

5.2 電池 Cell 竹内 10.2~

酸化・還元反応：電子の授受

別の場所（電極 electrode）で起こす→電子の流れ⇔電流：電気エネルギー

5.2.1 電池と電極系 竹内 10.2

(a) 構成 竹内図 10.1

イオン化傾向の異なる金属を導線で結んで電解液につなぐ→起電力

電極反応が起こると...

負極：電子が流れ出す（電極近傍の物質が酸化される）

中性物質→陽イオン

陰イオン→中性物質（陽イオン→電荷の大きな陽イオン）

正極：電子が流れ込む（電極近傍の物質が還元される）

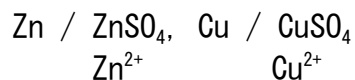
陽イオン→中性物質

中性物質→陰イオン（陰イオン→電荷の大きな陰イオン）

各電極：半電池 熱力学でいう「系」→電極系

(b) ダニエル電池

半電池の表示法（還元側/酸化側）



負極： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 酸化反応

正極： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 還元反応

電池の表示法（負極が左側）



||：イオンが移動可能な橋（塩橋）：電荷のバランスを取る

（理想的には液間電位=0）

簡便には素焼板

理想に近づけるには寒天ゲルで固めた電解質の濃厚溶液

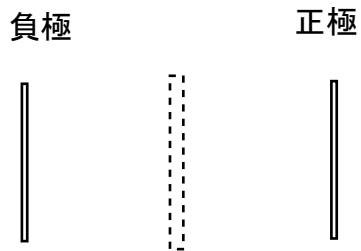
（迷信その1）電極はイオンを引きつける？ No！

電極反応で消費される物質は、電極近傍に濃度差を生じ、拡散により移動

ボルタ電池の嘘：正極で H_2 が生成するのは H^+ と Zn^{2+} のイオン化傾向の差？ No！

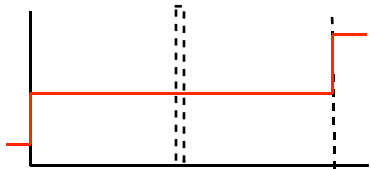
正極近傍で電子を受け入れられる物質は H^+ のみだから。

電池についての参考図

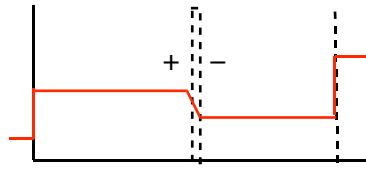


電池内部の電位の概要

(液間電位が無視できる場合)



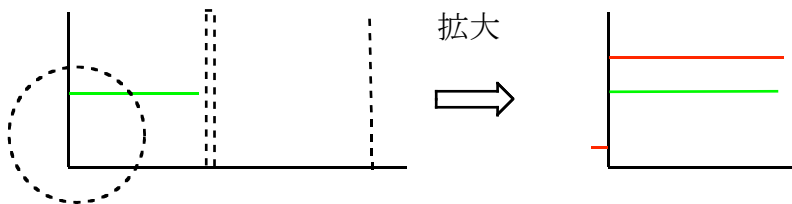
(液間電位が無視できない場合)



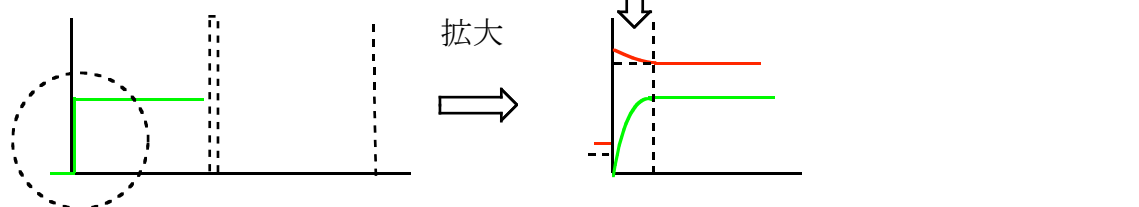
両極間の電位差を測っても起電力 (各電極電位) と対応しない。

電極物質の濃度と電位 (イオンが反応で消失する場合)

反応前



反応中



両極間の電位差は起電力より小さい

5.2.2 電池の起電力 竹内 10.3

(1) 起電力

電位差計：両極間で電流ゼロでの電位差を測定できる
起電力

(測定法の詳細は 5.2.5)

電極物質の種類
濃度
温度

(例)

Daniel 電池：左右の濃度が等しいと 1.10 V

Zn / ZnSO₄, Ag / AgNO₃：両方が 1 mol dm⁻³ だと 1.56 V (濃度により異なる)

2つの半電池間の相対値は測定可能。各電極電位の絶対値は不明

↓

基準を決める (標準水素電極) H₂ (g, 1 atm) / H⁺ (1 mol dm⁻³) 図 5.6

↓

(2) 標準電極電位 E_0

(1) 標準状態：温度：25°C、濃度：1 mol dm⁻³、気体は 1 atm、固体は純物質

(2) 基準：標準水素電極：H₂ (g, 1 atm) / H⁺ (HCl, 1 mol dm⁻³) を 0 V

(3) 測定する電極が正極 (H₂ / H⁺ が負極) になる場合： $E_0 > 0$ イオン化傾向小

測定する電極が負極 (H₂ / H⁺ が正極) になる場合： $E_0 < 0$ イオン化傾向大

特徴 p. 112、表 5.7 竹内 p. 190、表 10.2

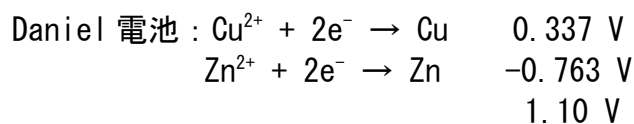
イオン化傾向大 (表の左向き反応が起こりやすい)： $E_0 < 0$

酸化力大 (表の右向き反応が起こりやすい)： $E_0 > 0$

(4) 電池の標準起電力 E_0 (標準状態)：各電極の標準電極電位の差

(正極) - (負極)

実際は逆反応が起こる場合があることを考慮



起電力が負になる電池反応：自然には起こらない

(3) Nernst (ネルンスト) の式：5.2.2 起電力と Gibbs エネルギー変化の関係から 起電力と濃度および温度との関係

電池から取り出される電気エネルギー： qE 物理 (電気)

化学反応する物質 1 mol： $q = nF$

ΔG $\Delta G + nFE = 0$ 5.33 式 エネルギー保存則

(標準状態では $\Delta G_0 + nFE_0 = 0$ 5.37 式)

あとは ΔG と活量 (濃度) との関係 5.35 式 → 5.36 式

5.2.4 電極電位

片方が標準水素電極と考える

起電力 E → 電極電位

標準起電力 E_0 → 標準電極電位 E_0

Nernst の式は半電池（電極系）でも成立 表 5.6

さまざまな電極系の電極電位

5.2.3 と見比べながら表 5.6 を説明

(5.3.) 電気分解 竹内 10.5

(a) 電池と電気分解

電気エネルギーで電池の逆反応を起こす

充電と同様

(迷信その2) 「電気を流すと電気分解が起こる？」

「(十分な) 電圧をかけると電極反応が起こる」 → 「電流が流れる」

ダニエル電池の系： $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

(b) ファラデーの電気分解の法則

(1) 変化する物質質量：電気量に比例

(2) 電子 1 mol の反応：96485 C (ファラデー定数)

(c) アルミニウムの電解精錬

ホール・エルー法 (1886 年)

Al_2O_3 (融点：2050°C)：氷晶石 (Na_3AlF_6) と熔融

