

令和4年度 月曜日

基礎科学実験 B (化学実験)

レポート

実験題目

8. ダニエル電池の起電力測定 (略称 電池)

本日の座席番号	05
---------	----

学年	学籍番号	クラス	出席番号
1	2210632	8	53
フリガナ 提出者氏名	タネムラ 宗村キア		

担当教員名	畑中 信一
-------	-------

実験日：令和4年 5月 9日 (月曜)

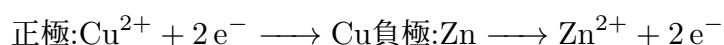
提出日：令和4年 5月 15日

再提出： 年 月 日

1 10 分間テスト

1.1 ダニエル電池の正極と負極の半電池反応式と標準電極電位 (液温 25[°C] の文献値) を記せ。また、それらの結果をもとにダニエル電池の標準起電力 E° を計算せよ (計算過程を示す)。

ダニエル電池の半電池反応式を次に示す。



また、Cu, Zn の標準電極電位は教科書よりそれぞれ +0.337, -0.763 である。これらを用いて E° を計算すると、

$$E^\circ = +0.337 - (-0.763) = 1.100[\text{V}]$$

1.2 ネルンストの式により、下記の組合せ (後述の組合せ 3,4,5) の起電力を計算せよ。ここで、 $T = 298.15\text{K}$ とし、 E° は上記 1 で求めた値を用いよ。計算式 (代入式と計算過程) を示し、小数第三位まで求めよ。

組合せ 3,4,5 における $\text{ZnSO}_4, \text{CuSO}_4$ それぞれの教科書による平均活量係数とその濃度における活量を表 1 に示す。また、表 1 の活量はそれぞれ

$$a = \gamma^\pm \cdot c = 0.068 \cdot 0.50 = 0.034$$

のようにして有効数字 2 桁で求めた。表 1 の値を用いて、それぞれの場合の電位差

表 1 組合せ 3,4,5 の平均活量係数 (γ^\pm) 及び活量 (a) (25°C)

組合せ	ZnSO_4		CuSO_4	
	γ^\pm	$a[\text{mol/L}]$	γ^\pm	$a[\text{mol/L}]$
3			0.10	0.025
4	0.063	0.032	0.216	0.011
5			0.53	0.0027

E_3, E_4, E_5 を求める。

$$\begin{aligned} E_3 &= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \\ &= 1.100 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 9.6485 \times 10^4} \ln \frac{0.063 \cdot 0.50}{0.10 \cdot 0.25} \\ &= 1.097 \\ E_4 &= 1.100 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 9.6485 \times 10^4} \ln \frac{0.063 \cdot 0.50}{0.216 \cdot 0.050} \\ &= 1.086 \\ E_5 &= 1.100 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 9.6485 \times 10^4} \ln \frac{0.063 \cdot 0.50}{0.53 \cdot 0.0050} \\ &= 1.068 \end{aligned}$$

2 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し、かつ電池の起電力を支配するネルンストの式について学習する。

3 原理

3.1 ダニエル電池

金属亜鉛は金属銅よりも陽イオン化傾向が大きく、金属亜鉛を銅イオンを含む水溶液に入れると $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} + E$ と表される酸化還元反応が起こり、エネルギー E が放出される。これを電気エネルギーとして取り出すために、次の電池図に表されるような電池を用い、これをダニエル電池という。



2つの電極に電流が流れていないときの両極の電位差を電池の起電力という。

3.2 起電力

ダニエル電池の起電力 E (単位は V) は温度 T のもと、

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

で表され、この式をネルンスト (Nernst) の式という。ここで、

E° : 標準状態 (下記の全ての a が 1 である状態) の時の起電力

R : 気体定数

F : ファラデー定数

a : 活量 (後述)

3.3 活量

溶液中のイオンの濃度 c が大きくなると、イオン同士の反発力により実際に反応に寄与するイオンの濃度 (a) は c とは異なってくる。この a を活量といい、さらに a の c に対する割合を平均活量係数といい γ^\pm と表し、

$$a = \gamma^\pm \cdot c$$

となる。ここで、 γ^\pm は c の値に依存する。

4 実験

4.1 実験器具

銅板、亜鉛板、温度計、ビーカー (50mL,6)、ガラス U 字管 (3)、50mL メスフラスコ (2)、ホールピペット (5mL,10mL)、安全ピペッター、50mL 注射器、紙やすり、蒸留水の入った滴ビン、U 字管立て、ティッシュペーパー

4.2 実験装置

デジタルマルチメーター

4.3 実験手順

1. 塩橋の作成

あらかじめ精製されていた寒天溶液を 20mL 程注射器に取って、熱いうちに 3 本のガラス U 字管に管の両端が盛り上がるまで入れて、冷却して固めた。このとき、U 字管内に気泡が残らないように少し管をたたいた。

2. 電解液の調製

0.25mol/LCuSO₄ 水溶液より、10mL ホールピペットと 50mL メスフラスコを用いて 0.050mol/LCuSO₄ 水溶液を調製した。そして、0.050mol/LCuSO₄ 水溶液より、5mL ホールピペットと 50mL メスフラスコを用いて 0.0050mol/LCuSO₄ 水溶液を正確に作った。

3. 電池の作成

50mL ビーカーに所定の濃度の組合せの水溶液を、約 30mL 入れ、それらを塩橋で接続し、それぞれの水溶液に電極を入れた。各電極は、使用する前に紙やすりでよく磨き、蒸留水でよくゆすぎ、ティッシュペーパーでよく水分を拭った。なお、同じ紙やすりで別の金属板を磨かないように別々の紙やすりを使った。

4. 起電力の測定

デジタルマルチメーターのダイヤルをVに合わせて、クリップをそれぞれ接続した。その後、起電力を 3 回測定した。今回は、全てのデータにおいてばらつきが ±20mV より小さくなったので 4 回目の測定は行わなかった。起電力の測定と同時に液温も測定した。

5. 後片付け

作った塩橋は全て準備された熱湯に入れた。ZnSO₄ aq 及び CuSO₄ aq は互いに混ざらないようにしつつ、所定の廃液用ポリバケツに捨てた。ビーカーは蒸留水で何度か洗って洗液をポリバケツに捨てたのち、机に置かれていたカゴに乗せた。温度計やメスフラスコも同様に片づけた。ホールピペットは頭から蒸留水で流したのち、頭を下にして実験具を立てるところに地面に直接触れないようにしながら戻した。2 枚の金属板も蒸留水で洗浄したのちにもとの位置に戻した。紙やすりはティッシュペーパーとともに可燃ごみの袋に捨てた。最後に蒸留水の入った滴ビンに蒸留水を補充した。

5 実験結果とその整理

測定した起電力を表 2 に並べて示す。 また、図 1 に表 2 の起電力の値をプロット

表 2 各溶液濃度における起電力

溶液の 組合せ	ZnSO ₄ aq		CuSO ₄ aq		起電力 [V]				$\ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$
	濃度 [mol/L]	液温 [°C]	濃度 [mol/L]	液温 [°C]	E_1	E_2	E_3	E 平均	
3	0.50	22	0.25	22	1.096	1.091	1.092	1.093	0.2311
4			0.050		1.081	1.078	1.079	1.079	1.0704
5			0.0050		1.068	1.054	1.055	1.059	2.4754

したものを示す。図 1 によれば、標準起電力 E° は 1.096V である。直線の傾きからファラデー定数 F を計算すると、

$$-\frac{RT}{2F} = \frac{1.066 - 1.081}{2.0 - 1.0} = -0.015 \iff F = -\frac{RT}{2 \cdot (-0.015)} = \frac{8.314 \cdot 295}{2 \cdot 0.015} = 8.2 \times 10^4$$

となる。

6 考察

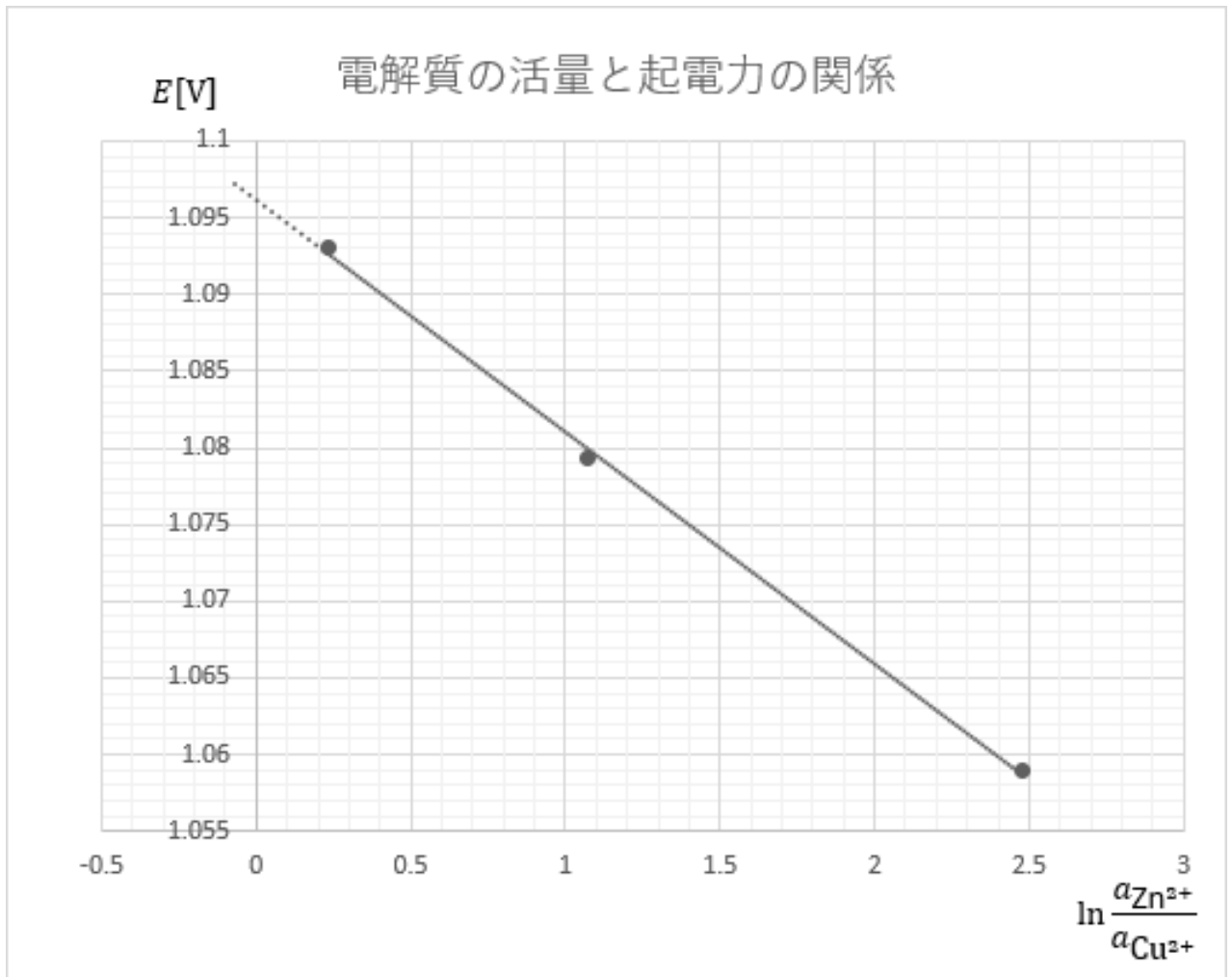
今回の測定値の平均やそのグラフから求めた値と先に理論計算で求めた値や文献値との誤差を表 3 に示す。表 3 を見ると実測値と計算値の誤差は CuSO₄ 水溶液が薄いもの

表 3 理論計算で求めた値と実測値の誤差

種別	実測値	計算値/文献値	誤差
組合せ 3 の起電力	1.093	1.097	-0.36%
組合せ 4 の起電力	1.079	1.086	-0.64%
組合せ 5 の起電力	1.059	1.068	-0.84%
標準起電力	1.096	1.100	-0.36%
ファラデー定数	8.2×10^4	9.6485×10^4	-15%

ほど大きくなっていることが分かる。ここから、実験時に溶液を調製する際に過剰に薄め

図 1



すぎってしまったことが誤差の原因の一つとして推測される。また、実験によって求めたファラデー定数の値が大きくずれている要因はグラフの傾きの値が F の式に逆数の形で含まれているため、小さな誤差でも値が大きく異なってきてしまうことによると考えられる。ゆえに、メスフラスコやホールピペットの検定精度や電池そのものが通電によってわずかに温まったことによる誤差といった小さな誤差ですら無視できない要因となって現れてきたことが推測される。

7 感想

今回、初めて本格的に手を動かす実験を行ったが溶液の調製や実験器具の取り換えなどに多くの時間を割いてしまった。また、最初の測定ではどのタイミングで数値を読み取るべきかを考えることによりかなりの時間を掛けてしまった。次回の実験では、準備や片づけを素早くこなせるように説明を聞いている間にどう行動するかも考えておきたいと思う。