

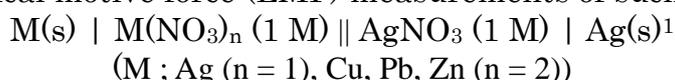
教材研究：12 ウェルプレートを用いる電池の起電力測定実験

原田 茂治

The EMF Measurements of Microscale Cells Using a 12-Well Plate

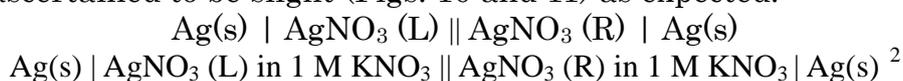
HARADA, Shigeharu

For a better understanding of the ionization tendency or ionization series of metals, the electrical motive force (EMF) measurements of such cells as



are useful. The micro (small) scale experiments were carried out in some detail by use of a 12-well plate (see Fig. 1) as a basic study of the teaching materials. The EMFs of the Ag – Ag, Pb – Ag, and Cu – Ag cells were slightly time-dependent and stable within 1 mV (Figs. 3, 4, and 5). The EMF of the cell containing Zn, however, showed a noticeable time-dependence (Fig. 7) and the surface state of Zn electrode changed. Quick measurements with 1 mV order are therefore preferred in student experiments.

The stable EMF of the Ag – Ag cell led us to introduce the concentration cell into an experimental theme for students. The time dependence of EMF of the following cells was ascertained to be slight (Figs. 10 and 11) as expected.



The observed EMFs of the upper cells were in good agreement with the theoretical ones calculated on the basis of the single ion activity coefficients of Ag⁺ (Table 3). The observed EMFs of the lower cells also showed a good agreement with the theoretical ones (Table 4). The latter EMF measurement is one of the most suitable subjects in electrochemistry experiments for undergraduate students.

1. はじめに

金属のイオン化傾向を理解させる実験の一つとして、金属板とその金属塩溶液からなる半電池を組み合わせた電池の起電力測定がある。これを簡便な方法で学生(生徒)実験に取り入れるために、12 ウェルプレートを使って予備実験を行ってみた。一つのウェルの容積は 7 mL であり、3–4 mL 程度の試薬を使用しての実験となる。このように、小さい器具で少量の試薬を用いて行うマイクロスケール化学実験には、1) 試

連絡先 haradas@u-shizuoka-ken.ac.jp

〒422-8021 静岡市駿河区小鹿 2-2-1 静岡県立大学短期大学部

¹ The half cells were connected with a 1 M KNO₃ agar-gel-bridge.

² The EMF of the cells including 10⁻⁵ M AgNO₃ varied with time.

薬の節減と実験廃棄物の少量化, 2) 実験装置の簡略化, 3) 安全性の確保 (例. 少量故に爆鳴気の実験なども可能), 4) 実施時間の短縮, 5) 一人一人が (あるいは二人一組程度で) 実験できる, などの多くの利点がある。¹⁾

ニラコ³から購入した板状の Ag (純度 99.98 %), Cu (99.96 %), Pb (99.99 %), Zn (99.5%), Al (99+ %) を, 17 × 50 mm に切断して電極板とした。金属塩として硝酸塩 (特級または 1 級試薬) を用い, その濃度は 1.00 M (以下では 1 M と略記する) とした。1 M KNO₃ 水溶液 100 mL に寒天 3 g を加え加熱溶解したのち, 2 × 3.5 mm シリコンチューブあるいは 2 × 4 mm クラウンライトエコチューブ⁴に吸い込んで作成した塩橋を, 適当な長さに切断して半電池を接続するために使用した。2 × 4 mm ポリエチレンチューブも使用したが, 隣り合うウェルを接続するには少し固すぎる。起電力測定には, 入力インピーダンスが 10⁹ Ω の電圧計 (岩通 VOAC 7513) を使用した。測定は室温で行った。

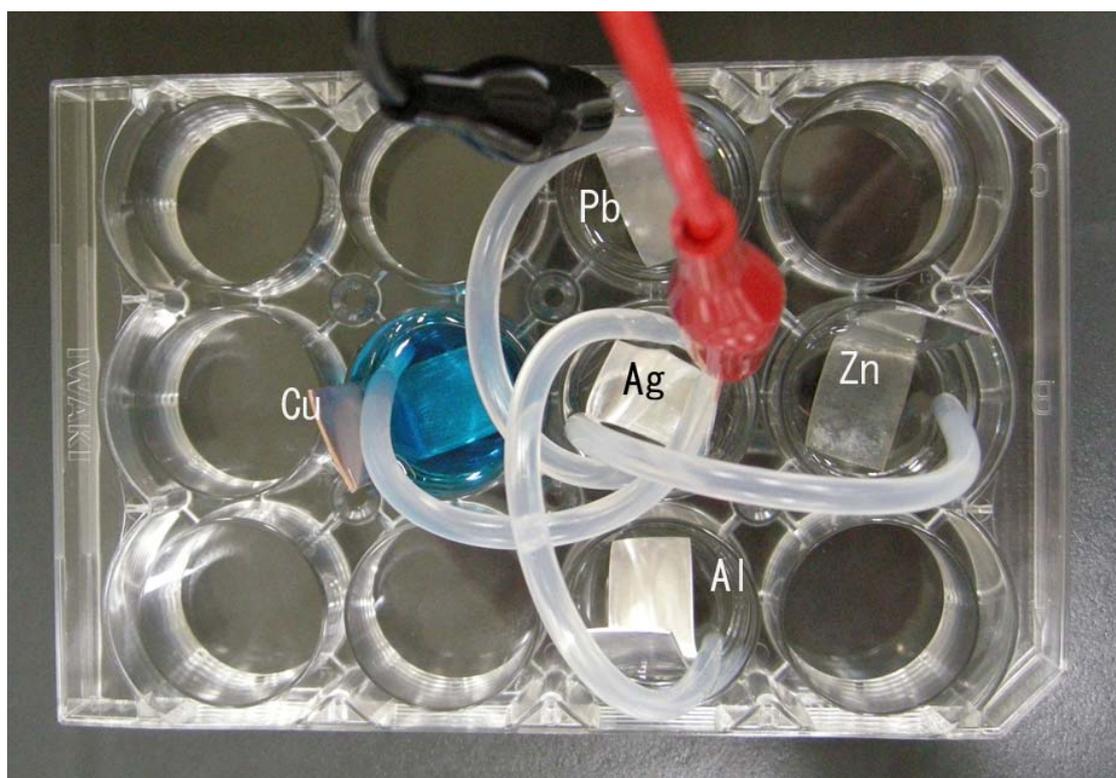
2 ウェルを使用している Ag の濃淡電池を Fig. 1 に, 5 ウェルを使用している M(s) | M(NO₃)_n (1 M) || AgNO₃ (1 M) | Ag(s) を Fig. 2 に示した。ビーカーを使うよりも安定性が良く, ウェルの溶液量は 4 mL もあれば充分である。廃液も少なくなる。利用できる電圧計の数だけ実験セットを組むことができる。まさにマイクロスケール化学実験のメリットである。但し, ウェルプレートの温度制御をするととなると, 少し難しそうである。Fig. 2 にある黒のミノムシクリップを, Cu → Pb → Zn → Al と付け替えながら電圧測定をすれば, Ag(s) | AgNO₃ (1 M) を基準とする起電力が測定可能であり, イオン化傾向と起電力を考察させるデータが得られる。その測定結果の一例を Table 1 に示す。

Fig. 1. An Example of the Cell Using 2 Wells (Concentration Cell of Ag|AgNO₃)



³ ニラコ <http://nilaco.jp/jp/index.php>

⁴ クラウンライトエコチューブ <http://www.hagitec.co.jp/kurauneko.htm>

Fig. 2. The Cells, $M(s) | M(NO_3)_n (1 M) || AgNO_3 (1 M) | Ag(s)$, Using 5 Wells

$M = Cu, Pb, Zn (n = 2), \text{ and } Al (n = 3)$

Table 1. EMF(E) of the Cells, $M(s) | M(NO_3)_n (1 M) || AgNO_3 (1 M) | Ag(s)$

M	Cu	Pb	Zn	Al
E/V	0.421	0.996	1.215	1.228

イオン化傾向の順を示す値は出ているが、この実験の問題点として、 E の経時変化がかなり大きいことが挙げられる。安定な電位 (1 mV 程度) が得られたのは Ag – Ag と Ag – Cu の組合せだけで、Zn と Al では大きく電位が変化した。Zn では測定中に明らかに金属板上に変化が見られたので、電流が流れすぎているのであろう。なお、Zn と Al の電位は逆転することもあった。金属板あるいは塩橋に起因する問題があるかもしれないし、電圧計の入力インピーダンスが低すぎるのかも知れない。そこで、学生 (生徒) 実験向けの起電力測定の適切な条件を探るために、やや詳細な測定を行ったので報告する。

2. 実験

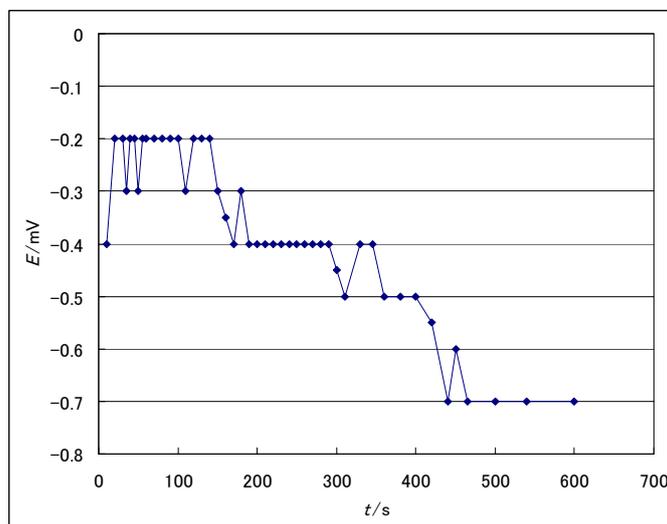
2. 1. $M(s) | M(NO_3)_n (1 M) || AgNO_3 (1 M) | Ag(s)$ の起電力測定

「1. はじめに」に記した金属板と塩橋を使用し、Fig. 1 に示した方法で、 $M(s) | M(NO_3)_n (1 M) || AgNO_3 (1 M) | Ag(s)$ の起電力を測定した。M として、Ag, Cu, Pb, および Zn を使った。測定は室温 (24–25°C) で行った。電圧計の入力インピーダン

スは大きい方が好ましいので、pHメータ（メトラーDelta 350，入力インピーダンス $10^{12} \Omega$ ）を使用した。

$\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) | \text{Ag(s)}$ の起電力の経時変化を Fig. 3 に示す。

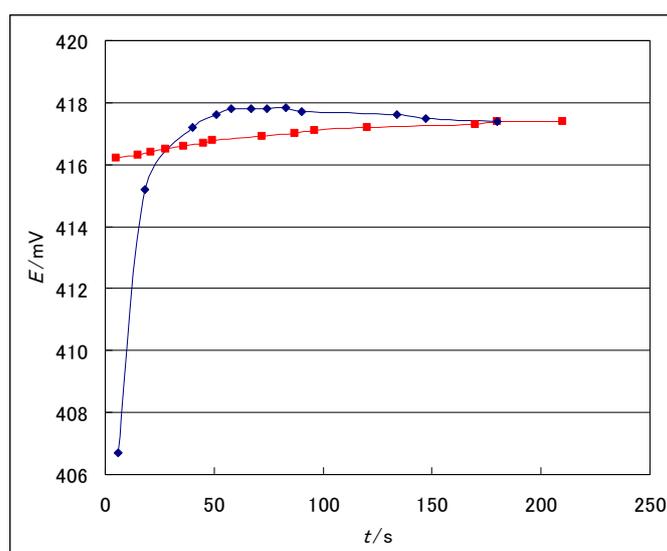
Fig. 3. EMF of $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) | \text{Ag(s)}$



この電池の起電力は 0 mV であるはずである。測定値もそれに近い値であり、5分程度以内の測定ならば、その経時変化も小さい。1時間後には -2.5 mV まで変化し、実験終了後の塩橋の両端は少し茶色くなっていた。Ag が感光したものと思われる。塩橋内の寒天ゲルと Ag^+ の相互作用が E の経時変化に影響を及ぼしているものと推測される。

$\text{Cu(s)} | \text{Cu(NO}_3)_2 (1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) | \text{Ag(s)}$ の起電力の経時変化を Fig. 4 に示す。

Fig. 4. EMF of $\text{Cu(s)} | \text{Cu(NO}_3)_2 (1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) | \text{Ag(s)}$



図中の赤（四角）のプロットは、新しい塩橋を使用して青（菱形）のプロットの測

定が終わった後、使用した塩橋の両端を電極液に 5 分間つけおいて、電極を磨き直して再び測定したときの起電力である。1 mV 以内の安定した起電力が得られている。

Pb(s) | Pb(NO₃)₂ (1 M) || AgNO₃ (1 M) | Ag(s) および Pb(s) | Pb(NO₃)₂ (1 M) || Cu(NO₃)₂ (1 M) | Cu(s) の起電力の経時変化を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

Fig. 5. EMF of Pb(s) | Pb(NO₃)₂ (1 M) || AgNO₃ (1 M) | Ag(s)

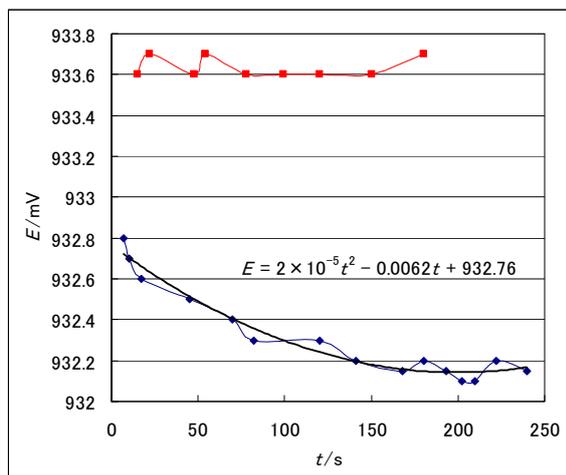
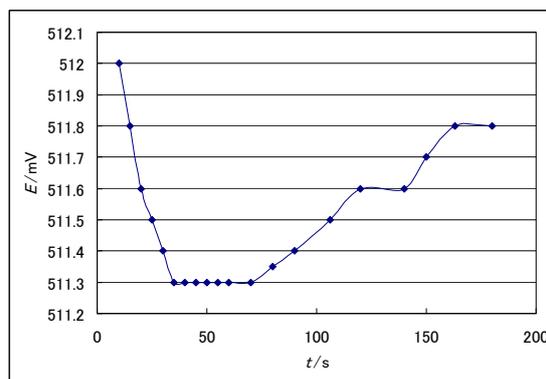


Fig. 6. EMF of Pb(s) | Pb(NO₃)₂ (1 M) || Cu(NO₃)₂ (1 M) | Cu(s)



半電池に Pb が入ると E の経時変化がやや大きくなるが、1 mV 程度の範囲内に収まっている。Pb よりもイオン化傾向の大きい Zn の半電池と、Ag, Cu, あるいは Pb の半電池からなる電池では、 E の経時変化が著しく大きく、本報告の方法では測定困難と言わざるを得ない (Figs. 7–9)。測定中に、亜鉛電極上には状態の変化が観察された。

Fig. 7. EMF of Zn(s) | Zn(NO₃)₂ (1 M) || AgNO₃ (1 M) | Ag(s)

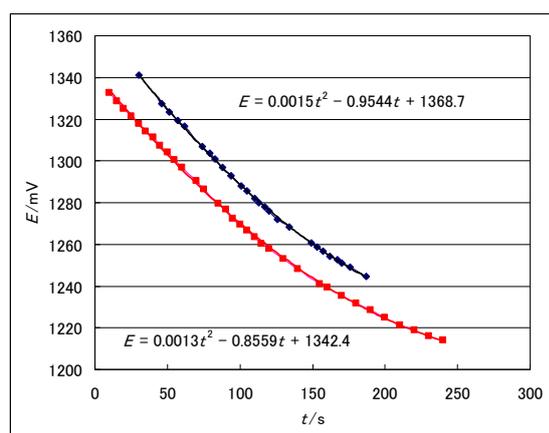


Fig. 8. EMF of Zn(s) | Zn(NO₃)₂ (1 M) || Cu(NO₃)₂ (1 M) | Cu(s)

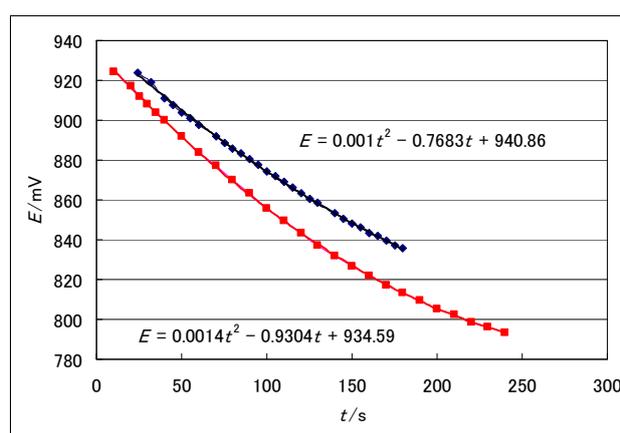


Fig. 9. EMF of Zn(s) | Zn(NO₃)₂ (1 M) || Pb(NO₃)₂ (1 M) | Pb(s)

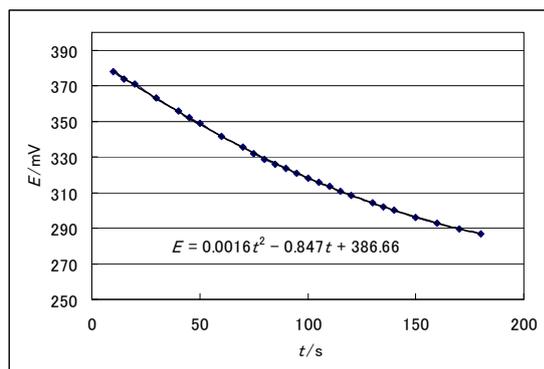


Table 2. EMF of Pairs of Half Cells Examined.

	Ag	Cu	Pb	Zn
Ag	0	418	933	1369
Cu	462		511	941
Pb	925	463		387
Zn	1561	1100	637	

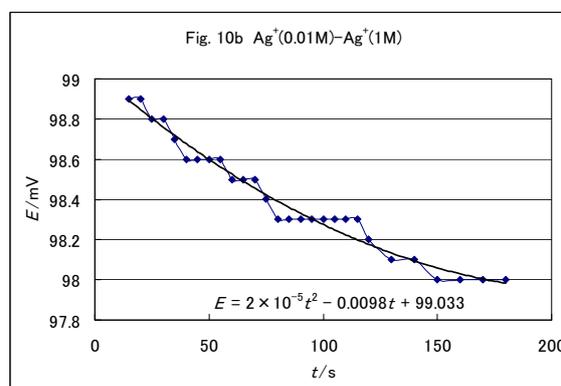
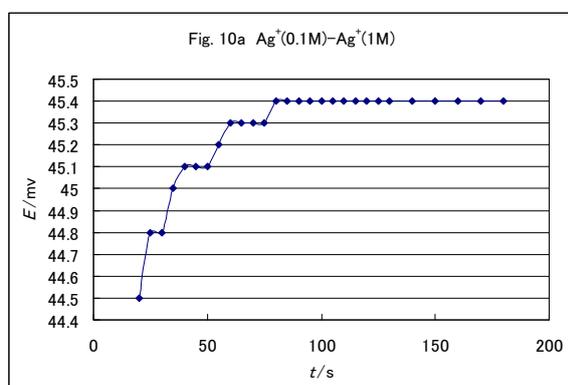
各半電池の組合せで得られた電池の起電力を Table 2 に記した。経時変化が大きい場合は、2次の最適曲線を求めて時刻 0 への外挿値を測定値とした。測定値（黒字）の加減性は、Ag, Cu および Pb の組合せで概ね矛盾はないが、標準電極電位からの計算値（赤字、イタリック）とはもちろん一致しない。

この測定を「金属のイオン化傾向の大小を理解させる」ために、学生（生徒）実験に取り入れるときには、高入力インピーダンスの電圧計を用いて、電極電位の安定性は注視せず 1 mV 単位で測定し、塩橋は短冊形に切った濾紙に 1M KNO₃ 溶液をしみ込ませたもの程度に簡略化して迅速に行う方が得策であるように思われる。

2. 2. 銀イオンの濃淡電池

以上の測定結果から、Ag|AgNO₃ の濃淡電池の起電力は経時変化が少なく、測定しやすいことが予想される。昔から物理化学実験の教科書で取り上げられているテーマであるのはそういう理由からであったかと、再認識させられる次第である。起電力の安定性に関する報告を見いだせなかったため、大学教養課程学生実験向けテーマの教材研究として測定を行ってみた。Ag(s) | AgNO₃ (L) || AgNO₃ (R) | Ag(s) の起電力を Fig. 10 に示す。AgNO₃ 溶液の濃度は 1.00 M, あるいはそれを 10 倍ずつ希釈して調製したものであるが、以下では有効数字 1 桁で略記する。測定温度は 23°C であった。

Fig. 10. EMF of Ag(s) | AgNO₃ (L) || AgNO₃ (R) | Ag(s)



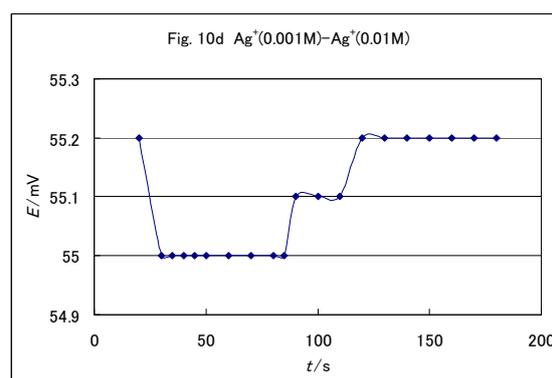
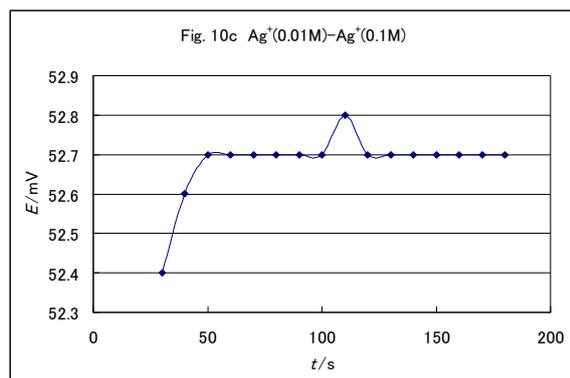


Fig. 10b にみられる経時変化がやや大きいですが、その他の系では概ね 1-2 分以内に安定した起電力が得られた。測定値を理論値とともに Table 3 に記した。

Table 3. Comparison Between Experimental and Theoretical EMFs of $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3 \text{(L)} || \text{AgNO}_3 \text{(R)} | \text{Ag(s)}$

L/M	R/M	$E_{\text{obsd.}}/\text{mV}$	$E_{\text{calcd.}}^{\text{a}}/\text{mV}$	$\Delta E^{\text{a}}/\text{mV}$	$E_{\text{calcd.}}^{\text{c}}/\text{mV}$	$\Delta E^{\text{c}}/\text{mV}$
0.1	1	45.4	49.9	4.5	58.8	13.4
0.01	1	99.0	103.9	4.9	117.5	18.5
0.01	0.1	52.7	54.0	1.3	58.8	6.1
0.001	0.01	55.2	56.9	1.7	58.8	3.6

$E_{\text{calcd.}}^{\text{a}}$ and $E_{\text{calcd.}}^{\text{c}}$ were calculated on the basis of activity and concentration of Ag^+ , respectively.

さてこのデータをどのように学生に整理させるかであるが、 AgNO_3 のモル濃度を使って、 $E = -(RT/F) \ln(c(\text{L})/c(\text{R}))$ として計算させると、Table 3 の 6 列目に記した $E_{\text{calcd.}}^{\text{c}}$ のように、実測値よりもかなり大きな値になってしまう。濃度ではなく活量を用いなくてはならない。

Ag^+ の単独イオン活量係数 f_i を次式²⁾によって算出して、Table 4 に記した。

$$\log f_i = \frac{-0.358Z_i^2\sqrt{\Gamma}}{1+0.2325a_i'\sqrt{\Gamma}}$$

ここで、 Z_i はイオン i の価数、 a_i' はイオン i に割り当てられる半径で、 Ag^+ の場合は $a_i' \text{\AA} = 2.5$ である。 Γ はイオン濃度（溶液中に存在するイオンのモル濃度 c_i と価数の自乗 Z_i^2 の積の和、 $\Gamma = \sum c_i Z_i^2$ ）である。なおこの式は 25°C の単独イオン活量係数を与える式であるが、そのまま用いた。

Table 4. Molar Concentration c of AgNO_3 and Single Ion Activity Coefficient f_i of Ag^+

c/M	1	0.1	0.01	0.001
f_i	0.527	0.746	0.898	0.965

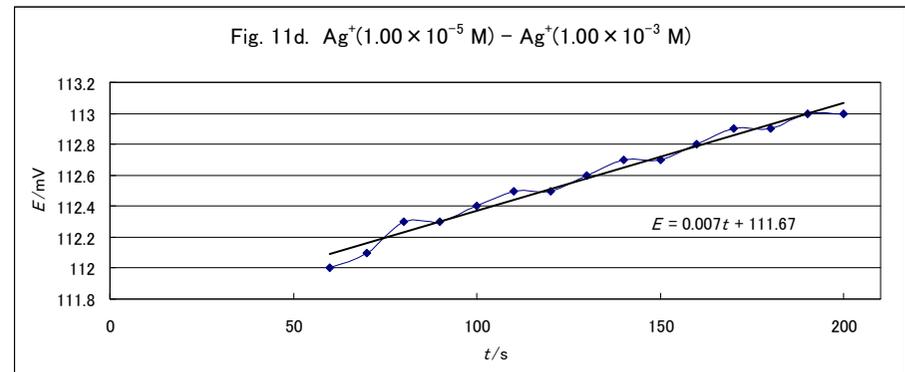
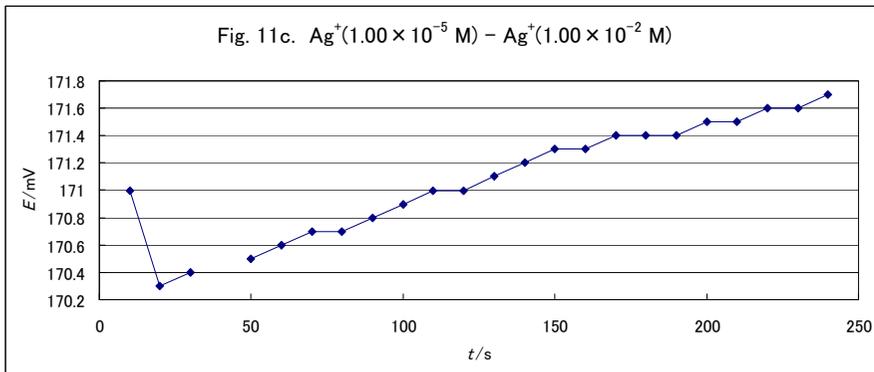
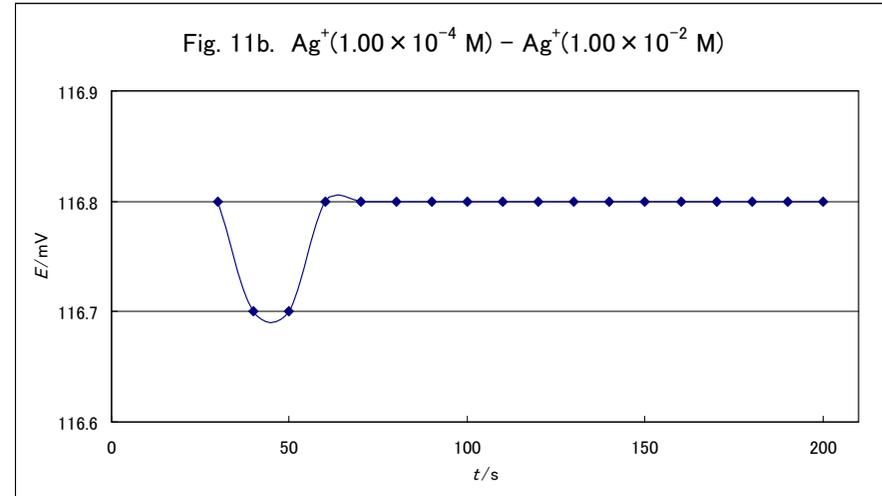
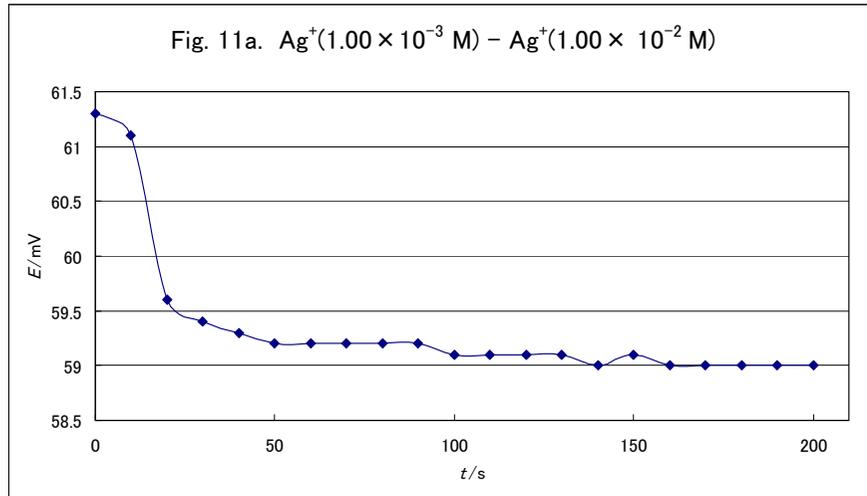
活量 $a = f_{ic}$ から $E = - (RT/F) \ln (a(L) / a(R))$ を求めると, Table 3 の 4 列目の E_{calcd}^a のように, 概ね実測値との一致がみられる。右側の半電池の AgNO_3 濃度が 1 M のときに, 実測値との差が 4 mV 以上になっているが, 稀薄な電解質溶液において成立する式を適用しているので, これはやむを得ない。

単独イオン活量係数を計算するよりも, AgNO_3 濃度の 100 倍以上の一定濃度の KNO_3 を共存させて, イオン強度を実質上一定にして活量係数の計算を省いてしまう方が, 学生にとって理解しやすいかもしれない。そこで, KNO_3 濃度を 1.00 M (以下では 1 M と略記する) とした濃淡電池 $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3 (\text{L}) \text{ in } 1 \text{ M } \text{KNO}_3 || \text{AgNO}_3 (\text{R}) \text{ in } 1 \text{ M } \text{KNO}_3 | \text{Ag(s)}$ の起電力についても測定したので報告する (Fig. 11)。 AgNO_3 の濃度は 1.00×10^{-2} , 1.00×10^{-3} , 1.00×10^{-4} , および 1.00×10^{-5} M とした。測定温度は 19.7°C であった。なお, これまでの実験とは異なり, 測定溶液をマグネットで攪拌しながら測定した。

Fig. 11a, 11b, および 11e に示したように, 概ね 3 分以内に安定した起電力が得られた。 10^{-5} M AgNO_3 が測定系に存在すると, Fig. 11c および 11d に示したように, 経時変化が大きくなり起電力が定まらない。時刻 0 への外挿値を起電力としておく。図の番号(Figure), $\text{AgNO}_3(\text{L})$ と $\text{AgNO}_3(\text{R})$ の濃度(L および R), 起電力の実測値(E_{obsd}) と理論値(E_{calcd}), およびその差(ΔE) を Table 4 に示した。11a, 11b, および 11e では測定値と理論値が非常によく一致している。11c と 11d では, 実測値の方が小さくその経時変化は増える方向であるので, より長時間の測定を行えば, 理論値ともう少し一致するのかもしれない。以上の結果から, 10^{-2} , 10^{-3} , および 10^{-4} M の 3 つの濃度で, AgNO_3 の濃淡電池の起電力を測定させる実験は, 学生実験のテーマとして最適なものの一つであると思われる。

なお, 3 M KNO_3 寒天ゲル塩橋も試してみたが, 1 M KNO_3 寒天ゲル塩橋を使うときよりも起電力の経時変化が大きかった。

Fig. 11. EMF of $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3 \text{(L) in } 1 \text{ M KNO}_3 || \text{AgNO}_3 \text{(R) in } 1 \text{ M KNO}_3 | \text{Ag(s)}$



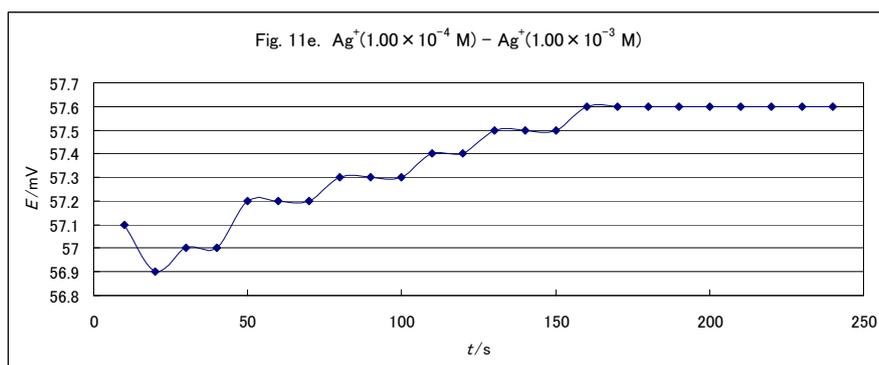


Table 4. Comparison Between Experimental and Theoretical EMFs of $\text{Ag(s)} | \text{AgNO}_3 \text{ (L) in } 1 \text{ M KNO}_3 || \text{AgNO}_3 \text{ (R) in } 1 \text{ M KNO}_3 | \text{Ag(s)}$

Figure	L/M	R/M	$E_{\text{obsd.}}/\text{mV}$	$E_{\text{calcd.}}/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
11a	10^{-3}	10^{-2}	59.0	58.1	-0.9
11b	10^{-4}	10^{-2}	116.8	116.2	-0.6
11c	10^{-5}	10^{-2}	170.3	174.3	4.0
11d	10^{-5}	10^{-3}	111.7	116.2	4.5
11e	10^{-4}	10^{-3}	57.6	58.1	0.5

本研究は静岡県立大学短期大学部研究推進費によって実施された。

引用文献

- 1) 荻野和子, 化学と工業, **61**, 448 (2008).
- 2) J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).

(2009年12月15日受理)