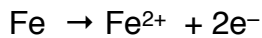
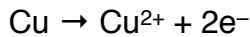
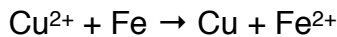


## 酸化性、還元性

金属は最外殻電子軌道が大きいいため、 $e^-$ を放出し陽イオンになりやすい。



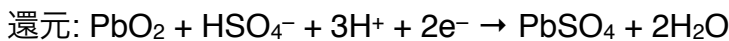
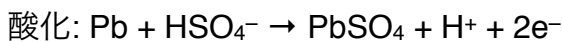
$\text{CuSO}_4$ 水溶液にFeを入れると、Feの表面にCuが析出する。



つまり、金属の間でも酸化還元反応はおこる。イオン化傾向や、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。

この電子を、うまく具合に、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)

## 化学電池

酸化還元反応による電池を化学電池と呼ぶ。

化学電池でない電池: 太陽電池など。

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。

## 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る。

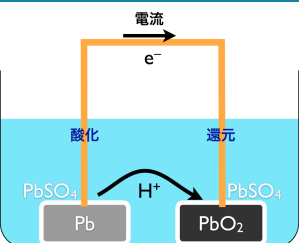
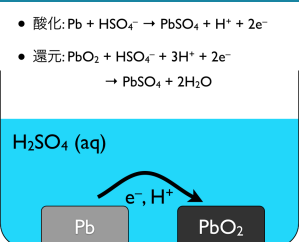
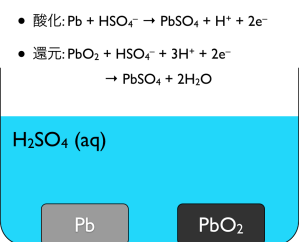
### 先週の補足

- 金属は $e^-$ を放出し陽イオンになりやすい  
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$   
 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$
- $\text{CuSO}_4$ 水溶液にFeを入れると、Feの表面にCuが析出する。  
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$
- イオン化傾向を考慮する必要がある。

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:  $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2e^-$
- 還元:  $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



### 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!

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、熱に変換されず仕事をする事ができる。  
原子炉のエネルギー効率30%、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)は、電極電位(電圧)という量で測ることができる。

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 $-0.355V$  (教科書P.190)

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、 $2V$ 。実際には、液の濃度によっても電圧は変化する。

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。

## 電池が空になる

鉛電池の場合なら、酸化鉛を使いきったら両極とも鉛になるので電位差がなくなる。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、電極の形が変化する。ある反応の逆反応がおこっても、電極そのものの形が完全に戻ることはありえない。鉛蓄電池

### 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付きまとう。  
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:  $Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$
- 還元:  $PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$
- 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: 筒型充電電池、プリウス
- Liイオン電池: パソコン、携帯電話

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。

## 電池の種類

鉛電池: 車のバッテリー

NiMH電池: 筒型充電電池、プリウス

リチウム電池: 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)

自己放電の小ささ(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。

## 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。

