

×× 起電力と自由エネルギー

【電池の反応自由エネルギーと起電力】

[電気による仕事]

$$\underline{w_{el}} = -nFE \quad (20 \cdot 1)$$

[反応自由エネルギーと起電力]

$$\underline{\Delta G_r} = -nFE \quad (20 \cdot 2)$$

[問 20・1] 化学反応などの状態の変化に伴うエネルギーの移動としては、これまでは、熱と仕事を考慮してきた。ここでは、それらに加えて、電気エネルギーの移動がある場合を考えてみる。

電気エネルギーによる仕事の量は「電気量 × 電圧」で与えられる。ただし、「電気量 × 電圧」は外部に向かってなされる仕事である。エネルギーの出入を「熱」や「仕事」と合わせると、正負が逆転する。電子の移動に伴う反応式での「電子 (e^-) の係数」を n 、ファラデー定数を F 、起電力を E とすると、 $w_{el} = -nFE$ で示されることを確かめよ。

[問 20・2] (a) 電気による仕事がある場合には、平衡状態であるにも関わらず、 ΔG_r が“零”ではない。前章まででは仕事としては、「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} が加わっている。仕事は (P-V 仕事を w_{PV} で表わすと)、

$$d w = d w_{PV} + d w_{el} \quad (\text{ただし, } d w_{PV} = -P d V)$$

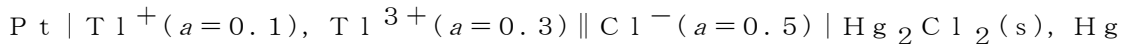
である。この式と、 $d U = d w + d q$ 、 $H = U + P V$ ($\rightarrow d H = d U + P d V + V d P$)、 $d S = d q / T$ 、 $G = H - T S$ ($\rightarrow d G = d H - T d S - S d T$) の関係式から、等温、等圧の条件下 ($\rightarrow d T = 0$, $d P = 0$) で $d G$ を求めると、

$$d G = d w_{el}$$

となることを確かめよ。

(b) 電気仕事がない場合の等温、等圧の平衡状態では $d G = 0$ である。平衡状態での各成分の濃度が、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、起電力 E が正の場合、カソード側では陽イオンが減少し、陰イオンが増加することを確かめよ。

[問 20・3] つぎの電池の 25 °C での起電力を求めよ。ただし、 a の単位は [mol / k g] である。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(T l^+, aq) / k J \text{ mol}^{-1} = -35.61$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(T l^{3+}, aq) / k J \text{ mol}^{-1} = -276.86$$

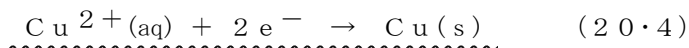
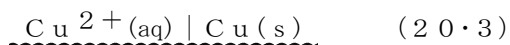
$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(C l^-, aq) / k J \text{ mol}^{-1} = -131.17$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(H g_2 C l_2, s) / k J \text{ mol}^{-1} = -210.66$$

[問 20・4] 水素は理想気体として、25 °C での起電力を求めよ。



【電極電位】



[標準電極電位]

$$E^\circ = -\Delta G_r^* / nF \quad (20\cdot5)$$

[電極電位]

$$E = -\Delta G_r / nF \quad (20\cdot6)$$

[Nernst の式]

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) \quad (20\cdot7)$$

[問 20・5] 25 °C での $\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$ の標準電極電位は -0.126 V である。

$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Pb}^{2+}, \text{aq})$ の値を求めよ。

[問 20・6] $\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1}$ の値は -147.21 である。25 °C での $\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$ の標準電極電位を求めよ。

【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]

$$\Delta H_r = nFT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E}{T} \right) \right)_p \quad (20\cdot8)$$

[電極反応を伴う反応の反応エントロピー]

$$\Delta S_r = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (20\cdot9)$$

[問 20・7] $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{KCl} (1 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}$
の起電力は、摂氏温度 t [°C] に関して、

$$E/\text{V} = 0.0455 + 3.38 \times 10^{-4} (t - 25)$$

である。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。