

《標準酸化還元電位》

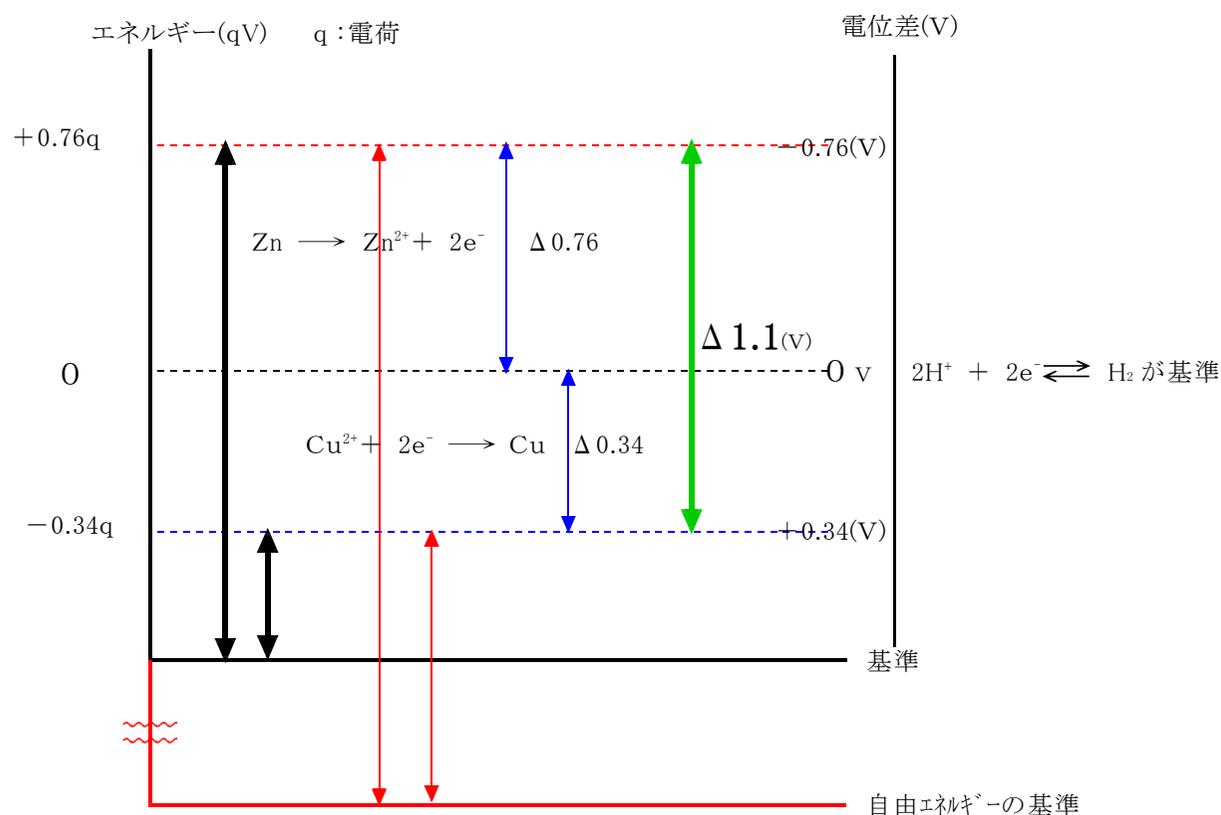
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.92(V)
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.36
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0.79
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1.20
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.42

【問題】

Znの標準酸化還元電位が、 $-0.76(V)$ 、Cuが $+0.34(V)$ であれば、ダニエル電池の起電力はいくらか。

$$+0.34 - (-0.76) = +1.1 (V)$$

Ans 1.1 V



基準はどこにとってもよいが、0を間に挟む場合には正負の符号の意味を理解すること



Ⓐは、水溶液中では、 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ より『 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 』が優先することを意味する。

Ⓑは、水溶液中では、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ より『 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 』が優先することを意味する。

電子のもつエネルギー

$$\text{電気力} = \text{電荷} \times \text{電界の強さ}$$

(クーロン力)

$$F = q \times E$$

$$\begin{matrix} \text{N} & = & \text{C} & \times & \text{N/C} \\ \text{ニュートン} & & \text{クーロン} & & \end{matrix}$$

$$= C \times V/m$$

1クーロンの電荷に1Nの力が働く電界(電場)の強さ

よって

$$F \times s = q \times E \times s$$

$$\begin{matrix} \text{N} & \text{m} & & \text{C} & \text{V/m} & \text{m} \\ \text{J (ジュール)} & & & \text{CV} & & \end{matrix}$$

$$W(E) = q \times V$$

$$E = q \times V$$

エネルギー = 電荷 × 電圧(電位差)

電子ボルト (electron volt)

$$E = eV \quad (\text{電子ボルト})$$

電子ボルト(エレクトロンボルト, electron volt)は、エネルギーの単位である。素粒子の質量の単位としても使われる。1Vの電位差がある自由空間内で電子1個がもつエネルギーが1eVである。1eV=1.60217733×10⁻¹⁹J

電子1モルのもつエネルギーは、

$$1.602 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} = 9.649 \times 10^4 \quad (\text{J/mol})$$

(電子1モルのもつエネルギーを、1電子ボルトと定義する場合もある。)

起電力と自由エネルギー

Z (グラム当量) の反応物 (Zn + Cu²⁺) が、生成物 (Zn²⁺ + Cu) に変わるとき、
ZF (クーロン) の電気が流れ、外部に ZFE (ジュール) の仕事をする。

1 グラム当量…… 1 F (=96500 C) の電気で析出する量
Z …………… グラム当量数

$$\text{グラム当量数} = \frac{\text{質量(g)}}{1 \text{ グラム当量 (g/グラム当量)}}$$

質量を 1 グラム当量の質量で割ると、グラム当量数が求まる。

F …………… 96500 (C/グラム当量) (F : 電気当量)
1 グラム当量は、96500 クーロンで析出する量
E …………… 電池の起電力

起電力 (electromotive force, EMF)
電流の駆動力のこと。または、電流を生じさせる電位の差 (電圧) のこと。
単位は電圧と同じボルト (V) を用いる。

$$\begin{array}{ccccc} \text{グラム当量数(グラム当量)} & \times & 96500 & (\text{C/グラム当量}) & \times & \text{起電力(V)} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ Z & & F & & E & \\ & & & & & \\ & & ZFE & (\text{CV=J}) & & \end{array}$$

可逆条件で、外部に ZFE (ジュール) の仕事をする。

$$\Delta G = -ZFE \quad (-: \text{外部に})$$

$$\therefore E = \frac{-\Delta G}{ZF} = \frac{RT \log_e K}{ZF}$$

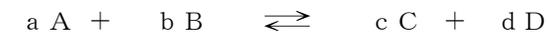
(ΔG < 0 で、E > 0)

有効濃度を表すために活量を定義する。

$$\text{活量 } a = \gamma C$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a : \text{活量} \\ \gamma (\text{ガンマ}) : \text{活量係数} \\ C : \text{モル濃度} \end{array} \right.$$

電池反応



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

ΔG = -ZFE を代入して

$$-ZFE = -ZFE^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\therefore E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

E[∘] …………… 標準状態の起電力

E …………… 電池の起電力

ネルンスト (Nernst) の式
1864~1941 1920 ノーベル化学賞

標準状態……反応に関与する全ての化学種の活量が1の状態