

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, 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 Cu^{2+} , 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 1.10154 V 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.

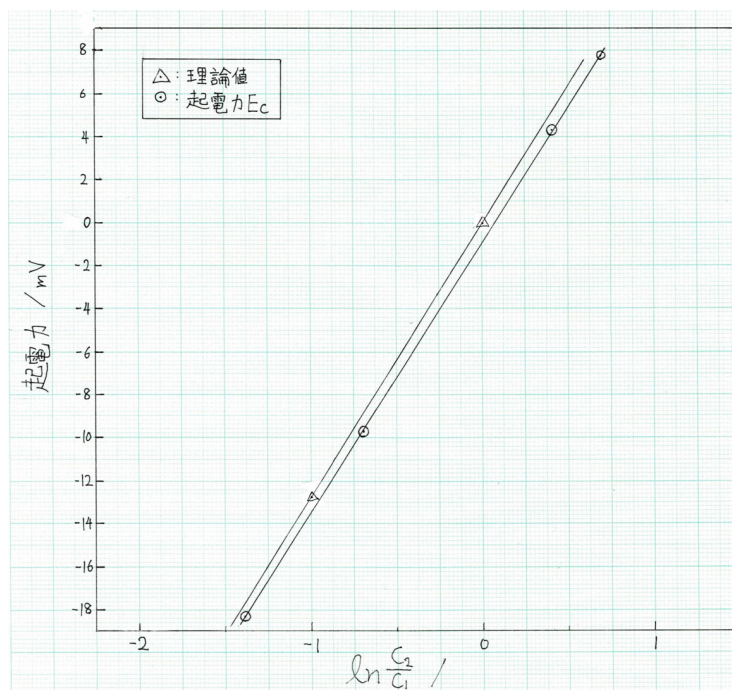


図 1 濃淡電池のモル濃度比の自然対数と起電力の関係

最小二乗法より, 実験値の近似曲線は $y = 12.583x - 0.91510$ の直線である. 一方で理論曲線は (7) 式に縦軸の単位が [mV] であることに注意して値を代入し $y = 12.711x$ とした. 定常的なバイアスを除いた場合, 実験結果は Nernst の式とよく一致するため, Nernst の式は正しいと考えられる.

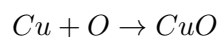
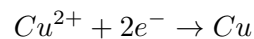
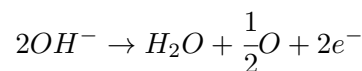
しかし, 傾きは相対誤差 1.0 % 程度で近い値を持っているのに対し, 切片では定常的な誤差が生じている. ここで E_C の表式を改めて示す.

$$E_C = \phi_2 - \phi_1 = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (12)$$

(12) 式から明らかなように, 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. また, すべてのデータにおいて定常的に -0.9 mV 程度の負のバイアスを持っていることから, これは実験装置に由来する誤差であると考えられる. ここで, 電極は実験毎に研磨されており, 組成が異なる限り定常的なバイアスが乗る原因になるとは考えにくい. また, 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, また希釈の度合いも異なるためこれが原因であるとは考えにくい. また, 銅線, その他の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乗ることを説明できない. 一方で, DMT は校正されており, また 0.001 mV もの正確さを持っていることから 0.9 mV ものバイアスが乗るとは考えにくいが, この実験装置の構成ではほかに定常的なバイアスが乗る要素は無いため, DMT に原因があると考えざる負えない.

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りえないが, 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

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

$$\gamma_{\pm} = (1 + 0.001mM_r) \frac{d_0}{d} y_{\pm} \quad (13)$$

$$y_{\pm} = \exp\left(\frac{-|z_1 z_2| A_{\gamma} \sqrt{I_m}}{1 + a^{\circ} B_{\gamma} \sqrt{I_m}}\right) \quad (14)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (15)$$

ここで A_{γ} , B_{γ} は溶媒に対する定数で, 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. ここでは $0.1M$ $CuSO_4$, $0.5M$ Na_2SO_4 について計算してみる. ただし仮に $a_{\circ} = 10^{-6}$, $\frac{d_0}{d} = 1$ と置いている. また, 水は溶質を溶かす過程で体積は変化していないものとする.

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{1}{2} \left(\frac{0.1 \cdot (64 + 96) \cdot 0.1 \cdot 2^2 + 1.0 \cdot 23 \cdot 0.1 \cdot 1^2 + 0.5 \cdot 96 \cdot 0.1 \cdot 2^2}{0.1 + 0.1 \cdot 160 \cdot 0.1 + 0.5 \cdot 142 \cdot 0.1} \right) \\ &= 0.1283 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_{Cu^{2+}} &= \exp\left(\frac{-|-2 \times 2| \cdot 0.5101 \sqrt{0.128334}}{1 + 10^{-6} \cdot 0.3285 \sqrt{0.128334}}\right) \\ &= 0.4814 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{Cu^{2+}} &= \left(1 + 0.001 \cdot 160 \frac{0.1 \cdot 160 \cdot 0.1}{0.1 + 0.1 \cdot 160 \cdot 0.1 + 0.5 \cdot 142 \cdot 0.1} \right) \cdot 1 \cdot \gamma_{Cu^{2+}} \\ &= 0.386 \end{aligned}$$

このように活量係数を計算できた. 図 2 に各 $CuSO_4$ 濃度における活量係数のグラフを示した.

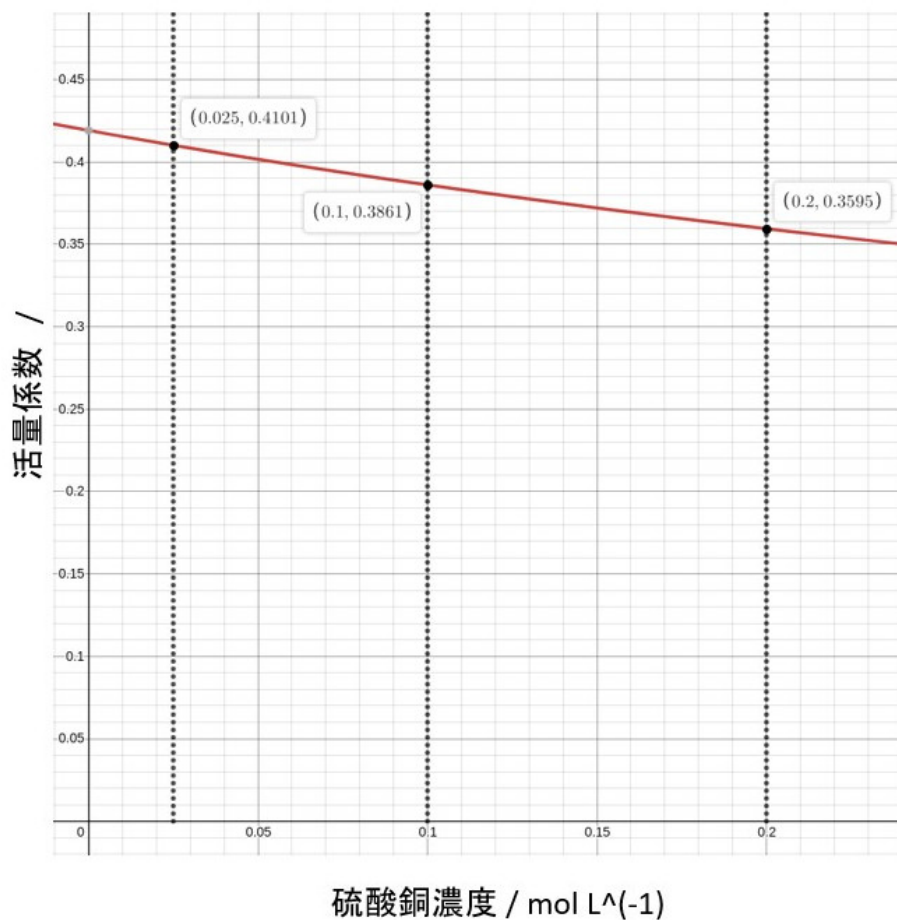


図 2 CuSO_4 濃度と活量係数の関係

濃淡電池の実験では 0.025M, 0.05M, 0.15M, 0.2M CuSO_4 溶液を用いたので図 2 より, 活量係数 γ_2 は 0.4101 から 0.3595 の間になる. ここで E_C の表式を活量係数を省略せずに表すと,

$$E_C = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_2}{c_1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (16)$$

故に E_C に対する活量係数の寄与は $\frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ となる. γ_2 の範囲と γ_1 の値から

$$9.07 \times 10^{-4} \leq \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \leq 7.67 \times 10^{-4}$$

となる. よってテキスト (18) 式において活量係数の寄与は十分小さく, 無視できる.

また, Daniell 電池の実験において $\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 0.3595$, $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0.3591$ であり, この寄与もまた十分小さいのでテキスト (9) 式, (14) 式でもこれを無視できる.

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

$$E_D = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2F} \quad (17)$$

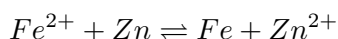
また (17) 式の Gibbs energy 変化はエンタルピー変化 ΔH , エントロピー変化 ΔS を用いて以下のように表せる [3].

$$E_D = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{2F} \quad (18)$$

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

$$E_D = -0.440 - (-0.763) = 0.323 \text{ V}$$

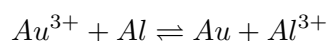
$$K_D = \exp\left(\frac{2F}{RT}E_D\right) = 8.42 \times 10^{10}$$

$$\Delta_f G^\circ = -2F \cdot E_D = -6.23 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

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

$$E_D = 1.42 - (-1.7) = 3.12 \text{ V}$$

$$K_D = \exp\left(\frac{3F}{RT}E_D\right) = 1.98 \times 10^{158}$$

$$\Delta_f G^\circ = -3F \cdot E_D = -9.03 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

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

$$\phi_{Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (22)$$

$$\phi_{Ag} = E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (23)$$

である. ここで起電力 E_D は

$$E_D = \phi_{Ag} - \phi_{Zn} = E_{Ag^+/Ag}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Ag^+})^2}{a_{Zn^{2+}}} \quad (24)$$

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) 式及び平衡の式から

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

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

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

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-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.