

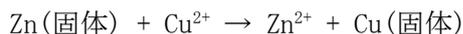
ダニエル電池の起電力測定

1. 実験の目的

化学反応、温度差、光などの作用によって電位差を生じさせる装置を広い意味で電池という。一方、乾電池のように化学反応によって生じた化学的エネルギー(ギブスの自由エネルギー)を電気的エネルギーとして取り出す装置を狭い意味での電池あるいは化学電池という。ここでは、酸化還元反応により生じる電池の起電力を正確に測定する方法を実習し、かつ起電力測定の化学的意義を学習する。

2. 実験原理

亜鉛版を硫酸銅溶液に入れると、亜鉛は酸化され($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$)、亜鉛イオン(Zn^{2+})となり溶液に溶け込む。一方、銅イオン(Cu^{2+})は還元され($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)、金属の銅が析出する。この反応は全体として酸化還元反応で、次の式で表される。



この式は、右辺の方が化学的エネルギーが低いので反応が右に向かって進み、それにともなって外部にエネルギーが放出されることを表している。

亜鉛版を硫酸亜鉛(ZnSO_4)の水溶液に入れたものを一方の極とし、銅板を硫酸銅(II)(CuSO_4)の水溶液に入れたものを他方の極として、2つの溶液を素焼板または塩橋でつなぐ。このような組み合わせの電池をダニエル電池といいこれを電池図で表すと



となる。この2つの極を銅線でつなぐと電気が流れるが、銅線に電流が流れないように(入力抵抗を無限大に)して測定した亜鉛と銅の電極間の電位差を電池の起電力といい、電子を亜鉛から銅へ移動させる駆動力となる。すなわち起電力は、この電池が外部に対してエネルギー供給出来る能力を示す。

よって、その起電力をポテンシオメーター(電位差計)とカドミウム標準電池(20℃で $E=1.0187\text{V}$)を用いて、電池から電流を全く流さない状態で起電力を推定する補償法という方法を用いて、準備したダニエル電池の起電力を測定する。

3. 実験方法

(ア)溶液の調整と濃度

0.50mol/Lの CuSO_4 溶液を50mL程度ビーカー(50mL)に入れた。

ビーカー(50mL)に入れた0.50mol/Lの CuSO_4 溶液で10mLホールピペットを共洗いした後、その10mLホールピペットを用いて10mLを正確に量りとり、50mLメスフラスコに入れた。

その50mLメスフラスコに50mLの標線まで純水を加えた。

そうして調整した0.10mol/Lの CuSO_4 溶液を別のビーカー(50mL)に入れた。

調整した0.10mol/Lの CuSO_4 溶液で5mLホールピペットを共洗いした後、その5mLホールピペットを用いて5.0mLを正確に量りとり50mLメスフラスコに入れた。

50mLの標線まで純水を加え0.010mol/Lの CuSO_4 溶液に調整した。

調整した0.010mol/Lの CuSO_4 溶液をまた別のビーカー(50mL)にいれた。

ZnSO_4 溶液についても CuSO_4 溶液と同様に作業を行い、0.50mol/L、0.10mol/L、0.010mol/Lの ZnSO_4 溶液を調整した。

(イ)装置の組立

ポテンシオメーターのB端子とスイッチボックスのB端子、スイッチボックスのB端子の前にある端子と可変抵抗器(1.5k Ω)の端子(端子が1箇所ある方を奥、2箇所ある方を手前にしておいたとき手前側の右側の端子)、可変抵抗器(1.5k Ω)の端子(1箇所しかない方の端子)とポテンシオメーターのR端子をそれぞれ矢型チップのついた銅線で接続した。

ポテンシオメーターのEMF+端子とスイッチボックスのEMF端子(一番右上)、ポテンシオメー

ターの EMF-端子と検流計の-端子、検流計の-端子とスイッチボックスの EMF 端子(右上から 3 番目)、検流計の+端子とスイッチボックスの EMF 端子(右上から 2 番目)をそれぞれ矢型チップのついた銅線で接続した。

スイッチボックスの SC+端子とカドミウム標準電池の+端子、スイッチボックスの SC-端子とカドミウム標準電池の-端子をそれぞれ矢型チップのついた銅線で接続した。

スイッチボックスの X+端子に銅板のついた銅線、スイッチボックスの X-端子に亜鉛板のついた銅線を固定した。

スイッチボックスの電池ボックスに乾電池を 3 本挿入した。

寒天 0.5g をビーカー(100mL)に入れ、それに 25mL の水メスシリンダーで量りとり加えた。さらに 25mL の 1mol/L の KCl 溶液をメスシリンダー量りとして加えて、ビーカー(100mL)の中身を十分に攪拌した。

このビーカー(100mL)をガスバーナーと台座を使用して透明の溶液になるまで加熱した。

このビーカー(100mL)内の透明の溶液を U 字管に両端が盛り上がるまで十分に入れ、冷却して固めた。

実験 1 から実験 5 まで、それぞれ指定された溶液の組み合わせで銅線のついた銅板と CuSO_4 水溶液と塩橋と ZnSO_4 水溶液と銅線のついた亜鉛板を接続して実験を行った。

実験結果

(ア)測定

実験ノート参照

(イ)活量の求め方

基礎科学実験 B のテキスト p.33 2.3 より求める活量 a は水溶液の濃度 c と活量係数 γ をもちいて、

$a = \gamma c$ と、表せる。

また γ は水溶液の濃度 c に依存する。(γ の値は基礎科学実験 B のテキスト p.37 の表 2.2 を参照する)

(ウ)グラフ

Excel 参照

(エ)テスターで測定した起電力

実験 3 においてテスターで測定した起電力は 1.11V

4. 結果と考察

(ア)標準起電力の実測値と文献値の比較(誤差の原因)

標準起電力の文献値は基礎科学実験 B のテキスト p.38 より

電極反応 E^0/V

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn} \quad : \quad -0.763 \text{ V}$

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} \quad : \quad +0.337 \text{ V}$

より、ダニエル電池の標準起電力の文献値は、 $(+0.337) - (-0.763) = 1.100$

そして、今回の実験によるグラフから読み取った標準起電力 E^0 は 1.1015[V]

よって、実測値の理論値に対する割合は 100.14%となっている。

よって、誤差の範囲は+0.14%である。

この誤差の原因を考えると、まず、理論値の値が標準状態(25°C、 $a=1$ 、1atm)の時の値であること、 $a(\text{Zn}^{2+})$ や $a(\text{Cu}^{2+})$ を計算する時に用いた電解質の平均活量係数(γ)の値が基礎科学実験 B のテキスト p.37 表 2.2 を参照したために、液温が 25°Cの時の値であることが上げられる。今回

の実験中、それぞれの液温に多少差はあったが、概ね 20°C前後であったことを考えると、これは、誤差の原因と言える。

次にポテンシオメーターを操作して検流計の針の動きから起電力を測定するが、検流計の針の振れの読み取りに限界があった。微調整時の細かい振れは感度を上げてもちもちの問題でしかなく、その状態での微調整である程度誤差が生まれていると考えられる。

また、根本に立ち返ると、0.50mol/L、0.10mol/L、0.010mol/L の ZnSO₄水溶液と CuSO₄水溶液をそれぞれ調整した時に、十分と判断した共洗いが実は不十分だった可能性やホールピペットやメスフラスコの検定精度など、本来無視できる可能性の大きい点も誤差の原因として言えるだろうし、同様にカドミウム標準電池の起電力が温度変化によって微小の誤差を生んでいる可能性も考えられる。

(イ)ファラデー定数の実測値と文献値の比較(誤差の原因)

基礎科学実験 B のテキスト p. 37 より、グラフの傾きは $-\frac{RT}{nF}$ と表せる。

また、この式に出ている文字はそれぞれ以下のとおりの意味を持つ。

気体定数 $R=8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

反応に関与する電子数 $n=2$ (テキスト p. 33 2.2 において指定されている)

絶対温度 $T=293.65\text{K}$

ファラデー定数 F

よって、実験結果から求めたファラデー定数 $F=5.0235 \times 10^4$

また、ファラデー定数の文献値は 9.6485×10^4 であるので、この実験結果は文献値の 52.1%である。

計算式から考えると、このファラデー定数は温度の関数である。

誤差値が-47.9%であることを考えると、もはや温度の関数であるというだけではなく、求めるのに用いている式が異なっているとしか思えないような状況である。だが、実験結果から求められるファラデー定数がこの値であることは、事実であると思われるので、この値を載せる。

考えられる誤差の原因は(ア)で検討したものと同一である。

(ウ)テスターで測定した起電力との比較

テスターで測定した起電力(1.11V)とポテンシオメーターで測定した起電力(1.0943V)の間に発生している誤差はテスターで測定した起電力がポテンシオメーターで測定した起電力に対して約 101.43%の比率である。よって、この2つの測定結果について、誤差はほとんどないものと思う。

有効数字5桁で起電力を測定できるポテンシオメーターに対して有効数字3桁での測定が限界のテスターでの計測結果が+1.4%の誤差で収まっているのであり、その誤差は機器の精度の問題と言える。

(エ)感想と反省

久しぶりに化学の実験を行った為か手順の把握とその遂行の手際が悪くなっていた。器具の使用方もうろ覚えのところが増えていたので、実験の精度にはその辺りの事情も加わってしまったのかもしれない。だが、操作の間違いはないので、それは実験結果とは無関係である。

反省事項としては、実験前にテキストの読み込みが少し甘かったため、その都度作業の手順を確認しながらの作業となってしまうのが悔やまれる。次週の実験では操作内容を完全に把握してから実験に臨みたい。