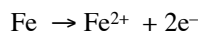
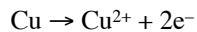


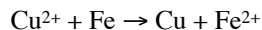
酸化還元反応式(板書)

酸化性、還元性

金属は最外殻電子軌道が大きいので、 e^- を放出し陽イオンになりやすい。



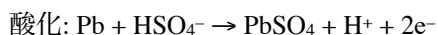
CuSO_4 水溶液にFeを入れると、Feの表面にCuが析出する。



つまり、金属の間でも酸化還元反応は起こる。イオン化傾向(陽イオンになりやすい度合い)や、エネルギー収支を考慮する必要がある。

鉛の酸化還元反応

硫酸の中に鉛と酸化鉛を入れる。



同じ溶液の中に、電子の手放しやすさの異なる物質を入れると、より電子を手放しやすい物質から、もう一方に電子がわたされる。これが酸化還元反応。

この電子だけを、導線を通して溶液の外に導いてやると、電流をとりだすことができる＝鉛蓄電池(自動車のバッテリー)

酸化反応と還元反応を分離することで、電子の一方方向の流れ=電流をとりだすことができる。

化学電池

酸化還元反応による電池を化学電池と呼ぶ。化学電池では、陽極(+)で還元半反応が、陰極(-)で酸化半反応が起こる。

化学電池でない電池: 太陽電池、熱電素子、揚水発電所など。

熱と仕事

運動エネルギーの2つの形態。

熱と仕事はどちらも単位はJoule。違いは、方向性にある。

熱は、方向性を持たないエネルギー。

仕事は、一方向を持つエネルギー。

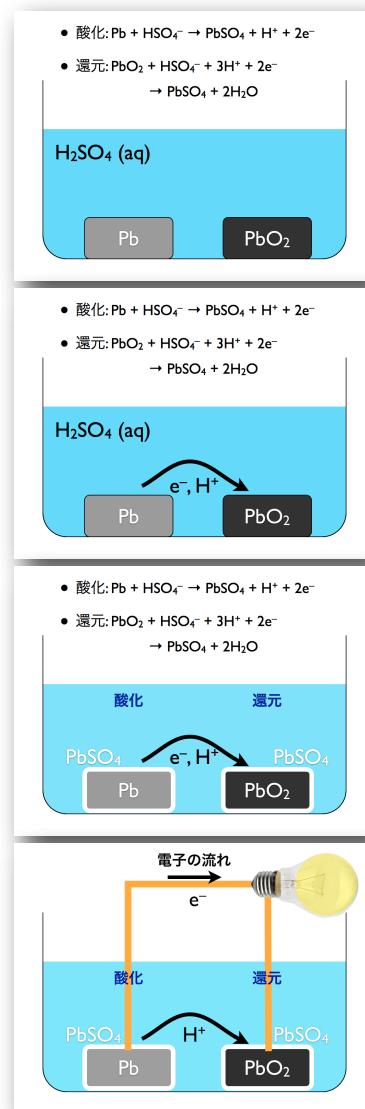
仕事を100%熱に変えることはできても、方向性のない熱を、方向性のある仕事に変換するには、必ず熱力学が要請する熱効率の限界がある。燃焼の熱から仕事を生む装置(内燃機関、ジェットエンジン、火力発電所、原子力発電所、ロケットなど)はすべて熱効率の制約を受け、ロスは排熱となる。

電池の場合、分子が放出した電子は、方向性を失わずに導線の中を流れ、熱に変換されない。

原子炉のエネルギー効率30%、火力発電所58%、高性能蓄電池のエネルギー効率90%。

電極電位、起電力(電池の電圧)

個々の酸化反応で電子の手放し易さ(還元反応での電子の受け入れ易さ、金属のイオン化傾向)は、電極電位(電圧)という量で測ることができる。表10.2には、標準状態での電極電位(標準電極電位)が列挙されている。



¹ ここでの標準状態とは、 25°C 、 1 mol dm^{-3} (水溶液の場合)、 1 atm (気体の場合)。濃度や温度が変われば電圧は変化する。

半反応式を単独で実現することはできないので、標準電極電位は相対的な値。基準としては、水素のイオン化反応(白金を触媒とする)の電極電位を0とし、水素電極と組み合わせた時の起電力を、半反応式の標準電極電位とする。実際には、液の濃度によっても電圧は変化する。

例えば自動車のバッテリーの場合、

- 酸化極(陰極)では、Pbが酸化して Pb^{2+} ができ、一部は硫酸の中に溶けだし(難溶性)、残りは電極表面に硫酸鉛固体として析出する。生じた電子は、電線を通じて陽極に向かう。この反応の電極電位は $-0.355V$ だが、逆進するので $+0.355V$ を生み出す。
- 還元極(陽極)では、電線から流れてきた電子をうけとり、電極表面の酸化鉛 PbO_2 が還元されてこれも硫酸鉛になる。こちらの電極電位は $1.685V$ 。

両方の電極の電極電位の差が電池の電圧(起電力)になるので、約2V。直列に6個並べて12Vをとり出す。

電極材料と電解質(溶液)を何に選ぶかで、様々な電池を作ることができる。

電気分解

起電力よりも高い電圧を加えることで、酸化還元反応を逆転することができる。電池が発明された直後に電気分解も発明され、水の電気分解が行われて、気体の法則の発見につながった。金属の酸化反応を逆転すれば、酸化物から単体を生産できる(電気分解、電解精錬)。電池の場合には充電と呼ぶ。

電池が空になる

鉛電池の場合なら、硫酸を使いきったら反応が止まる = 電位差がなくなる。電池が空になる、とは、反応すべき物質を使いきってしまった状態。

鉛電池の電極に、2V以上の電圧を加えると、強制的に逆向きに電流を流して、反応を逆向きに進ませることもできる。これが充電。ただし、あまり大きな電圧を加えると、逆反応だけでなく、例えば水の電気分解なども同時に起こる。

一次電池と二次電池

充電できる電池を二次電池(蓄電池)、できない電池を一次電池と呼ぶ。

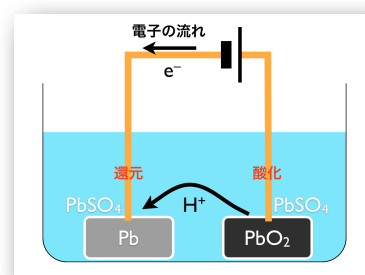
どんな電池でも、逆向きに電流を流せば充電ができそうな気がする。しかし、実際には、電極で物質の出入りがあるので、電極が変形したり、水素などの気体が生じて溶媒成分が失われる場合もある。このような不可逆な変化が生じると、電池性能が劣化する。

鉛蓄電池でも、充電と放電を繰り返せば、電極は徐々に形がくずれてくる。リチウムイオン電池(グラファイト電極)やニッケル水素電池(水素吸蔵合金電極)でも必ず電極の劣化が起こる。一次電池は逆反応のことを考えずに作った電池、二次電池は充電しても電極が劣化しにくく、溶媒の減少などもおこりにくいように設計された電池。

表 10.2 水溶液における標準電極電位(V, 25°C)

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.92
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.776
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.685
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
● $Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.396
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.29
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.087
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.957
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.920
● $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.799
● $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.789
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.682
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.558
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.535
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.521
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.337
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.222
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.171
● $Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0.154
● $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.153
● $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
● $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.129
● $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.138
● $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.228
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.355
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.402
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.424
● $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.67
● $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	-0.828
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
● $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.662
$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	-2.25
● $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
● $Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
● $Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.84
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.92
● $K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.925
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.045

竹内敬人「化学の基礎」(岩波書店)より引用



電池の種類

電池の名前は電極材料に由来する。

- アルカリマンガン電池
- 鉛電池: 車のバッテリー
- NiMH(ニッケル水素)電池: 筒型充電電池、プリウス
- リチウムイオン電池: パソコン、携帯電話

電池に要求される性能

- 安さ(希少金属を使わない)
- 安全性(衝撃を与えても爆発しない)
- 温度範囲(低温で凍らない、高温で爆発しない)
- 一定な電圧(電池切れ寸前まで使える)
- 毒性(環境性能)(鉛やカドミウムを含まない)
- 充電放電の手軽さ(過放電、過充電、充電時間)
- 自然放電の小ささ(放置すると容量が減ってくる)
- とりだせる電流の大きさ(急に大きな電流を出せるか)
- 充電サイクルの多さ = 劣化の少なさ(電極の性能、電気分解の抑止)
- エネルギー密度(体積あたり、質量あたり、軽く、小さい電池が望ましい)

などなど。すべてを満足する電池はまだない。

燃料電池

連続的に反応物を注入し、生成物を排出することで、反応しつづけることができる電池。

