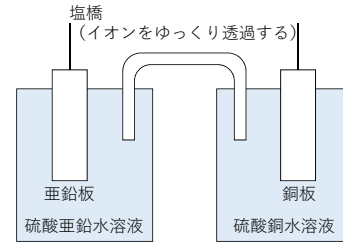


イオンの反応

- ・ デバイーヒュッケル
- ・ 電気エネルギーと電極電位



ダニエル電池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu}$

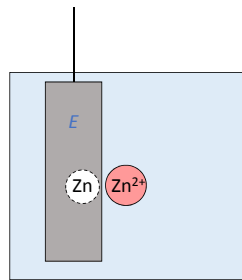
縦線：界面（電位差が発生）
 二重線：塩橋（電位差が発生しない）
 電池式：左側が酸化（-）、右側が還元（+）
 なぜ起こる？→イオン化傾向、標準酸化還元電位

電極の電位（片方）

電気化学ポテンシャル
 $\tilde{\mu} = \mu^\circ + RT \ln a + ZFE$

Z: イオンの電荷
 F: ファラデー定数
 96,485 C/mol
 (モル数→電気量の換算)

E: 電位
 陽イオン (Z>0) は
 電位が正に大きいほど (正電場中では)
 不安定/反応性が大きい
 ファラデー定数により、電位差→エネルギー換算
 (F=96,485 J/V·mol)



電極の電位（片方）

電気化学ポテンシャル
 $\tilde{\mu} = \mu^\circ + RT \ln a + ZFE$

溶液中のイオン
 $\tilde{\mu}_{\text{solution}} = \mu^\circ + RT \ln a$

電極中の金属
 $\tilde{\mu}_{\text{electrode}} = \mu^* + ZFE$
 μ^* : 固体中の標準化学ポテンシャル
 固体中では活量a=1とする

平衡ならば、 $\tilde{\mu}_{\text{soln}} = \tilde{\mu}_{\text{electrode}}$
 $ZFE = (\mu^\circ - \mu^*) + RT \ln a$

$$E = \frac{(\mu^\circ - \mu^*)}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

$$E^\circ = \frac{(\mu^\circ - \mu^*)}{ZF} \text{ とおくと, (定数)}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

ネルンスト式

電極の電位（片方）

$$E^\circ = \frac{(\mu^\circ - \mu^*)}{ZF}$$

μ° : 溶液中のZn
 μ^* : 固体中のZn
 の標準化学ポテンシャル

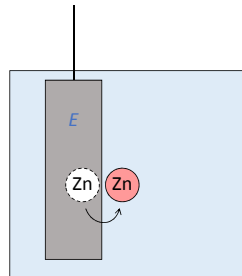
$$\Delta G^\circ = \mu^\circ - \mu^* \quad \text{固体} \rightarrow \text{溶液の} \Delta G^\circ$$

$$= ZFE^\circ \quad (\text{酸化反応})$$

$$\Delta G_{\text{red}}^\circ = -ZFE^\circ: \text{還元反応のギブスエネルギー変化}$$

ΔG° が負に大きい ⇒ 起こりやすい (化学反応)、安定化 (酸化反応)
 ⇒ E° が負に大きい

E° が負に大きいほど酸化されやすい (イオン化傾向)



酸化還元電位 (E°) の序列

Li^+	-3.045	Sn^{2+}	-0.136
K^+	-2.925	Pb^{2+}	-0.126
Ba^{2+}	-2.906	Fe^{3+}	-0.036
Ca^{2+}	-2.866	Cu^{2+}	+0.337
Na^+	-2.714	Hg^{2+}	+0.7960
Mg^{2+}	-2.363	Ag^{2+}	+0.7991
Al^{3+}	-1.662		
Zn^{2+}	-0.7628	還元 $\Delta G^\circ = -ZFE^\circ$	
Fe^{2+}	-0.4402	酸化 $\Delta G^\circ = ZFE^\circ$	
Cd^{2+}	-0.4029		

正負はイオンの電荷などに関係ない
 →ゼロはどこに? (あとで)

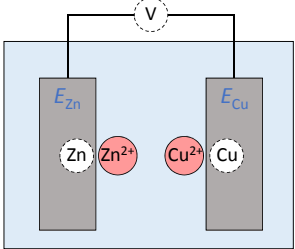
片方の電極の電位

ネルンスト式

$$E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{Z} \log c$$

(25°C, $\gamma = 1$ の場合)



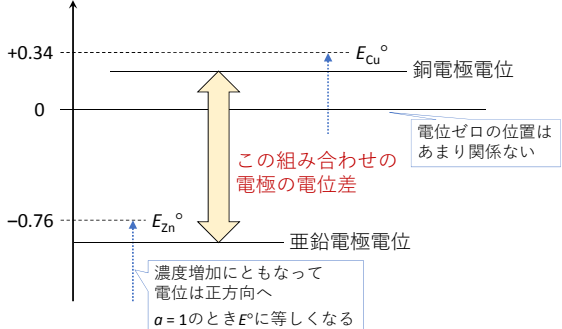
亜鉛電極の半電池の電位は

$$E_{Zn} = -0.763 + 0.030 \log [Zn^{2+}]$$

銅電極 $E_{Cu} = +0.337 + 0.030 \log [Cu^{2+}]$

電位差 $E_{Cu} - E_{Zn} = 1.100 + 0.03 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

ダニエル電池の起電力



この組み合わせの電極の電位差

電位ゼロの位置はあまり関係ない

濃度増加にともなって電位は正方向へ $a=1$ のとき E° に等しくなる

電位差 = 出力電圧

電位差 $E_{Cu} - E_{Zn} = 1.100 + 0.030 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

- 電位を測定するには、**対にする**必要がある
- 電位差 = 半電池の電位の差
- 起電力** (EMF, electromotive force)
- どっちからどっちを引いても良いが (電位差なので)、この場合、銅電極を電圧計の +、亜鉛電極を - につないだときに、読みは正の値 (逆につなげば負の値を示す)

平衡定数との関係

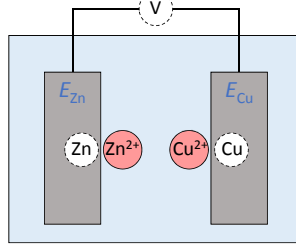
自発的な 反応は、

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

この反応の平衡定数は、

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

電極反応は、

$$Zn | ZnSO_4(aq) || CuSO_4(aq) | Cu$$


電位差 $E_{Cu} - E_{Zn} = 1.100 + 0.03 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

$$= 1.100 - 0.03 \log K$$

電位差 = 出力電圧

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[red]}{[ox]}$$

red: 還元体
ox: 酸化体

$$= E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln K_{red} \quad \rightarrow \text{ネルンスト式}$$

- 電位差は濃度に依存するが、大勢に影響が無い
- 電位差は測定すると濃度決定できる (分析)
- E° から平衡定数を決定できる
- 電池として使う**ときは、標準電極電位の差の大きい金属を組み合わせると高出力

ネルンスト式 $E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a$

陽イオン ($Z > 0$) の活量が大きいほど電位も大きい (逆も然り)

電極の区別

例: ダニエル電池 $Zn | ZnSO_4(aq) || CuSO_4(aq) | Cu$

酸化極: アノード (anode) (陰イオン **anion** が集まる側?)
電子出てくる (放出する) \leftrightarrow **相対的に** 負の電位
電位差を測定する時は「-」側: **負極**

還元極: カソード (cathode) (陽イオン **cation** が集まる側?)
電子を消費する (蓄える) \leftrightarrow **相対的に** 正の電位
電位差を測定する時は「+」側: **正極**

(一般的に) 左側が酸化、右側が還元
 \rightarrow 左側を基準とした、右側の電位 (差)

電位と濃度

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{Z} \log c \quad (\text{ネルンスト式})$$

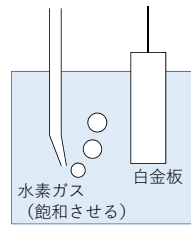
Q 25°Cにおいて、1価陽イオンの濃度が10倍になったとき、電極電位はどうか？

A 濃度 c のとき、 $E_1 = E^\circ + 0.06 \log c$
 濃度 $10c$ のとき、 $E_2 = E^\circ + 0.06 \log 10c$
 $= E^\circ + 0.06 (1 + \log c) = E_1 + 0.06$

濃度10倍は0.06Vに相当 $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.06 \text{ V}$

= 5.7 kJ/molに相当 $RT \ln 10 = 5708 \text{ J}$

水素電極

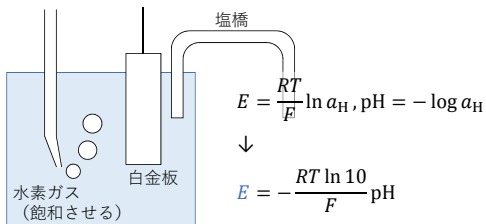


$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}$$

このとき、 $E^\circ = 0$ とする
 つまり、 $E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}$

- ・電位差は対になっていないと測定できない
 →絶対値には意味が無い
- ・水素電極をゼロということにする
- ・どうせ、差しか分からないので問題ない

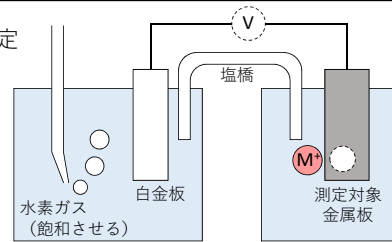
水素電極



$\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{pH}$ 既知溶液 \parallel 試料 \mid 金属

pHが分かれば、水素電極（半電池）の電位が分かる
 →電位差測定すると、右側半電池の電位が分かる（参照電極）

濃度測定



$\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{pH}$ 既知溶液 \parallel 試料 \mid 金属

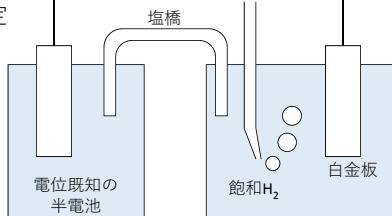
$$\text{水素電極 } E_{\text{H}_2} = -\frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} = -0.059 \text{pH}$$

$$\text{金属電極 } E_{\text{metal}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a = E^\circ + 0.059 \log [M]$$

$$\text{起電力は } E = E^\circ + 0.059 \log [M] + 0.059 \text{pH}$$

→対象金属イオンの平衡電位から濃度が測定できる（指示電極）

濃度測定

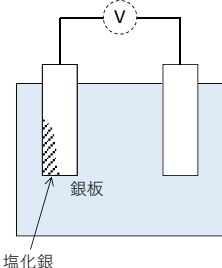


半電池 \parallel pH未知試料 \mid $\text{Pt}(\text{H}_2)$

左側半電池 E_{left} （参照電極）
 水素電極 $E_{\text{H}_2} = -0.059 \text{pH}$
 起電力は $E = -0.059 \text{pH} - E_{\text{left}}$

→pHが測定できる

銀-塩化銀電極



$$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$$

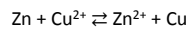
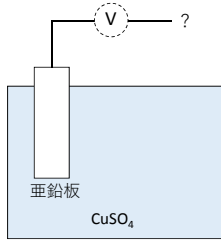
$$E = 0.222 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}}$$

$$= 0.222 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

塩化銀

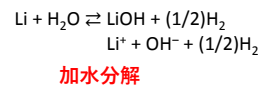
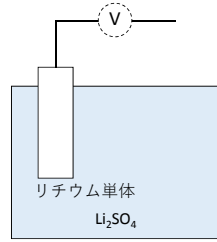
- ・化学的に安定で、電位の変動も小さい
 →良い参照電極、 $E^\circ = +0.222 \text{ V}$
- ・塩化物イオン濃度測定にも使える（符号に注意）

腐食



- ・反応はダニエル電池と同じだが、電子を単離できない
→電位差を取り出せない（エネルギーを取り出せない）

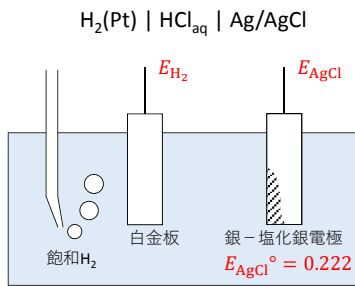
腐食



溶媒を分解してしまう

→水でない溶媒を使う（有機溶媒、イオン液体）

Q 25°Cにおける以下の電池（Harned電池）の塩酸水溶液の起電力を、塩酸濃度 c を用いて表せ



A

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2} &= \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}} = 0.06 \log c \\ E_{\text{AgCl}} &= 0.222 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} = 0.222 - 0.06 \log c \\ E &= E_{\text{AgCl}} - E_{\text{H}_2} \\ &= 0.222 - 0.12 \log c \end{aligned}$$