# 教養物理化学

電池

# 今後の日程

● I月28日 電池

授業アンケート

● 2月4日 (最終日) 試験

# 前回は

#### 中和とは

- 酸と塩基が<u>過不足なく</u>反応して、 塩ができること。
- モル数×価数が等しくなる。
- <u>中性になることではない。</u>

### 弱酸と強塩基

- 弱酸=電離度の小さい酸
- 酢酸CH₃COOHとNaOHを等モル 混ぜると?

### 酸化と還元

- 酸化とは酸になること?
- 鉄が水と反応して酸化すると酸化鉄
- Naが水と反応すると酸化してNaOH!

#### 3つの定義

- I. 酸素を得るのが酸化、酸素を失うのが還元
- 2. 水素を失うのが酸化、水素を得るのが還元
- 3. 電子を失うのが酸化、電子を得るのが還元

# 酸化剤と還元剤

- 酸化剤=ほかの物質を酸化する それ自身は還元される。
- 還元剤=ほかの物質を還元する それ自身は酸化される。

#### 表 10.1 酸化剤・還元剤の例

#### 酸化剤

$$\begin{split} & I_{2}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}(aq) \\ & Br_{2}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2Br^{-}(aq) \\ & Cr_{2}O_{7}^{2-}(aq) + 14H^{+}(aq) + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_{2}O(l) \\ & Cl_{2}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}(aq) \\ & MnO_{4}^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_{2}O(l) \\ & S_{2}O_{8}^{2-}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2SO_{4}^{2-}(aq) \end{split}$$

#### 還元剤

$$\operatorname{Zn}(s) \longrightarrow \operatorname{Zn}^{2+}(\operatorname{aq}) + 2\mathrm{e}^{-}$$
 $\operatorname{H}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{H}^+(\operatorname{aq}) + 2\mathrm{e}^{-}$ 
 $\operatorname{H}_2\mathrm{S}(\operatorname{aq}) \longrightarrow 2\mathrm{H}^+(\operatorname{aq}) + \mathrm{S}(s) + 2\mathrm{e}^{-}$ 
 $\operatorname{Sn}^{2+}(\operatorname{aq}) \longrightarrow \operatorname{Sn}^{4+}(\operatorname{aq}) + 2\mathrm{e}^{-}$ 
 $\operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{aq}) \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+}(\operatorname{aq}) + \mathrm{e}^{-}$ 

# 酸化数

- 単体に比べて、どれだけ電子を失った かを示す。
- 酸化されると増加、還元されると減少

# 酸化数

- 単体の酸化数は0
- 酸素の酸化数は-2、ただし過酸化物では-1
- 水素の酸化数は+Ⅰ、ただし金属水素化物では-Ⅰ
- アルカリ金属の酸化数は+I、アルカリ土類は +2、ハロゲンは-I(酸化物の場合を除く)
- ◆ 分子やイオンにおいて、各原子に割り当てた酸 化数の和が、その分子やイオンの電荷に等しく なるように定める。

# 半反応式

• 酸化剤あるいは還元剤の反応だけを 示す化学反応式。

#### 表 10.1 酸化剤・還元剤の例

#### 酸化剤

$$\begin{split} & I_{2}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}(aq) \\ & Br_{2}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2Br^{-}(aq) \\ & Cr_{2}O_{7}^{\ 2-}(aq) + 14H^{+}(aq) + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_{2}O(l) \\ & Cl_{2}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}(aq) \\ & MnO_{4}^{\ -}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_{2}O(l) \\ & S_{2}O_{8}^{\ 2-}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2SO_{4}^{\ 2-}(aq) \end{split}$$

#### 還元剤

$$\operatorname{Zn}(s) \longrightarrow \operatorname{Zn}^{2+}(\operatorname{aq}) + 2\mathrm{e}^{-}$$
 $\operatorname{H}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{H}^+(\operatorname{aq}) + 2\mathrm{e}^{-}$ 
 $\operatorname{H}_2\mathrm{S}(\operatorname{aq}) \longrightarrow 2\mathrm{H}^+(\operatorname{aq}) + \mathrm{S}(s) + 2\mathrm{e}^{-}$ 
 $\operatorname{Sn}^{2+}(\operatorname{aq}) \longrightarrow \operatorname{Sn}^{4+}(\operatorname{aq}) + 2\mathrm{e}^{-}$ 
 $\operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{aq}) \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+}(\operatorname{aq}) + \mathrm{e}^{-}$ 

### 半反応式の書き方

- I. 酸化(還元)される物質だけの変化を書く。
- 2. 酸素のバランスは水を書き加えて調節する。
- 3. 水素のバランスはH+を書き加えて調節する。
- 4. 最後に電子を加えて電荷を調節する。

### 酸化還元反応式

- 例: 塩酸酸性のもとで、
  KMnO₄(aq)とFeCl₂(aq)を混ぜると
  FeCl₃(aq)ができる反応を書く。
- 反応後、KMnO<sub>4</sub>(aq)のMnはMn<sup>2+</sup>になる ものとする。

# 先週の問題について

- 左辺
  - $\times$  K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>
  - K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

# 先週の補足

● 金属はe<sup>-</sup>を放出し陽イオンになりやすい

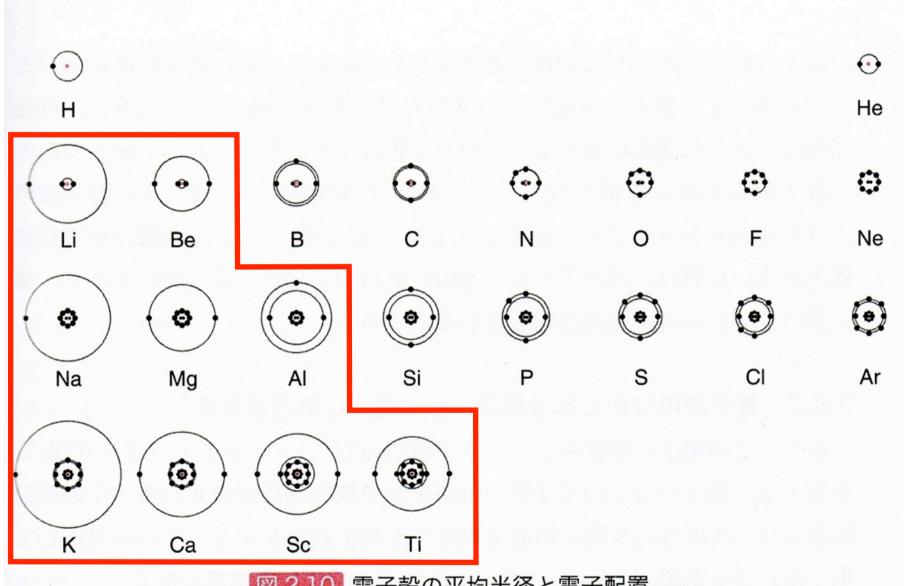
Cu 
$$\rightarrow$$
 Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
Fe  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>

● CuSO4水溶液にFeを入れると、

Feの表面にCuが析出する。

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$

● イオン化傾向を考慮する必要がある。



210 電子殻の平均半径と電子配置

# 鉛の酸化還元反応

- 硫酸の中に鉛と酸化鉛を入れる。
- 酸化: Pb + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> → PbSO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>
- 還元: PbO<sub>2</sub> + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 3H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>
   → PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O

● 酸化: Pb + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> → PbSO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

● 還元: PbO<sub>2</sub> + HSO<sub>4</sub> + 3H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

$$\rightarrow$$
 PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O

 $H_2SO_4$  (aq)

Pb

PbO<sub>2</sub>

● 酸化: Pb + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> → PbSO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

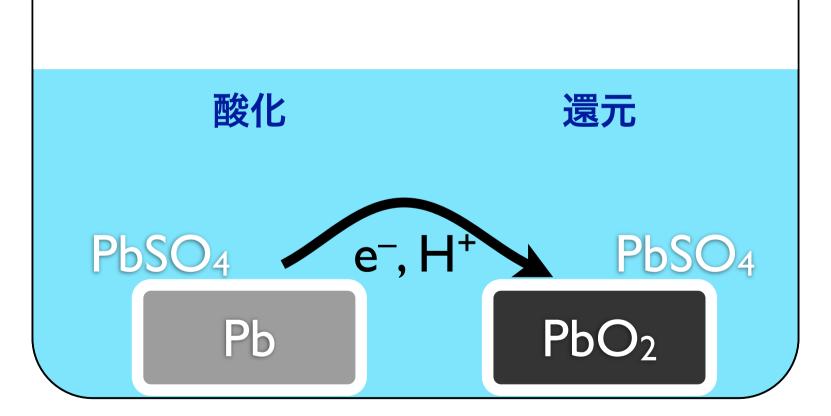
● 還元: PbO<sub>2</sub> + HSO<sub>4</sub> + 3H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

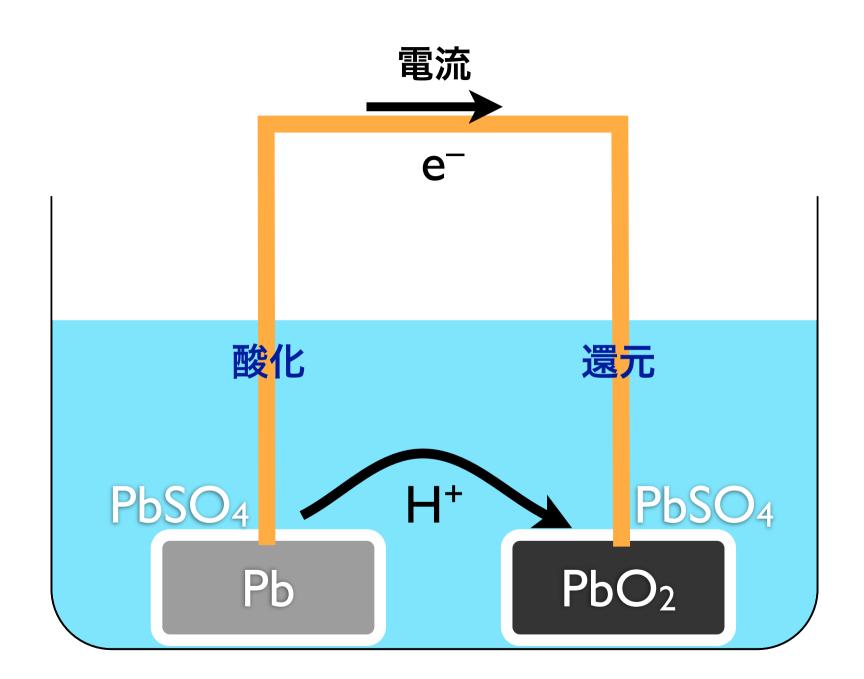
$$\rightarrow$$
 PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O

● 酸化: Pb + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> → PbSO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

● 還元: PbO<sub>2</sub> + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 3H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

$$\rightarrow$$
 PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O



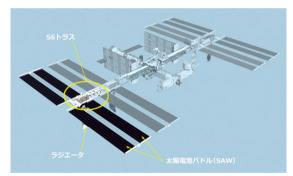




#### 化学電池

● 化学電池 = 酸化還元反応装置

(←→物理電池:太陽電池)



● 反応エネルギーをほぼ100%利用できる!

### 熱と仕事

- 熱:方向性のないエネルギー
- 仕事:方向をもつエネルギー

- 仕事は100%熱に変換可能。
- 熱を仕事に戻すにはロスが生じる。

# 電池は高効率

熱機関には必ず熱効率の問題がつきまとう。

例: 内燃機関(ガソリンエンジン)、 ジェットエンジン、火力発電所、原子 力発電所。ロケット

● 電池は熱を生む過程がない。

#### 電極電位

- 還元しやすさの尺度
  - = 電極電位が大きいほど強い酸化剤。
- 両極の標準電極電位の差が、電池の標準起電力となる。

### 鉛電池

- 酸化: Pb + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> → PbSO<sub>4</sub> + H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>
- 還元: PbO<sub>2</sub> + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 3H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

$$\rightarrow$$
 PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O

- 上の反応は表10.2には逆向きに書いてある。
- 標準電圧 = 1.685 (-0.355) = 2.04 (V)

### 電圧と仕事

- 電圧(V)×電流(A)=仕事率(W)
- 仕事率(W)×時間(s)=仕事(J)
- 反応した量に比例して、電圧に比例して、仕事(エネルギー)が増加する。

#### 一次電池と二次電池

- 電池に、起電力以上の電圧を逆向きに加えると、電流を逆向きに流すことができ、逆反応が起こる = **充電**
- 充電できないのが一次電池、できるのが二次電池。

# 主な二次電池

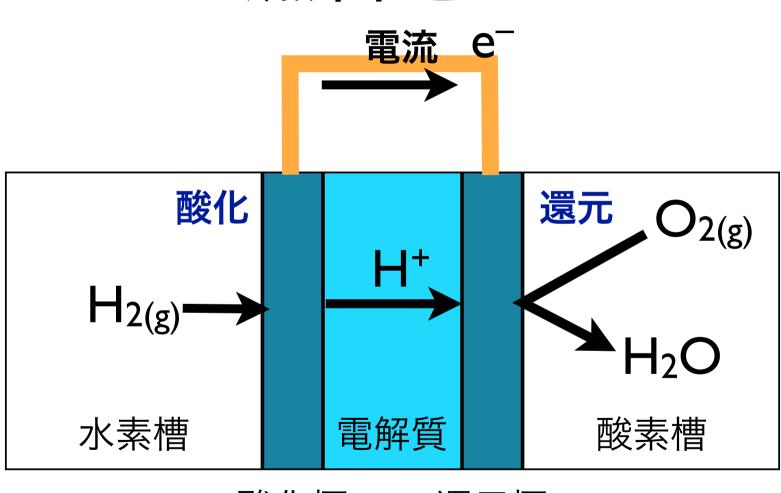
- 鉛電池:車のバッテリー
- NiMH電池: 筒型充電池、プリウス
- Liイオン電池:パソコン、携帯電話

安さ 安全性 温度範囲 電池に要求される性能 一定な電圧 毒性(環境性能) 環元 充電放電の手軽さ 自己放電の小ささ 

充電サイクルの多さ = 劣化の少なさ

エネルギー密度(体積あたり、質量あたり)

# 燃料電池



酸化極

還元極

# 試験について

- 2月4日
- 最終試験ノート、教科書など持ち込み可。ただし通信は禁止。

#### 授業評価アンケート

- ウェブで、自由記述ができます。
- 講義の範囲、内容の深さ、進め方などに ついて、遠慮なく批判して下さい。
- みなさんのご意見は、来年の講義に 必ず生かします。