

第 9 章

問 1

ネルンスト式より $n = 2$ の場合を考えると、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ でその電圧は

$$E = E^{\circ} - (0.059/2)(\log [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$$

となる。

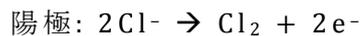
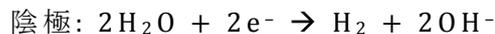
よって、亜鉛の濃度が増えると \log の数値が 1 以上となると電圧が低くなり、1 以下となると電圧が大きくなる。つまり、亜鉛の濃度が大きくなると電圧は下がり、銅の濃度が大きくなると電圧は上昇する。よって

- (1) 減少する
- (2) 変化しない
- (3) 上昇する
- (4) 減少する

(4) は硫酸イオンの濃度はそのままだでも Cu の濃度が下がるので減少する。

問 2

イオン交換膜を用いた Cl_2 と NaOH の製造は世界中で広く行われており、日本でも年間 300 万トン以上 Cl_2 が製造されている。塩素ガスは反応性が高いことから製造され、すぐに利用されることが一般的である。イオン交換膜法においては陰極で水が還元され水素と水酸化物イオンが生成し、陽極で塩化物イオンが酸化され塩素が生成する。 Na^+ が電荷補償のため陽極側から陰極側へとイオン交換膜を通して移動することで、 NaOH の水溶液が得られる。



教科書の表 9-2 より陰極の標準電極電位 $E^{\circ} = -0.83\text{ V}$ 、陽極は $E^{\circ} = 1.36\text{ V}$ であることから、電圧は $1.36\text{ V} - (-0.83\text{ V}) = 2.19\text{ V}$ である。実際に電解するときに必要な電圧はこれよりも大きな値となる。

次に 300 万トンの塩素を製造するのに必要な電気量を計算しよう。300 万トンの塩素を質量 g に換算すると

$$300 \times 10^4 \times 10^6 = 3.00 \times 10^{12} \text{ g}$$

となる。

これを物質量である mol に換算すると

$$(3.00 \times 10^{12} \text{ g}) / (2 \times 35.45 \text{ g mol}^{-1}) = 4.23 \times 10^{10} \text{ mol}$$

となる。

電解時に必要となる電流は反応が 2 電子反応であることを考慮すると

$$2 \times 4.23 \times 10^{10} \text{ mol} \times 96500 \text{ C mol}^{-1} = 8.16 \times 10^{15} \text{ C (= A s)}$$

となる。

さらに、電圧をかけて ($W = A \cdot V$)、秒 (s) を時間 (h) に換算すると

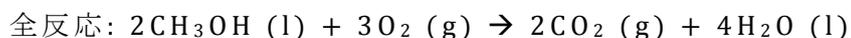
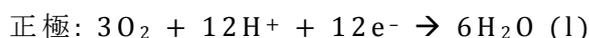
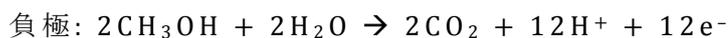
$$8.16 \times 10^{15} \text{ A} \cdot \text{s} \times 3.0 \text{ V} \times 1 \text{ h} / 3600 \text{ s} = 6.8 \times 10^{12} \text{ Wh}$$

が得られる。

実際に 2014 年度に Cl_2 と NaOH の製造に使用された電力消費量は約 87 億 kWh ($8.7 \times 10^{12} \text{ Wh}$) であり、これは産業用電力消費量の約 5 % を占めている。

問 3

メタノールの燃焼反応は酸化反応 (負極) と還元反応 (正極) をわけて考えると以下の様に整理することができる。まずは負極では燃料であるメタノールが酸化され、正極では酸素が還元されると考える。メタノールについて炭素の酸化数の変化を考えると、メタノールは水素が 3 つ (+3) で OH が一つ (-1) 配位した構造であるので、メタノール中の炭素の形式的な酸化数は -2 価となる。これが CO_2 においては同じく +4 価となっているので、合計で 6 電子酸化反応 (2 mol で 12 電子) が進行していることになる。また、正極では 3 mol の酸素を水まで還元するためには同じく 12 電子が必要であり、6 mol の水が生成することもわかる。この反応を完結させるために負極に水を加える必要があり、その結果、以下の式が得られる。



また、生成系から反応系のギブズエネルギーを差し引けば全反応のギブズエネルギー変化が得られる。

$$\begin{aligned}
 & (2 \times (-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \times (-237.2 \text{ kJ mol}^{-1})) \\
 & - (2 \times (-166.6 \text{ kJ mol}^{-1})) \\
 & = 1404.4 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

となり、これを教科書の 9-5 式を用いて計算すると

$$1404.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (12 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}) = 1.21 \text{ J C}^{-1} = \mathbf{1.21 \text{ V}}$$

となり、水素を用いる燃料電池とほぼ同じ電圧となることがわかる。しかし、実際には燃料のクロスオーバー現象などにより作動電圧は理論値よりも低下することが問題となっている。

問 4

電極反応の標準電極電位がわかっている場合、反応電子数が異なる場合は注意が必要である。そのまま電位を差し引くことはできない。そこで、まずは教科書の 9-5 式を用いてギブズエネルギーに置き換えてから（つまり物質あたり指標にしてから）エネルギーを差し引くことで電位を計算することが可能である。

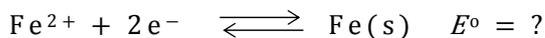


$$\Delta G^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times 0.77 \text{ V} = -74305 \text{ J mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -3 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times (-0.04 \text{ V}) = 11580 \text{ J mol}^{-1}$$

ここで、求めたい反応の電位は未知であるが、



$\Delta G^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ は計算で求めることが可能である。

反応のギブズエネルギーは加成性があり、

$$\Delta G^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \Delta G^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \Delta G^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

が成り立つ。よって、

$$\Delta G^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \Delta G^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) - \Delta G^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

として計算すればよい。

$$\Delta G^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 11580 - (-74305) = 85885 \text{ J mol}^{-1}$$

となる。

これを電位に戻すと

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ} / nF = -85885 \text{ CV mol}^{-1} / (2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}) = -0.45 \text{ V}$$

が得られる。

電位は反応の酸化力と還元力を比較するにはいい指標であるが、エネルギーを比較する場合は反応電子数も考慮して比較しなければいけない。しかし、そのおおよその電位は直感的に理解できる。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の電位は高いが、 Fe^{2+}/Fe の電位は比較的低い。 Fe^{3+}/Fe の電位は、その両方の過程を通ることになるので、電位としてはその間に位置することになる。

問 5

光子 (光) のエネルギー ε は以下の式で表される。

$$\varepsilon = h\nu$$

h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$) で光の振動数 ν は光の速度 ($c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) を波長 λ で割ったものである。また、 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 、 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ であることから、光子のエネルギーと波長 (nm) は

$$\varepsilon = 1240 \text{ eV nm} / \lambda$$

としてまとめられる。これを変形すれば

$$\lambda = 1240 \text{ eV nm} / \varepsilon$$

となり、 ε のバンドギャップのエネルギー (eV) がわかれば波長が計算可能である。GaAs, GaP, GaN のバンドギャップの値より発光波長はそれぞれ **873, 548, 364 nm** となり、実際にもその程度の波長の光が得られる。