

濃淡電池

濃淡電池の場合には、同一イオンの濃度差により電位差が生じる。

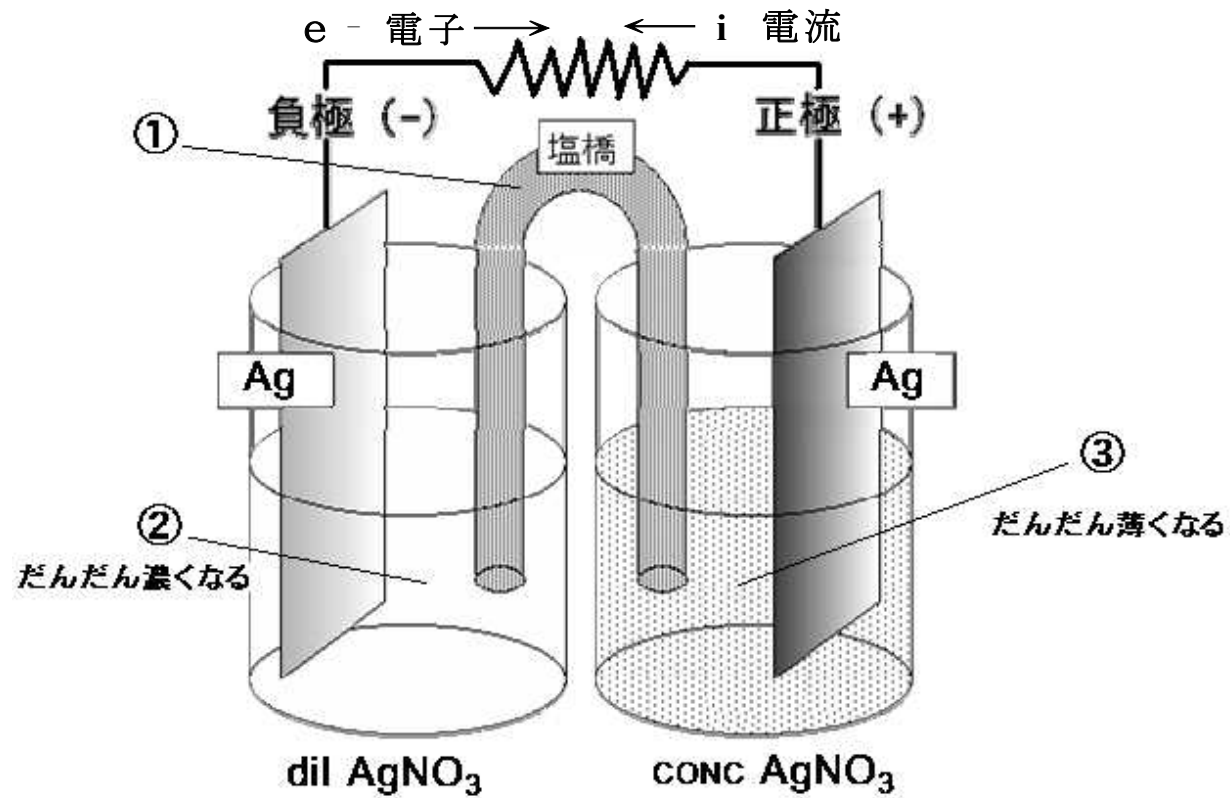
下図の場合には、濃度の濃い溶液から薄い溶液に向かって、塩橋を硝酸イオンが移動することによって、電荷均衡は保たれる。(銀イオンが移動するわけではない。)

負極では、銀が溶け出すことにより、水溶液中の銀イオン濃度は大きくなる。

一方、正極では銀が析出することにより、銀イオン濃度は、小さくなっていく。

硝酸イオンの移動を考えあわせれば、硝酸銀濃度の薄い水溶液は、だんだん濃くなり、硝酸銀濃度の濃い水溶液はだんだん薄くなる。濃度差がなくなれば、電池は成立しなくなる。

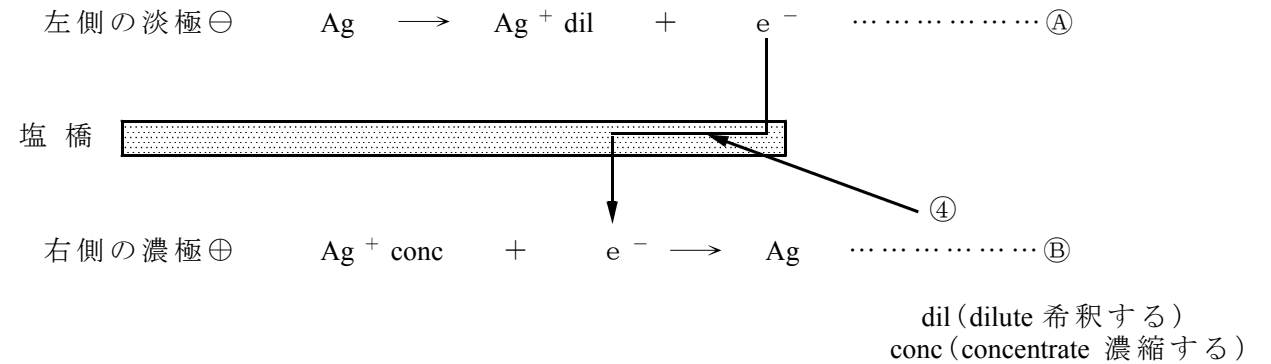
濃淡電池の図



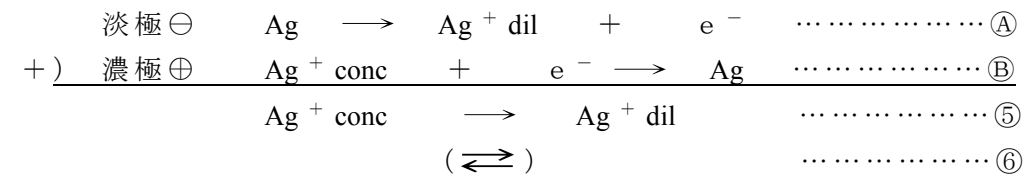
①について…… Ag^+ が移動するのではなく、塩橋内を移動するのは NO_3^- である。これにより、電荷均衡が保たれる。

②について…… Ag は Ag^+ となり溶け出す。よって、 $[Ag^+]$ は増加する。塩橋を通り NO_3^- が、濃硝酸銀水溶液側から、淡硝酸銀水溶液側へ、移動してくるので、淡硝酸銀水溶液の $[NO_3^-]$ は増加する。つまり、淡硝酸銀水溶液の硝酸銀のモル濃度 $[AgNO_3]$ は、だんだん濃く(大きく)なる。

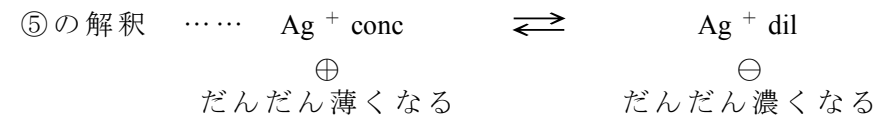
③について…… Ag^+ は Ag となり、銀板上に析出する。よって、濃硝酸銀水溶液中の $[Ag^+]$ は減少する。
 NO_3^- も(濃硝酸銀水溶液側から、淡硝酸銀水溶液側へ)塩橋を通り移動するので、濃硝酸銀水溶液中の $[NO_3^-]$ も減少する。
 つまり、濃硝酸銀水溶液の、硝酸銀のモル濃度 $[AgNO_3]$ は、だんだん薄く(小さく)なる。



④ + ⑤ (全体として)



④について…… 実際は、 NO_3^- の流れ。(電子の流れは、陰イオンの流れ)
 回路として考える場合、水溶液中での電流は陽イオンの流れとし、電子の流れは、陰イオンの流れと考えればよい。



可逆的に進行するが結局は、『濃度差がなくなる方向へ進む』ことを意味する。
 ⊕濃極側は、だんだん薄く、⊖淡極側は、だんだん濃くなる。
 結局は(全体としては)、濃度差がなくなる方向へと進む。

⑥について…… 電池反応は、可逆反応と考える必要がある。

電池反応 $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ における

Aの有効濃度を活量 a_A , Bの有効濃度を活量

Cの有効濃度を活量 a_C , Dの有効濃度を活量 a_D とする。

また、T(絶対温度), R(気体定数), Z(グラム当量数),

F(電気当量: 96500 C/グラム当量), E° (標準状態の起電力) とし、

E(電池の起電力)を表すネルンストの式を、これらの文字を用いて示すと

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

E° ……………標準状態の起電力

E ……………電池の起電力

濃淡電池の関係をネルンストの式にあてはめると、両極の標準電極電位は同一金属なので等しく、従って標準電極電位の差の項は $\Delta E^\circ = 0$ となる。

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

$$= - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Ag_{dil}]}{[Ag_{conc}]}$$

ミリボルト単位の電位差が生じる。この値は、神経細胞が脱分極する際の値とほぼ同様である。

『濃度差がなくなる』ということは、

$$E = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Ag_{dil}]}{[Ag_{conc}]}$$

$$= - \frac{RT}{ZF} \ln 1$$

$$= 0$$

濃度差がなくなれば、起電力は0 (v)となり、電池は成立しなくなる。

自然対数について

$$\ln 1 = 0$$

$$\ln 10 \doteq 2.3$$

$$\ln 100 \doteq 4.6$$

$$\ln 1000 \doteq 6.9$$

$$\ln \frac{1}{10} = \ln 0.1 \doteq -2.3$$

$$\ln \frac{1}{100} = \ln 0.01 \doteq -4.6$$

$$\ln \frac{1}{1000} = \ln 0.001 \doteq -6.9$$

つまり

$$E = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Ag^+_{dil}]}{[Ag^+_{conc}]} \geq 0$$

十ではダメですよ。

分子と分母を逆にはいけません。