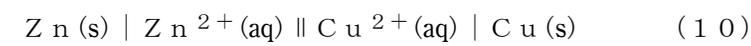
[電池]



[問1] つぎの電池記号について、それぞれの電極での反応と電池全体の反応を示せ。

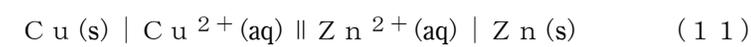
- (a) $\text{Mg(s)} | \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cd(s)}$
 (b) $\text{Cd(s)} | \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) || \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) | \text{Mg(s)}$
 (c) $\text{Ni(s)} | \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) || \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$
 (d) $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) | \text{Fe(s)}$
 (e) $\text{Pb(s)} | \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) || \text{Al}^{3+}(\text{aq}) | \text{Al(s)}$

§ 2. アノードとカソード, 正極と負極



Zn極: アノード (陽極), 負極

Cu極: カソード (陰極), 正極

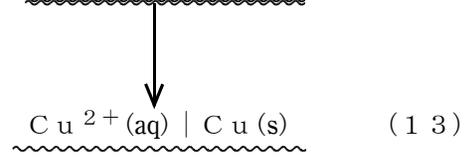
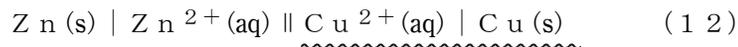


Cu極: アノード (陽極), 正極

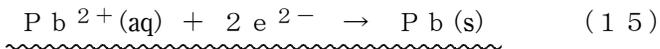
Zn極: カソード (陰極), 負極

§ 3. 電極と電極反応

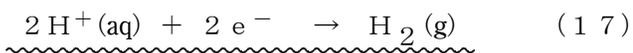
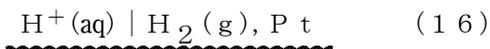
[電極(半電池)]



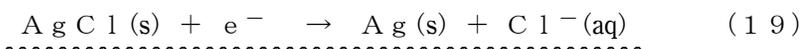
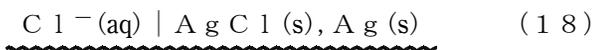
[金属電極]



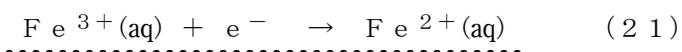
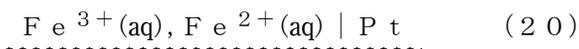
[気体電極]



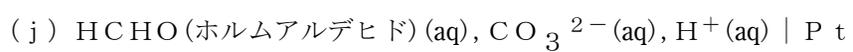
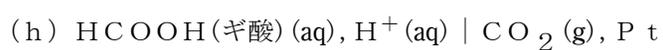
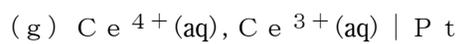
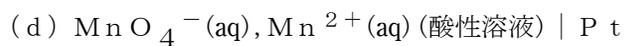
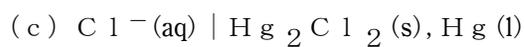
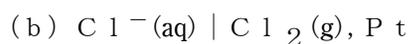
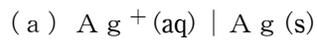
[第二種電極]



[酸化還元電極]



[問2] つぎの電極の反応を書け。



§ 4. 電池の反応自由エネルギーと起電力

[電気による仕事]

$$w_{el} = -nFE \quad (22)$$

[反応自由エネルギーと起電力]

$$\Delta G_r = -nFE \quad (23)$$

[補足1] 平衡状態であるにも関わらず ΔG_r が "零" ではないのは、次の理由による。

前章までの仕事としては、圧力-体積仕事(P-V仕事)のみを考えてきた。この章では、電気による仕事 w_{el} が追加されるので、仕事は(P-V仕事を w_{PV} で表わすと)、

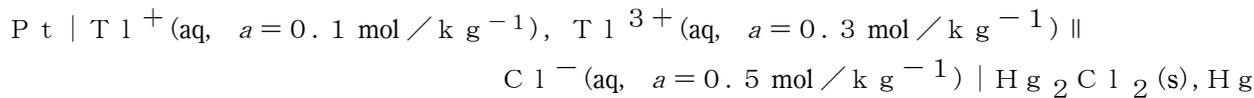
$$dw = dw_{PV} + dw_{el} \quad (\text{ただし, } dw_{PV} = -PdV)$$

この関係を、 $dU = dw + dq$, $H = U + PV$, $G = H - TS$ に代入すると、等温、等圧での変化について、

$$dG = dw_{el}$$

となる。電気仕事がない場合には $dG = 0$ であるから、平衡状態が電気仕事の分だけ移動することになる。これは、電極に電位が生じることによって平衡が移動し、カソード側は陽イオンは減少し陰イオンが増加する。

[問3] つぎの電池の 25°C での起電力を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(Tl^+, aq) / \text{kJ mol}^{-1} = -35.61$$

$$\Delta G_{f,298}^0(Tl^{3+}, aq) / \text{kJ mol}^{-1} = -276.86$$

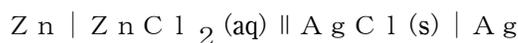
$$\Delta G_{f,298}^0(Cl^-, aq) / \text{kJ mol}^{-1} = -131.17$$

$$\Delta G_{f,298}^0(Hg_2Cl_2, s) / \text{kJ mol}^{-1} = -210.66$$

[問4] 水素は理想気体として、つぎの電池の 25°C での起電力を求めよ。



[問5] つぎの電池の 25°C での起電力 E は、 $ZnCl_2$ の濃度に対してつぎのようであった。この水溶液の密度は、 0.997 g cm^{-3} である。



濃度 / mol dm^{-3}	0.000772	0.001453	0.003112	0.006022
起電力 / V	1.2475	1.2219	1.1953	1.1742

$$\Delta G_{f,298}^0(Zn^{2+}, aq) = -147.21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(Cl^-, aq) = -131.17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(AgCl, s) = -109.72 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) それぞれの濃度でのイオン平均活量係数を求めよ。ただし、活量 a とモル濃度 m 及び活量係数 γ との間には、 $a(Zn^{2+}) = \gamma(Zn^{2+})m(Zn^{2+})$, $a(Cl^-) = \gamma(Cl^-)m(Cl^-)$

の関係があり、イオン平均活量係数は次式で与えられる。

$$\gamma_{\pm} \equiv [\{\gamma(Zn^{2+}, aq)\}\{\gamma(Cl^-, aq)\}^2]^{1/3}$$

(b) 次式によって表されるデバイーヒュッケルの極限法則による平均活量係数を求め、両者の値を比較せよ。

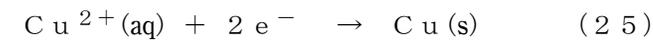
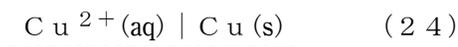
$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{e^2}{8\pi\epsilon kT} \left\{ \frac{2L^2 e^2 \rho_0}{\epsilon RT} \right\}^{1/2} I^{1/2}$$

ここで、 z_+ は陽イオンの電荷数、 z_- は陰イオンの電荷数、 ϵ は水の誘電率 ($6.954 \times 10^{-10} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)、 e は素電荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 ρ_0 は水の密度、 k はボルツマン定数である。I はイオン強度で

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \{m_i (z_i)^2\} \quad (m_i : \text{モル濃度, } z_i : \text{イオンの電荷数})$$

である。

§ 5. 電極電位



[標準電極電位]

$$E^0 = -\Delta G_r^* / nF \quad (26)$$

[電極電位]

$$E = -\Delta G_r / nF \quad (27)$$

[Nernstの式]

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]}\right) \quad (28)$$

[問6] 25°Cでの $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$ の標準電極電位は -0.126 V である。 $\Delta G_{f,298}^0$ ($\text{Pb}^{2+}, \text{aq}$) の値を求めよ。[問7] $\Delta G_{f,298}^0$ ($\text{Zn}^{2+}, \text{aq}$) の値は -147.21 kJ mol⁻¹ である。25°Cでの $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ の標準電極電位を求めよ。

§ 6. 電極反応の熱力学

[電極反応を伴う反応の反応エンタルピー]

$$\Delta H_r = nFT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E}{T} \right) \right\}_p \quad (29)$$

[電極反応を伴う反応の反応エントロピー]

$$\Delta S_r = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (30)$$

[問8] 銀-塩化銀電極

KCl (飽和溶液) | AgCl (s), Ag

の電極電位は、摂氏温度 t [°C] に関して、

$$E/\text{V} = 0.199 - 0.99 \times 10^{-3}(t-25) - 1.8 \times 10^{-6}(t-25)^2$$

である。

(a) この電極の反応を示せ。

(b) 25°Cでの反応自由エネルギー、反応エンタルピー、反応エントロピーを求めよ。

[問9] 飽和カロメル電極

KCl (飽和溶液) | Hg₂Cl₂ (s), Hgの電極電位は、摂氏温度 t [°C] に関して、

$$E/\text{V} = 0.2412 - 0.661 \times 10^{-3}(t/^\circ\text{C} - 25) - 1.75 \times 10^{-6}(t/^\circ\text{C} - 25)^2 - 0.910 \times 10^{-9}(t/^\circ\text{C} - 25)^3$$

である。

(a) この電極の反応を示せ。

(b) 25°Cでの反応自由エネルギー、反応エンタルピー、反応エントロピーを求めよ。