

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) の電気量が流れ、外部に ZFE (ジュール) の仕事をする。

1 グラム当量 …… 1 F (=96500 C) の電気量で析出する量
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です。

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。

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

可逆条件で、外部に ZFE (ジュール) の仕事をする。

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

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

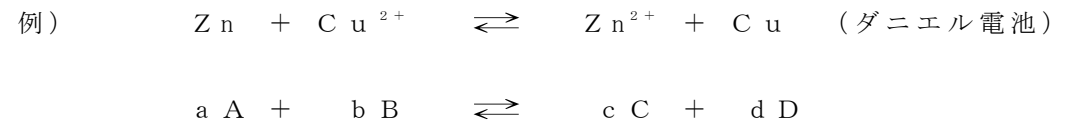
(ΔG < 0 で、E > 0)

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