

1. 目的

Daniell 電池内で起きる反応の平衡定数を求める. Nernst の式を確かめる.

2. 実験原理

2.1 金属電極の電位と Nernst の式

金属電極 M 及びそのイオン M^{n+} が溶解した水溶液は $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$ の酸化還元平衡にあり, 電極 M の電極電位 ϕ_M は Nernst の式 (Nernst's eq.) で与えられる.

$$\phi_M = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1)$$

ただし R, T, F は気体定数, 絶対温度, ファラデー定数である. また $E_{M^{n+}/M}^\circ$ を標準電極電位と呼び, 水溶液中では専ら水素-水素イオンの標準電極電位を基準とする. また $a_{M^{n+}}$ を活量と呼び, 次式で与えられる.

$$a_{M^{n+}} = \frac{\gamma_{M^{n+}} c_{M^{n+}}}{c_0} \quad (2)$$

ここで $\gamma_{M^{n+}}$ を活量係数と呼び, 溶液中の全イオン濃度に依存する. また $c_{M^{n+}}, c_0$ はそれぞれ M^{n+} のモル濃度, 基準モル濃度 (1 mol L^{-1}) である.

2.2 Daniell 電池

Daniell 電池は (3) 式の電池式で表される.



Nernst's eq. より Daniell 電池の可逆起電力 E_D は以下の式で与えられる.

$$E_D = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (4)$$

このことから平衡状態での $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ の活量を $a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}}, a_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{eq}}$ とし, 特に活量係数, イオン濃度が等しい場合, 平衡定数 K_D は以下の式で与えられる.

$$\ln K_D = \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{eq}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}}} = \frac{2F}{RT} (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ) = \frac{2F}{RT} E_D \quad (5)$$

2.3 濃淡電池

濃淡電池は水溶液のモル濃度によって活量が異なることから起電力を得る. ここでイオン濃度 c_1, c_2 , 活量 a_1, a_2 の Cu^{2+} 水溶液から成る以下の電池を考える.



Nernst の式より活量係数が等しい場合, この電池の起電力 E_C は以下の式で与えられる.

$$E_C = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (7)$$

3. 実験方法

3.1 使用試薬

実験には以下の試薬を用いた.

表 1 使用試薬

番号	内容
	$0.2M\ CuSO_4$, $0.5M\ Na_2SO_4$
	$0.2M\ ZnSO_4$, $0.5M\ Na_2SO_4$
	$0.15M\ CuSO_4$, $0.5M\ Na_2SO_4$
	$0.5M\ Na_2SO_4$
	$0.05M\ H_2SO_4$

3.2 実験操作

3.2.1 Daniell 電池の起電力測定

ビーカー, 電池容器などの器具を適切に共洗いした. その後電池容器の各セルに , を入れた. Cu 電極, Zn 電極をそれぞれ濡らしたエメリー紙で金属光沢があらわれるまで研磨した. 各電極を洗浄し, その後 に 30 秒間浸け不純物を溶解し, その後に再び洗浄した. 次に各電極を電池容器にセットし, 1 分ごとに起電力を測定した. 測定は 5 分間行った. 測定前後で電極表面の様子を観察した.

3.2.2 溶液の調製

0.025M, 0.05M, 0.1M $CuSO_4$ 水溶液を調整した.

- ホールピペットで を 50 mL はかり取り, 100 mL メスフラスコに入れ, 標線まで を加え, 0.1M $CuSO_4$ 溶液 () を調整した.
- ホールピペットで を 25 mL はかり取り, 100 mL メスフラスコに入れ, 標線まで を加え, 0.05M $CuSO_4$ 溶液 () を調整した.
- 調製した 0.1M 溶液をホールピペットで 25 mL はかり取り, 100 mL メスフラスコで標線まで を加え, 0.025M $CuSO_4$ 溶液 () を調整した.

3.3 濃淡電池の起電力測定

電池容器の一方に を入れ, もう一方に , , を入れてそれぞれについて起電力を測定した. 起電力は 1 分ごとに測定し, 最低で 5 分間, 連続する 2 回の測定結果が 0.1 mV 以内になるまで測定した. 測定毎に両方の電極を 3.2.1 と同様の手順で研磨した. また, 測定毎に電極表面の様子を

観察した.

4. 実験結果

4.1 各電池の起電力測定

各電池の起電力は表 2 のようになった.

表 2 各電池の起電力

名称	起電力 / mV						
	0 分	1 分	2 分	3 分	4 分	5 分	6 分
Daniell	1101.97	1101.86	1101.74	1101.63	1101.59	1101.54	-
濃淡 (0.1M, 0.025M)	-17.789	-18.535	-18.430	-18.308	-18.328	-18.348	-
濃淡 (0.1M, 0.05M)	-10.067	-10.179	-9.896	-9.695	-9.656	-9.664	-
濃淡 (0.1M, 0.15M)	1.826	3.103	3.535	3.773	4.075	4.213	4.241
濃淡 (0.1M, 0.2M)	6.825	7.599	7.755	7.869	7.811	7.769	-

またすべての実験後において電極は金属光沢を失い, 銅電極は黒く, 亜鉛電極は白くくすんでいた.

5. 考察

5.1 Daniell 電池の起電力

Cu, Zn の標準電極電位の文献値 [7] はそれぞれ $\phi_{Cu} = 0.337\text{V}$, $\phi_{Zn} = -0.763\text{V}$ なので, Daniell 電池の起電力 E_D は $E_D = \phi_{Cu} - \phi_{Zn} = 1.100\text{V}$ である. 文献値は $25\text{ }^\circ\text{C}$ での値であるが実験値は $22\text{ }^\circ\text{C}$ での値であり近似しうると考えられる. 一方, 実験値は表 2 より 1.10154V であった. 実験値の相対誤差は 0.14% であり [6], 非常によく一致している.

5.2 Daniell 電池の平衡定数及び Gibbs energy の変化

(5) 式から Daniell 電池の平衡定数を求める.

$$K_D = \exp\left(\frac{2F}{RT}E_D\right) \quad (8)$$

$$= \exp\left(\frac{2 \times 9.64853 \times 10^4}{8.31446 \times 295} \times 1.10154\right) = 4.34 \times 10^{37} \quad (9)$$

文献値を用いて $E_D = 1.100\text{V}$ としたとき $K_D = 1.61 \times 10^{37}$ 程度である. ただしこの値は $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) での値であることに注意すべきである. また, べき乗演算によって測定値の相対不確かさが大きくなっていると考えられる.

また標準生成 Gibbs energy の変化 $\Delta_r G^\circ$ は (10) 式で与えられる [7].

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K_D \\
 &= -RT \times \frac{2F}{RT} E_D \\
 &= -2F \times E_D \\
 &= -2.13 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{10}$$

一方で文献値を用いた場合は $\Delta_r G^\circ = -2.12 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ であり, 相対誤差は 0.4 % である.

Daniell 電池の平衡は以下ようになる.



平衡定数が非常に大きいことから平衡は大きく右に偏ることがわかる. また Gibbs energy はある系から取り出せる仕事の最大値である [5]. 故に Daniell 電池は理想的には 1 mol あたり $2.13 \times 10^5 \text{ J}$ の仕事をしうる. しかし実際には内部抵抗などによる損失があり, 100 % の仕事を取り出すことはできない.

また, 平衡定数が文献値と実験値で大きな差が出たのに対し, Gibbs energy はよく一致しており, 温度依存が少ない, あるいは無いと考えられる.

5.3 Nernst の式の確認

図 1 に濃淡電池のモル濃度比の自然対数と起電力の関係を示す.

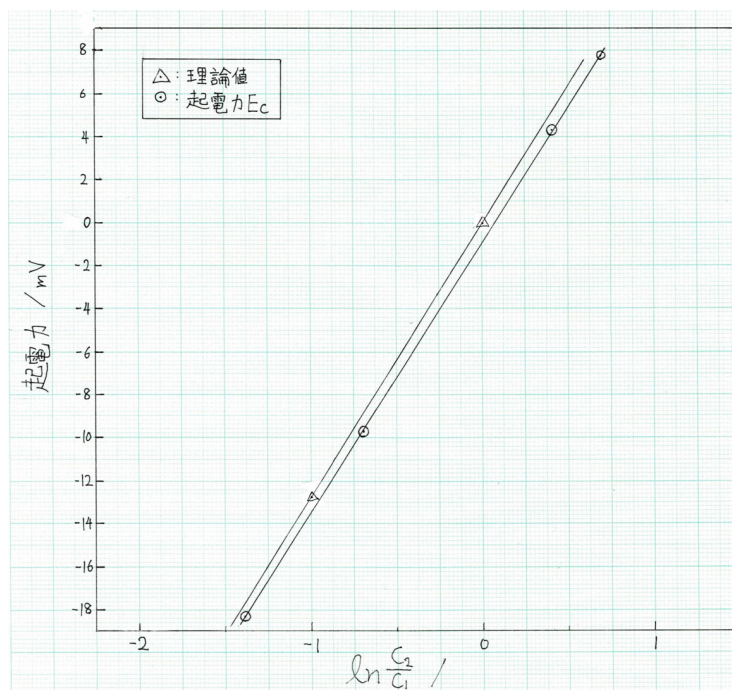


図 1 濃淡電池のモル濃度比の自然対数と起電力の関係

最小二乗法より, 実験値の近似曲線は (12) 式の直線である. 一方で理論曲線は (7) 式より (13) 式の直線である.

$$y = 12.583x - 0.91510 \quad (12)$$

$$y = 12.711x \quad (13)$$

傾きは相対誤差 1.0 % 程度で近い値を持っているのに対し, 切片では定常的な誤差が生じている. ここで E_C の表式を改めて示す.

$$E_C = \phi_2 - \phi_1 = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (14)$$

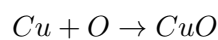
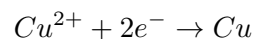
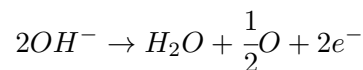
(14) 式から明らかなように, 活量係数を無視した場合, 切片は $E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0$ であり, 本質的に切片は 0 である. 以下のことからこの誤差の原因は実験装置ではない.

- 電極は実験毎に研磨されており, 組成が異ならない限り定常的なバイアスがかかる原因にはならない.
- 電池に用いた溶液は 0.2M と 0.15M の 2 種類の標準溶液から調製されており, 希釈の度合いも異なるため原因にはならない.
- 電気回路での電圧降下の場合, 起電力が異なれば電流も異なるため一定のバイアスがかかることを説明できない. また DMT を流れる電流は極めて小さいはずである.
- DMT は校正されており, 更に 0.001 mV もの正確さを持っていることから 0.9 mV ものバイアスがかかるとは考えにくい.

以上を踏まえ, この誤差の原因は活量係数にあると考える. 詳細な議論は §5.5 で行うが, 活量係数を考慮すれば Nernst の式は正しいと言える.

5.4 銅電極表面の変化

電流が流れていないこと, 正極, 負極双方で金属光沢が失われていたことから, これが電極反応のみによるものでないのは明らかである. 各セルには SO_4^{2-} , OH^- などの陰イオンが存在する. これらの化合物, 水酸化銅 (II) や硫酸銅は青色である. 一方で電極は黒ずんでいたことから実際に生成した物は酸化銅 (II) であると考えられる. 本来, 組成が同じ金属では電池にはならないが, 表面の不純物などにより局部電池を作る場合がある [4][2]. ここで以下のような反応が考えられる.



このように局部電池で発生した原子状の酸素が銅と反応したことで酸化銅 (II) が生じたことが考えられる. また, 亜鉛電極についても無色の ZnO が発生したと考えれば結果と一致する.

5.5 活量係数について

平均活量係数 γ_{\pm} は Debye-Hückel の式によって以下のように与えられる [1].

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{+} \cdot \gamma_{-} \quad (15)$$

$$\gamma_{\pm} = (1 + 0.001mM_r) \frac{d_0}{d} y_{\pm} \quad (16)$$

$$y_{\pm} = \exp\left(\frac{-|z_1 z_2| A_{\gamma} \sqrt{I_m}}{1 + a^{\circ} B_{\gamma} \sqrt{I_m}}\right) \quad (17)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (18)$$

ここで A_{γ} , B_{γ} は溶媒に対する定数で, 水においてはそれぞれ 0.5101, 0.3285 である. m , M_r はそれぞれ電解質の質量モル濃度, 分子量であり, d_0 , d はそれぞれ純溶媒と溶液の密度である. また, a° は陽イオンと陰イオンの最近接距離 [cm] であり, m_i , z_i はそれぞれ溶液中に存在する各イオンの質量モル濃度, 電荷である.

ここで, 溶質を溶かした際に溶液の体積が変化しないことを仮定すると, 実験で用いた CuSO_4 溶液について $\frac{d_0}{d}$ は CuSO_4 のモル濃度を h として

$$\frac{d_0}{d} = \frac{1}{\frac{1000}{1000 + h \cdot 160 + 0.5 \cdot 142}} \quad (19)$$

と表される. これを用いて平均活量係数を計算してみる. ただし仮に $a_{\circ} = 10^{-6}$ と置いている.

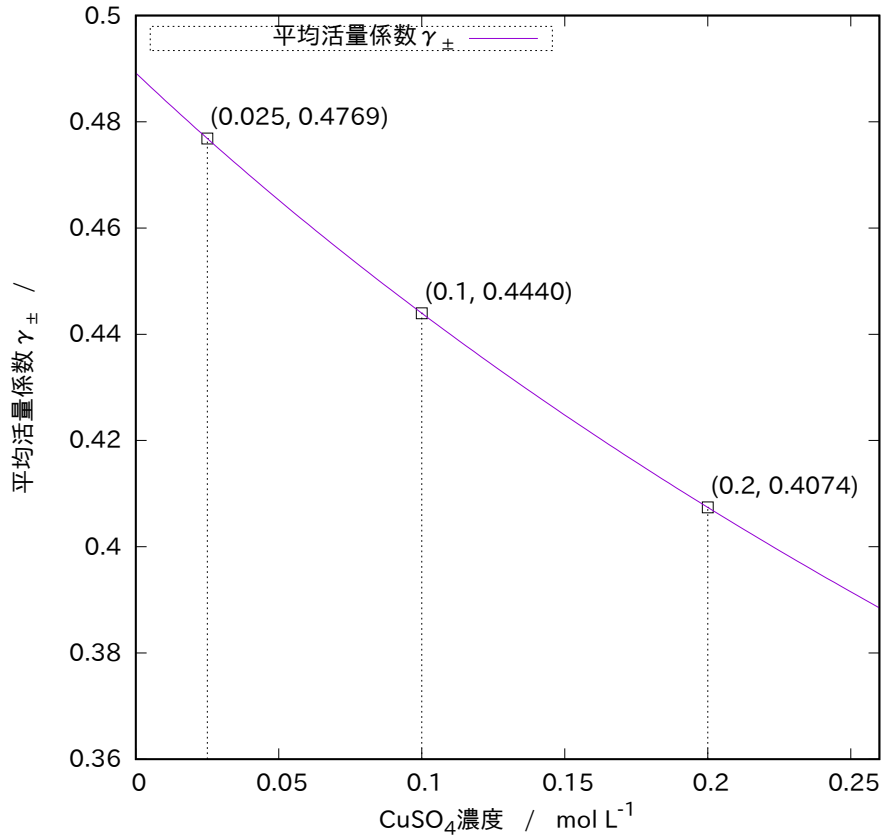


図2 CuSO_4 濃度と活量係数の関係

図2に各 CuSO_4 濃度における平均活量係数のグラフを示した。ここで E_C の表式を活量係数を省略せずに表すと (20) 式ようになる。

$$E_C = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_2}{c_1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{2+}}{\gamma_{1+}} \quad (20)$$

起電力を求める場合、アニオンの活量係数 γ_+ が必要だが、これを測定、または計算することは出来ない [8]。しかし濃淡電池の実験では、アニオンとカチオンは同種のものが同じ比率で存在しているので、 γ_+ と γ_- の比が一定であると仮定する。この仮定の元で (20) 式は以下のように書き換えられる。

$$E_C = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_2}{c_1} + \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{\gamma_{2\pm}}{\gamma_{1\pm}}} \quad (21)$$

以下では (21) 式を理論曲線と呼称する。図3に実験値と理論曲線、(13) 式の比較を示す。

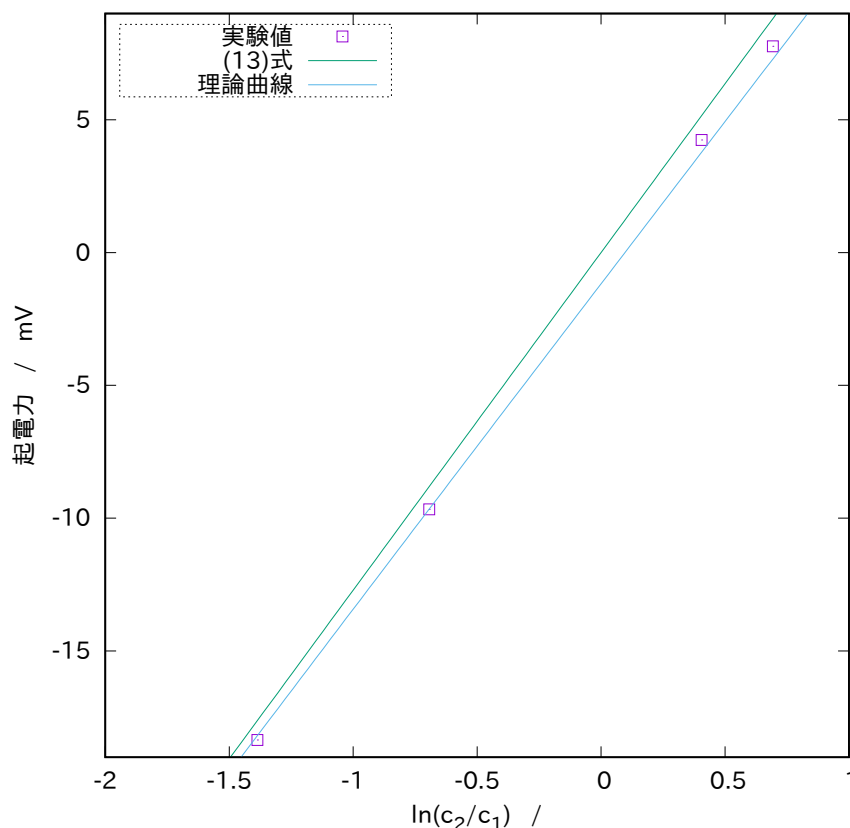


図3 実験値と理論曲線, (13) 式の比較

図3のように, 活量係数を考慮した場合, 理論曲線と実験値は非常によく一致している. 以上より, この実験では活量係数の寄与が有意に現れており, テキスト (18) 式において活量をモル濃度で代用したのは全く不適切であったと考えられる. 同時に, Nernst の式, 及び Debye-Hückel の式は正しいと言える. 図3の描画に用いた gnuplot script はレポートの最終頁に添付する.

一方, Daniell 電池の実験においては陽極側と負極側でアニオンが別種だが, 亜鉛と銅の原子量が近く, 電荷が等しいため同様の仮定を用いてみる. このとき活量係数の寄与は

$$\frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{Zn^{2+}}}} = \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{0.4074}{0.4071}} = 4.68 \times 10^{-6} \text{ V}$$

である. 相対誤差は $4.2 \times 10^{-4} \%$ 程度であり, 十分に無視できると考えられる. また Daniell 電池の起電力は濃淡電池に比べて大きく, 活量係数の寄与の割合も小さくなる.

5.6 課題

5.6.1 Daniell 電池の起電力の温度依存性

(10) 式から以下を導ける

$$E_D = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2F} \quad (22)$$

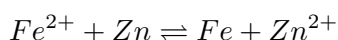
また (22) 式の Gibbs energy 変化はエンタルピー変化 ΔH , エントロピー変化 ΔS を用いて以下の
ように表せる [3].

$$E_D = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{2F} \quad (23)$$

このことから Daniell 電池の起電力は温度依存性を示し, また温度が高いほうが起電力も高くなる
と考えられる.

5.6.2 Fe-Zn 電池

Fe-Zn 電池は以下の反応式で表される.



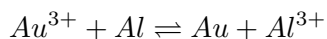
Fe と Zn の標準電極電位はそれぞれ -0.763 V, -0.440 V である. 活量が 1 だから起電力, 平衡定数, 標準生成 Gibbs energy は (4) 式, (5) 式, (10) 式から

$$\begin{aligned} E_D &= -0.440 - (-0.763) = 0.323 \text{ V} \\ K_D &= \exp\left(\frac{2F}{RT}E_D\right) = 8.42 \times 10^{10} \\ \Delta_f G^\circ &= -2F \cdot E_D = -6.23 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

である.

5.6.3 Al-Au 電池

Al-Au 電池は以下の反応式で表される.



Al と Au の標準電極電位はそれぞれ -1.7 V, +1.42 V である. 活量が 1 だから起電力, 平衡定数, 標準生成 Gibbs energy は (4) 式, (5) 式, (10) 式から

$$\begin{aligned} E_D &= 1.42 - (-1.7) = 3.12 \text{ V} \\ K_D &= \exp\left(\frac{3F}{RT}E_D\right) = 1.98 \times 10^{158} \\ \Delta_f G^\circ &= -3F \cdot E_D = -9.03 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

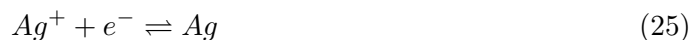
である.

5.6.4 Zn-Ag 電池

Zn-Ag 電池は以下の反応式で表される.



故にそれぞれの半反応式は



Zn と Ag の標準電極電位はそれぞれ-0.763 V, +0.799 V である. Zn と Ag の標準電極電位 ϕ_{Zn} , ϕ_{Ag} は

$$\phi_{Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (27)$$

$$\phi_{Ag} = E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (28)$$

である. ここで起電力 E_D は

$$E_D = \phi_{Ag} - \phi_{Zn} = E_{Ag^+/Ag}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Ag^+})^2}{a_{Zn^{2+}}} \quad (29)$$

Zn と Ag の標準電極電位はそれぞれ-0.763 V, +0.799 V である. 活量が 1 だから起電力, 平衡定数, 標準生成 Gibbs energy は (4) 式, (5) 式, (10) 式及び (29) 式から

$$E_D = 0.799 - (-0.763) = 1.56 \text{ V}$$

$$K_D = \exp\left(\frac{2F}{RT} E_D\right) = 6.81 \times 10^{52} \text{ L mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ = -2F \cdot E_D = -3.01 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

6. 結論

Daniell 電池内で起きている反応の平衡定数を求めることが出来た. また Nernst の式を確かめられた.

参考文献

- [1] 化学便覧：基礎編, pp. II-571-II-572. 丸善, 東京, 改訂 5 版.
- [2] 化学便覧：応用化学編, p. 762. 丸善, 東京.
- [3] 標準化学用語辞典. 丸善, 東京, 第 2 版.
- [4] E. Schaschl, G. A. Marsh, 荒牧国次. 濃淡電池と水溶液腐食. 防蝕技術, Vol. 10, No. 4, pp. 166-174, 1961.
- [5] 原田義也 大野公一中田宗隆編集. 化学熱力学, pp. 161-164. 物理化学入門シリーズ. 裳華房, 東京.
- [6] 慶應義塾大学理工学部. 自然科学実験 物理学編, pp. 10-12. 学術図書出版社, 2019.
- [7] 慶應義塾大学理工学部. 理工学基礎実験, pp. 125-131. 学術図書出版社, 2020.
- [8] 垣内隆, 山本雅博. イオン液体塩橋を用いる pH 測定 - 現状と展望. 分析化学, Vol. 65, No. 4, pp. 181-191, 2016.

ソースコード 1 graph2.gnuplot

```
ymin=-19
ymax=9
c1=0.1

#set terminal wxt
set terminal postscript eps enhanced color "GothicBBB-Medium-UniJIS-UTF8-H"
set output "graph2.eps"

set yrange [ymin:ymax]
set xrange [-2:1]
set size square
set xlabel "ln(c_2/c_1) /"
set ylabel "起電力 / mV"
set key box lt 0
set key left top

Im(x) = (x*64*0.1*4 + x*96*0.1*4 + 1.0*23*0.1 + 0.5*96*0.1*4)/(100 + x*160*0.1
        + 0.5*142*0.1)/2
y(x) = exp(-(4*0.5101*sqrt(Im(x)))/(1+10**(-6)*0.3285*sqrt(Im(x))))
d(x) = 1000/(1000+x*160+0.5*142) #d0/d

#
g(x) = d(x)*(1+0.001*160*(x*160*0.1)/(100+x*160*0.1+0.5*142*0.1))*y(x)

#(13)式
i(x) = 12.71*x

#x 軸(ln(c2/c1))とc2の変換
c2(x) = 10*exp(x)

#理論曲線
r(x)=12.71*x+log(sqrt(g(c2(x))/g(0.1)))

plot "data.dat" using 2:1 title "実験値" pt 4, i(x) title "(13)式",r(x) title "理
論曲線"

reset
```

gnuplot version 5.2 patchlevel 8 On Ubuntu 20.04

ソースコード 2 data.dat

-18.348 -1.386
-9.664 -0.6931
4.241 0.4055
7.769 0.6931
