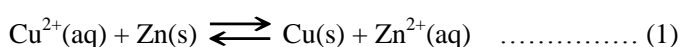


## 第6章 (実験6) 化学電池

### 6.1 理論

酸化還元を伴う化学変化と電極を利用すると、電極間に電位差を生じさせることができる。特に、溶液もしくは液体・固体でできた電解質と、これに浸した導電性の電極から構成されたものを化学電池と呼ぶ。中でも、ダニエルによって発明された、Cu 電極と CuSO<sub>4</sub> 水溶液、Zn 電極と ZnSO<sub>4</sub> 水溶液を組み合わせたものを、ダニエル電池と呼ぶ。CuSO<sub>4</sub> 水溶液と ZnSO<sub>4</sub> 水溶液が直接混ざらないように隔離することで、長時間にわたり安定した電圧を与えてくれる。この電池では、



という平衡反応に伴う電子の移動を通して、電気を取り出している。平衡反応であるから、例えば平衡状態よりも Cu<sup>2+</sup>(aq) 濃度が高ければ、この平衡は右に傾き、その方向に電子が移動する反応が起きることになるだろう。また反応の進行によって平衡の傾きがなくなると、この系は平衡状態となり、もはや電極間には電位差は生じなくなるであろう。

ところで、この平衡反応を熱力学的に捉えてみると、ギブズエネルギーの概念で説明できる。すなわち、反応のギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$  は、一定の温度・圧力下では、体積変化分を除いた最大仕事  $w_{\max} = \Delta_r G$  となる。この仕事は、ある電位差のある電極間で電子を移動させるのに必要なエネルギーと解釈することができ、電極間の電位差  $E$  を用いると、 $\Delta_r G = -\nu FE$  で表される。ここで  $\nu$  は反応に関与する電子の数であり、 $F$  はファラデー定数である。また、反応ギブズエネルギーを標準反応ギブズエネルギーと平衡定数  $K$  を用いて表わすと、

$$\nu FE = -\Delta_r G = -\Delta_r G^0 - RT \ln K \quad \dots\dots\dots (2)$$

と表される。標準反応ギブズエネルギーを標準電池電位  $E_0$  に置き換えて整理すれば、

$$E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln K \quad \dots\dots\dots (3)$$

となり、いわゆるネルンストの式が得られる。この式を用いると、先ほど定性的に扱った電子の移動と平衡の関係を定量的に扱うことができる。以下の実験では、起電力の試料濃度に対する依存性を実測し、ネルンストの式の検証を試みる。またこの関係式を念頭に置きながら、未知試料の溶液濃度を求めるにはどうすればよいのか、検討する。

上記の反応ギブズエネルギーと起電力の関係を用いると、ほかの熱力学量を求めることができる。  $dG = Vdp - SdT$  の式の両辺を、圧力一定の下、温度で微分すると、

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \dots\dots\dots (4)$$

という関係が得られる。これを利用すれば、電気化学反応のエントロピー変化は、起電力

の温度依存性を測定することで求めることができる。すなわち、式(4)より、

$$\Delta S = -\frac{d(\Delta G)}{dT} \dots\dots\dots(5)$$

ここで、式(2)を代入すると、

$$\Delta S = \nu F \frac{dE}{dT} \dots\dots\dots(6)$$

この式で  $\frac{dE}{dT}$  は温度に対する起電力の傾きに相当する。

## 6. 2 実験

### 実験器具：

- ・ Zn 板    ・ Cu 板    ・ ZnSO<sub>4</sub> (100 mM)水溶液
- ・ CuSO<sub>4</sub> (100 mM)水溶液    ・ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.50 M)水溶液
- ・ 塩橋    ・ 電圧計 (テスター)    ・ 12 ホールセル (3つ)    ・ サンプル瓶 (5つ、V~Z)
- ・ ワニ口クリップ    ・ 温度計    ・ ホットプレート    ・ 5 mL メスシリンダー (2つ)
- ・ かくはん棒    ・ ピペッター    ・ 2 mL メスピペット    ・ ピンセット    ・ 紙やすり
- ・ 断熱板    ・ 廃液用ビーカー (200 mL)

### 実験手順

#### 6.2.1 ネルンストの式の確認

\*ホールセルへの溶液の注入は Fig.6.1 に従うこと。

\*実験の注意：測定する溶液を変更する際には電極・塩橋を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液で洗うこと。

- 電極である Zn 板・Cu 板は実験前に紙やすりでよく磨いておく。
- メスシリンダーで 100 mM の CuSO<sub>4</sub> aq を 5.0 mL 測りとり、セル **C1** に加える。
- ピペッターでセル **C1** の溶液を 0.5 mL 測りとり、メスシリンダーに入れる。さらに 0.5 M の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて 5 mL とする。それをセル **C2** に加え、かくはんする。このセルは、10 mM の CuSO<sub>4</sub> aq である。
- 同様の操作を行い、10 mM の CuSO<sub>4</sub> aq、1.0 mM の CuSO<sub>4</sub> aq を右隣に作成する。
- ZnSO<sub>4</sub> aq についても同様の操作で、セル **B1**、**B2** に 100 mM、10 mM の水溶液を作る。
- Fig.6.2 の電池構成図に示したように、Cu 電極を CuSO<sub>4</sub> 溶液に、Zn 電極を ZnSO<sub>4</sub> 溶液に浸す。ふたつのセルをあらかじめ用意されている塩橋でつなぎ、各電極はテスター

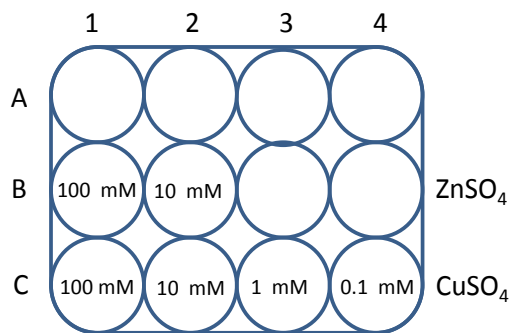


Fig.6.1 ホールセルの濃度配置

と接続する。テスターのセレクターは直流電圧測定モードに設定する。

- $\text{ZnSO}_4$  溶液濃度は 10 mM で固定し、 $\text{CuSO}_4$  溶液の濃度を 1.0 mM, 10 mM, 100 mM と順に変化させた場合の起電力を測定し記録する。

### 6.2.2 $\text{CuSO}_4 / \text{ZnSO}_4$ 混合溶液の分析

\*実験の注意：測定する溶液を変更する際には電極・塩橋を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液で洗うこと。

- サンプル瓶 X に 100 mM の  $\text{CuSO}_4$  および  $\text{ZnSO}_4$  溶液をそれぞれ 2 mL ずつピペットにて計りとり、かくはんする。もう一つ別のサンプル瓶 Y に同じ溶液を作成する。
- サンプル瓶 Z に 100 mM  $\text{ZnSO}_4$  溶液を 4 mL 入れる。
- サンプル瓶 W に 100 mM  $\text{CuSO}_4$  溶液を 4 mL 入れる。
- Cu 電極をサンプル瓶 X に浸し、Zn 電極は 100 mM  $\text{ZnSO}_4$  溶液（サンプル瓶 Z）に浸すようにする。その際の起電力を測定し、記録する。
- 次に Cu 電極を 100 mM  $\text{CuSO}_4$  溶液（サンプル瓶 W）に、また、Zn 電極をサンプル瓶 X に浸すようにする。その際の起電力を測定し、記録する。この実験の後、Zn 電極の汚れを紙ヤスリでとる。
- サンプル瓶 Y に Zn 粉末を加えてみる。溶液の変化を観察する。この溶液の上澄み液を別のサンプル瓶 V に移し、この溶液に Zn 電極を浸し、Cu 電極を 100 mM  $\text{CuSO}_4$  溶液（サンプル瓶 W）に浸すことで再び起電力を測定し記録する。
- 上記の結果をよく考慮した上で濃度未知の  $\text{CuSO}_4 / \text{ZnSO}_4$  混合溶液の分析を行う。すなわち、正しい起電力測定を理解した上で、得られた結果から未知試料中の  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  の濃度をそれぞれ求める。

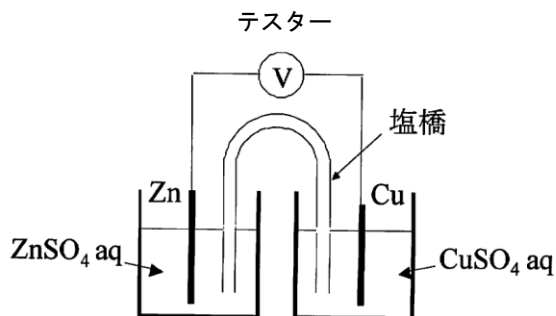


Fig.6.2 ダニエル電池の構成

### 6.2.3 起電力の温度依存性

- 別のホールセルに、100 mM の  $\text{CuSO}_4$  aq、 $\text{ZnSO}_4$  を用いて、上記と同様に希釈して 2 つのセルに 10 mM の  $\text{CuSO}_4$  aq、 $\text{ZnSO}_4$  溶液を 5 mL ずつ準備する。
- 空いているセルに温度測定用の水を 5 mL 加える。
- ヒーター上にホールセルを配置し、ヒーターに接続されている熱電対をヒーターの上におく。
- $\text{ZnSO}_4$  側に Zn 電極、 $\text{CuSO}_4$  側に Cu 電極をさし、その後塩橋を接続して、温度と電圧が安定するまで待つ。
- 温度が安定したら水温と電位差を測定する。

- 到達温度を 55°C に設定し、加熱を開始する。(ボタンを長押し)
- 5°C ごとに電圧を測定する。(温度測定用のセルの温度を測定する。)

### 6. 3 結果の考察

- 実験(1)で測定した結果について、濃度比  $[\text{CuSO}_4] / [\text{ZnSO}_4]$  を横軸に、起電力  $V$  を縦軸に片対数方眼紙にプロットしたグラフを作成しなさい。
- a) のグラフを元に、濃度比  $[\text{CuSO}_4] / [\text{ZnSO}_4]$  と起電力  $V$  の関係を式に表しなさい。また、ここで得た関係式をネルンストの式と比較し考察しなさい。
- 実験(2)で混合溶液をそのまま Zn 電極に浸した際の変化の様子を記しなさい。またその変化はどうして起こったのか考察しなさい。
- 実験(2)において、起電力から推察した  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  濃度は調製した濃度と一致しているか? 一致しなかった場合は、その理由を考察しなさい。
- 実験(2)の分析結果をもとに、与えられた未知試料に含まれていた  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  の濃度をそれぞれ求めなさい。
- 試薬の準備にあたって、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液を用いて希釈を行うのはどうしてか。
- 実験(3)の結果をもとに、起電力  $E$  と温度  $T$  をプロットし、傾きを求め、エントロピー変化を求めなさい。さらに、先に求めた反応ギブズエネルギーから反応エンタルピーを求めなさい。