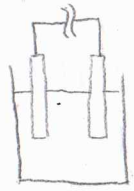


ネルンストの式

☆電気化学セルの基本



電気化学セル

ガルバニ電池
化学反応により電気を生み出す

電解槽

外部電流源により反応を起こす

電気化学セルの構成要素: 電極2つと電解質

正極、負極: 電池の電極 (中学、高校)

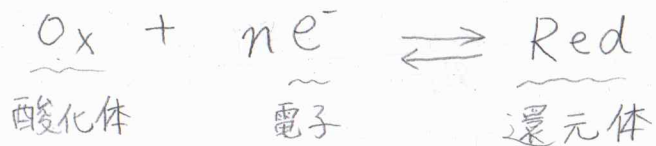
陽極、陰極: 電解槽の電極

極性の定義 (電池の場合)

- 外部回路から電流が流入 → アノード (負極、陽極)
- 外部回路に電流が流出 → カソード (正極、陰極)

- 電解質から電子が流入 → アノード (負極、陰極)
- 電解質へ電子を放出 → カソード (正極、陽極)

半反応: それぞれの電極で起こっている反応



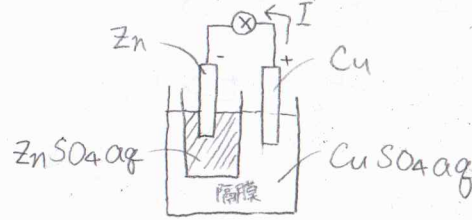
OxとRedの関係を共役といい、Ox/Redと表す

Cu²⁺/Cu, Fe³⁺/Fe²⁺ など

電池の種類

溶液が混ざらないようにしつつ、電気回路を閉じる手段

・隔膜



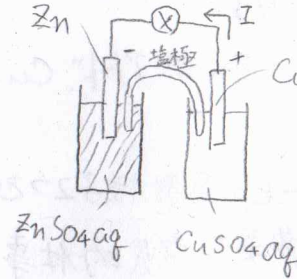
隔膜

素焼きの板、セロハンなど

多孔質のもの、液絡の一種

電解質濃淡電池、電極濃淡電池

・塩橋



塩橋

KClやKNO₃など、同程度の移動度のイオンでできた塩を含む寒天など

カソード側 Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu

SO₄²⁻ 過剰

塩橋からK⁺が溶け出して電気的中性に

電池式

例) ダニエル電池

隔膜 → Zn(s) | ZnSO₄(aq) : CuSO₄(aq) | Cu(s)

塩橋 → Zn(s) | ZnSO₄(aq) || CuSO₄(aq) | Cu(s)

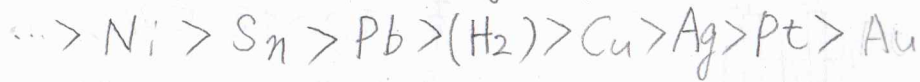
| = 相境界

: = 液絡

|| = 液間電位差が除かれたとできる接続

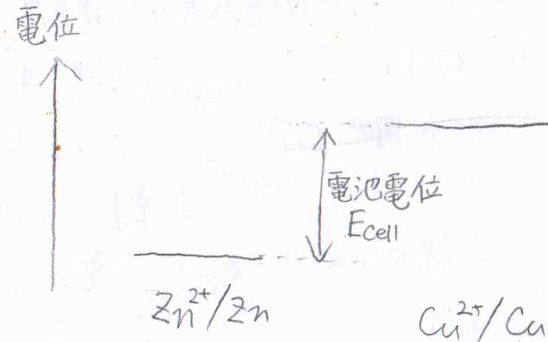
☆ 電池電位 (起電力)

イオン化傾向



イオン化傾向大きい \rightarrow 反応系側へと反応が進みやすい
 \rightarrow アノード側

Zn > Cu より、ダニエル電池では Zn がアノード、Cu がカソード



$-e$ の荷電粒子 2 つを移動させるのに必要な電気的仕事 W

$W = -2eE_{cell} < 0$

$\Delta_r G$ は、電子 n mol あたりの電気的仕事に等しい

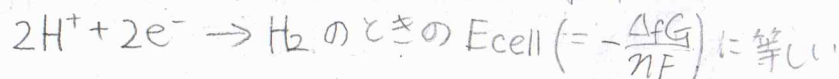
$\Delta_r G = -nFE_{cell}$

F : ファラデー定数
 $F = eNA$

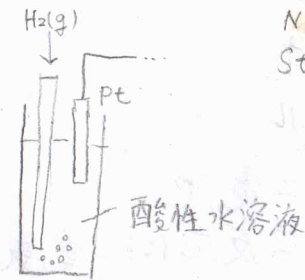
イオンの生成ギブズエネルギー $\Delta_f G$ は、

$\Delta_f G^\ominus(H^+, aq) = 0$ として値を決定する

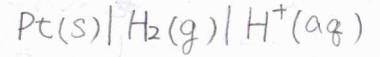
\rightarrow 電極の電位は、もう一方の半反応が標準圧力における



標準水素電極 (NHE または SHE)



Normal Standard Hydrogen Electrode

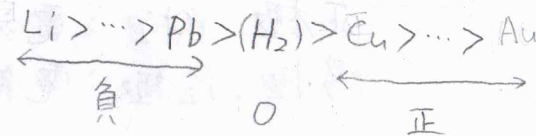


$a_{H^+} = 1$

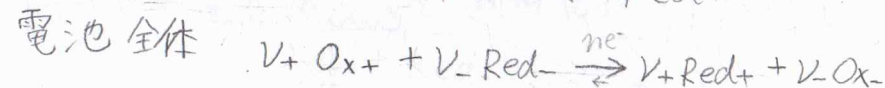
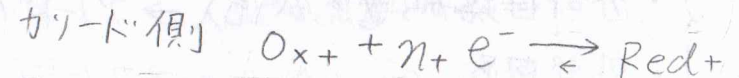
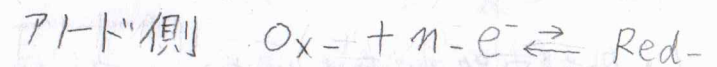
$P_{H_2} = 1 \text{ bar}$

半電池の電池電位を電極電位、単極電位と呼ぶ。特に、標準状態において、SHE を基準として、すべての化学種の活量が 1 のときの電極電位を標準電極電位、標準還元電位、標準電位という。

イオン化傾向
標準電極電位



☆ ネルンストの式



$\Delta_r G = V_+ \Delta_r G_+ - V_- \Delta_r G_-$

$= V_+ \Delta_r G_+^\ominus - V_- \Delta_r G_-^\ominus + RT \ln \left(\frac{Q_+^{V_+}}{Q_-^{V_-}} \right)$

$= \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$

$E_{cell} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q$

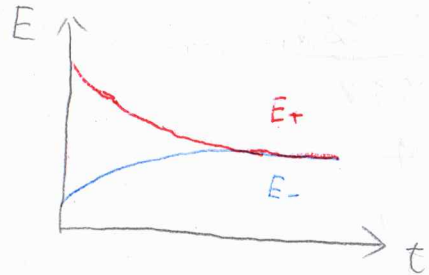
$= \underbrace{E_{cell}^\ominus}_{\text{標準電池電位}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$

Q : 反応商

一方が SHE のとき $E_+ = 0$ または $E_- = 0$

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{ネルンストの式}$$

時間が経過すると、電子が流れなくなる



平衡状態

$$E_{cell} = E_+ - E_- = 0$$

平衡定数 K

$$E_{cell}^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln K = 0$$

$$K = \exp\left(\frac{nFE_{cell}^\ominus}{RT}\right)$$

$$\frac{d(E_{cell}^\ominus)}{dT} = -\frac{1}{nF} \frac{d(\Delta_r G^\ominus)}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{nF}$$

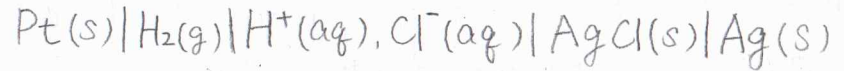
$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus$$

$$= -nF \left[E_{cell}^\ominus - T \frac{d(E_{cell}^\ominus)}{dT} \right]$$

熱量ではなく、電圧の測定から $\Delta_r H^\ominus$ や $\Delta_f H^\ominus$ を決定できる

★ デバイー-ヒュッケル理論の応用

1,1-電解質 HCl を用いた場合



$$E_{cell} = E_{cell}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+} a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

(固体の活量は1
多くの場合、溶媒の活量も1として扱う)

$a_{H_2} = 1$ とすると、

$$E_{cell} = E_{cell}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} a_{Cl^-}$$

平均活量係数 $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{Cl^-}}$ を用いると、 $a = \gamma_{\pm} (b/b^\ominus)^{\nu_{\pm}}$

$$E_{cell} = E_{cell}^\ominus - \frac{2RT}{F} \left[\ln(b/b^\ominus) + \ln \gamma_{\pm} \right] \quad b: \text{HCl の質量モル濃度}$$

デバイ-ヒュッケルの極限法則

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2}$$

z : 価数, A : 定数
 I : イオン強度

$$I = \frac{1}{2} \left[1^2 \times (b/b^\ominus) + 1^2 \times (b/b^\ominus) \right] = b/b^\ominus$$

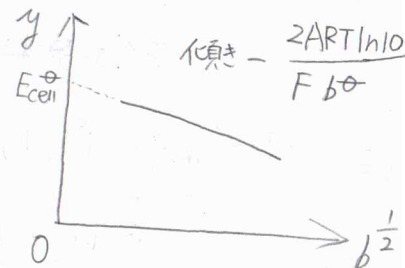
$$E_{cell} + \frac{2RT}{F} \ln(b/b^\ominus) = E_{cell}^\ominus - \frac{2ART \ln 10}{F} \left(\frac{b}{b^\ominus}\right)^{1/2}$$

よとおく

y vs $b^{1/2}$ のプロットの切片から E_{cell}^\ominus がわかる

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E_{cell}^\ominus - E_{cell}) - \ln \left(\frac{b}{b^\ominus}\right)$$

$b, E_{cell}(b)$ から γ_{\pm} を求められる



☆ 練習問題

1. $Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || K^+(aq), Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$ とする

電池がある。25°Cにおいて、 $E_{Ag}^{\ominus} = 0.222V, E_{Zn}^{\ominus} = -0.763V$

$a_{Zn^{2+}} = a_{Cl^-} = 0.1$ のときの E_{cell} と E_{cell}^{\ominus}, K は?

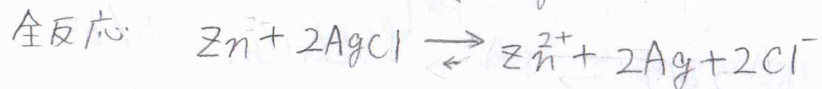
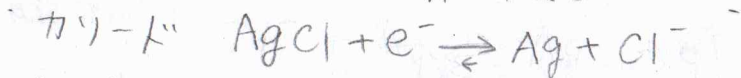
2. 塩酸で、 $b = 9.138 \times 10^{-3} b^{\ominus}$ のとき、 $E_{cell} = 0.4686V$ だった。

$E_{cell}^{\ominus} = 0.2232V$ のとき、 γ_{\pm} を求めよ?

* 以下の換算を用いてよ

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.059V, \frac{2RT}{F} = 0.05139V$$

答え



$$E_{cell}^{\ominus} = 0.222V - (-0.763V) = 0.985V$$

$$E_- = -0.763V + \frac{0.059V}{2} \times \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

$$= -0.763V - 0.030V$$

$$= -0.793V$$

$$E_+ = 0.222V + 0.059V \log \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}$$

$$= 0.222V + 0.059V$$

$$= 0.281V$$

$$E_{cell} = 0.281V - (-0.793V) = 1.074V$$

平衡状態のとき

$$E_{cell} = 0.985V - \frac{0.059V}{2} \log K = 0$$

$$\log K = \frac{2 \times 0.985V}{0.059V}$$

$$= 33.4$$

$$K = 10^{33.4}$$

$$= 3 \times 10^{33}$$

$$2. \ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E_{cell}^{\ominus} - E_{cell}) - \ln \left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)$$

$$= \frac{0.2232V - 0.4686V}{0.05139V} - \ln(9.138 \times 10^{-3})$$

$$= -0.07993$$

$$\gamma_{\pm} = e^{-0.07993}$$

$$= 0.9232$$