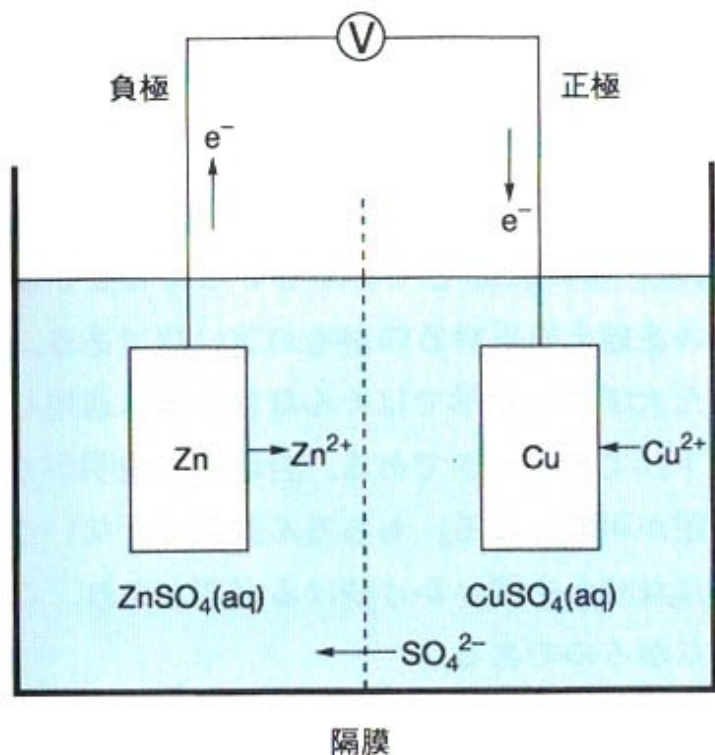
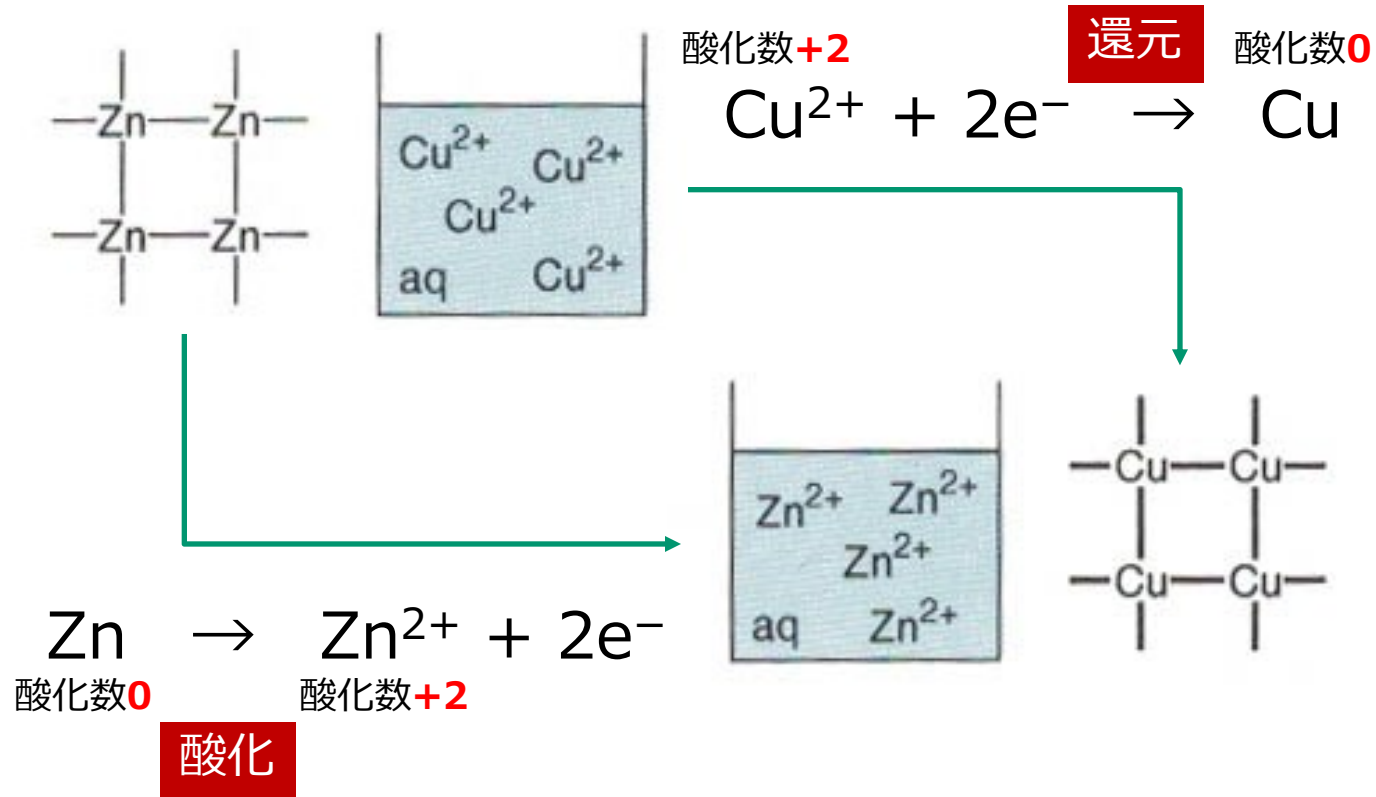


硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4$ ) 水溶液にCu板を浸した電解槽 (銅槽) と、硫酸亜鉛 ( $\text{ZnSO}_4$ ) 水溶液にZn板を浸した電解槽 (亜鉛槽) を適当な隔膜を挟んで接触させるか、両槽を塩橋でつなぐと、電池ができあがる。金属のイオン化系列から、Znのほうがイオン化傾向が大きいので、Zn板から $\text{Zn}^{2+}$ イオンが溶けでる。Zn板に残された電子は回路を通過してCu板のほうに移動する。銅槽中の $\text{Cu}^{2+}$ イオンはCu板上で電子を受け取って金属銅として析出する。

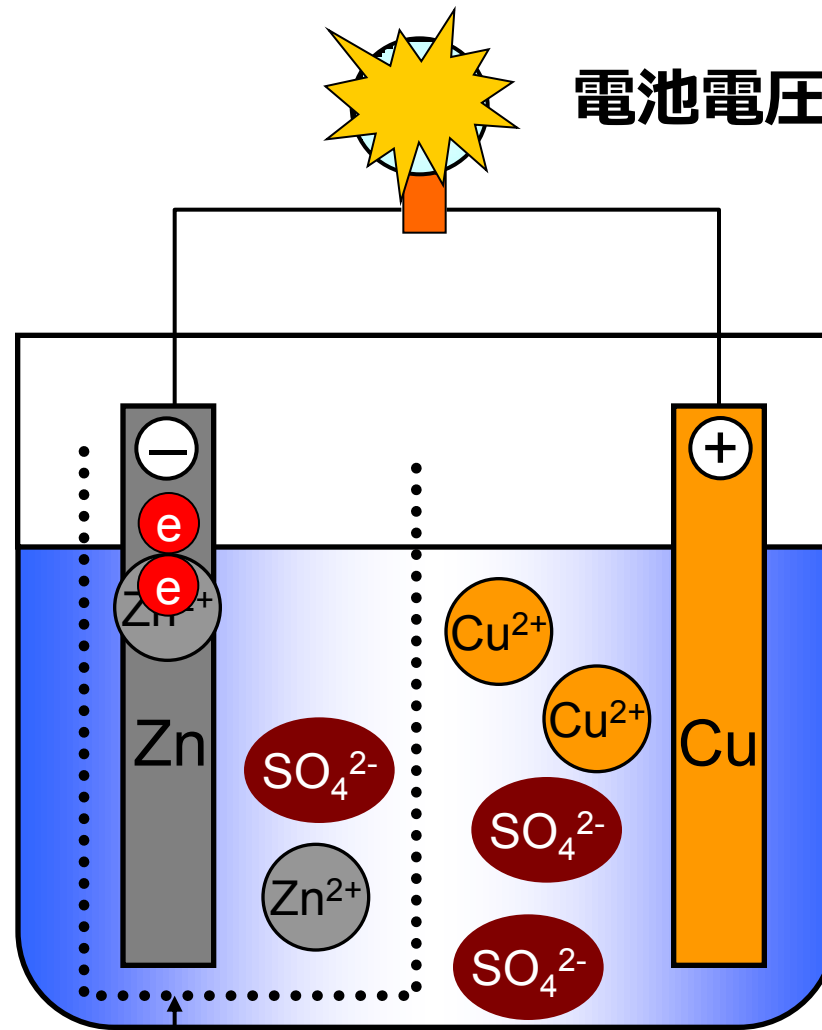


貸そうかな、まああてにすなひどすぎる借金  
K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au  
大 ← イオン化傾向 → 小

銅は還元され、亜鉛は酸化される



# ダニエル電池



電池電圧 : **1.1 V**

どのように決まる？

素焼きの円筒 (H<sup>+</sup>しか通さない)

目標

イオン化傾向を電池の起電力によって説明できる

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au  
 貸そう か な ま あ あ て に すん な、 ひ ど す ぎる 借 金

表 12-1 標準電極電位  $E^\circ$  (25°C)

電極系	電極反応	$E^\circ$	電極系	電極反応	$E^\circ$
Li <sup>+</sup>   Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3.045	Ni <sup>2+</sup>   Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Ni	-0.250
K <sup>+</sup>   K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K	-2.925	Sn <sup>2+</sup>   Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Sn	-0.136
Ca <sup>2+</sup>   Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Ca	-2.866	Pb <sup>2+</sup>   Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Pb	-0.126
Na <sup>+</sup>   Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Na	-2.714	Fe <sup>3+</sup>   Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> = Fe	-0.036
Mg <sup>2+</sup>   Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Mg	-2.363	H <sup>+</sup>   H <sub>2</sub>   Pt	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	±0.000
Al <sup>3+</sup>   Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> = Al	-1.662	Cu <sup>2+</sup>   Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Cu	+0.337
Zn <sup>2+</sup>   Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Zn	-0.763	Cu <sup>+</sup>   Cu	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu	+0.521
Fe <sup>2+</sup>   Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Fe	-0.440	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = 2 Hg	+0.788
Cd <sup>2+</sup>   Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Cd	-0.403	Ag <sup>+</sup>   Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag	+0.799
Co <sup>2+</sup>   Co	Co <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> = Co	-0.277	Au <sup>3+</sup>   Au	Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> = Au	+1.498

酸化されやすい

酸化されにくい

表6.4 標準還元電位  $E^\circ$  (V 單位)

酸性条件下 ( $[H^+] = 1$ )		$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.04	$\rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.93	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.93	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-2.92	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66	$\rightleftharpoons 2H_2O$	+1.77
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87
$As + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3$	-0.61		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44	鹼基性条件下 ( $[OH^-] = 1$ )	
$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se$	-0.40	$Zn(OH)_2 + 2e^-$	
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.23	$\rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1.25
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.13	$Fe(OH)_2 + 2e^-$	
$P + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3$	-0.06	$\rightleftharpoons Fe + 2OH^-$	-0.88
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00	$Fe(OH)_3 + e^-$	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.09	$\rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0.14	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0.45
$1/2N_2 + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NH_4^+$	+0.27	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$	
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34	$\rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.54	$O_2 + H_2O + 2e^-$	
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.68	$\rightleftharpoons HO_2^- + 4OH^-$	-0.08
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77	$O_2 + 2H_2O + 4e^-$	
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80	$\rightleftharpoons 4OH^{-2)}$	+0.40
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.09	$HO_2^- + H_2O + 2e^-$	
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O^{2)}$	+1.23	$\rightleftharpoons 3OH^-$	+0.88

# ダニエル電池

電極	電極反応	標準電極電位 $E^\circ$
$\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763 V
$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337 V



負極反応

正極反応

$$\begin{aligned} \text{電池の標準起電力 } E^\circ &= E^\circ (\text{正極反応}) - E^\circ (\text{負極反応}) \\ &= +0.337 - (-0.763) \\ &= 1.100 \text{ [V]} \end{aligned}$$



# 電池の起電力 (電圧)

アルカリ乾電池



1.5 V

アルカリボタン乾電池



1.5 V

ニッケル水素電池



1.2 V

ニカド電池



1.2 V

リチウム (一次) 電池



3 V

リチウムイオン (ポリマ) 電池



3.7 V

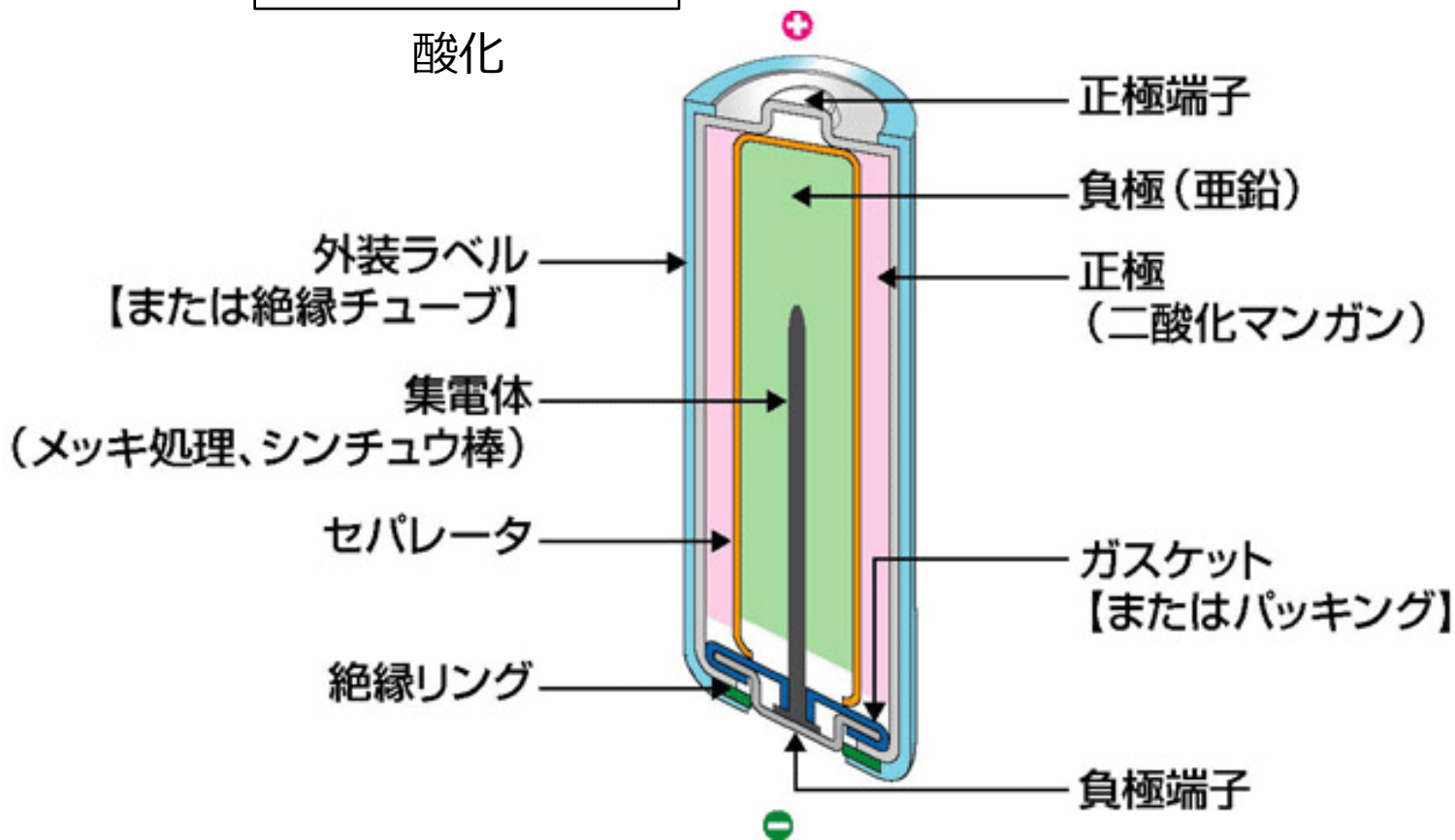
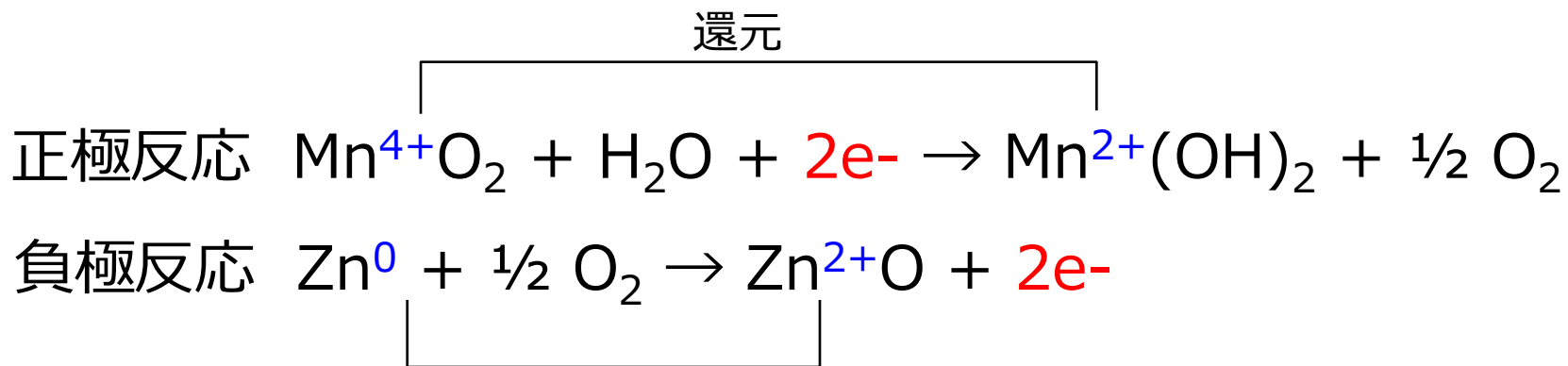
鉛蓄電池



12 V

# アルカリ乾電池

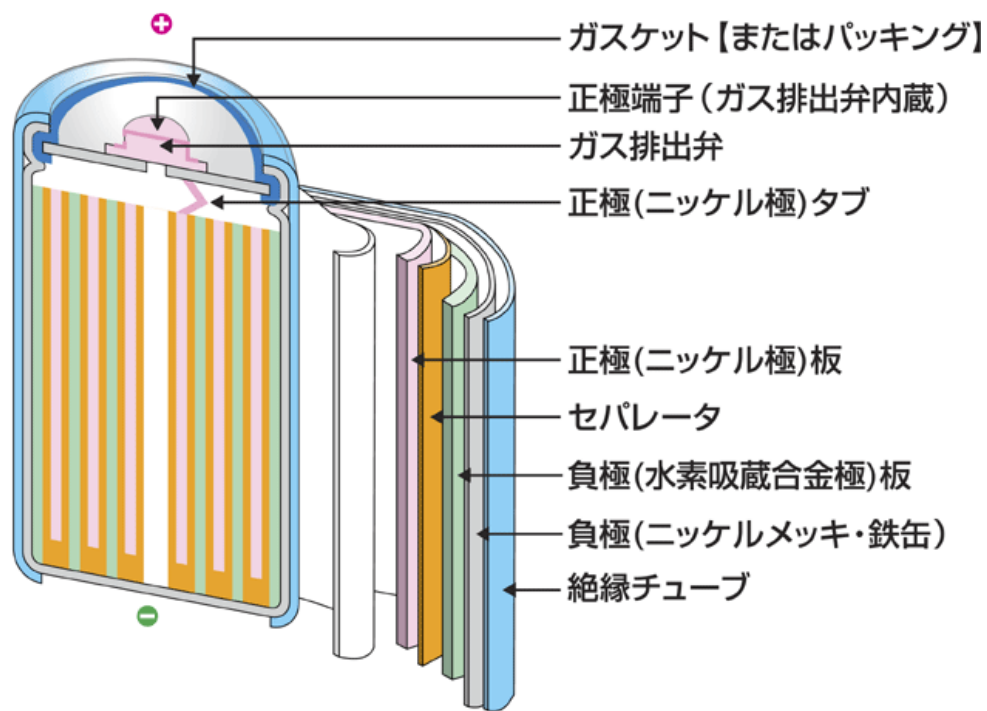
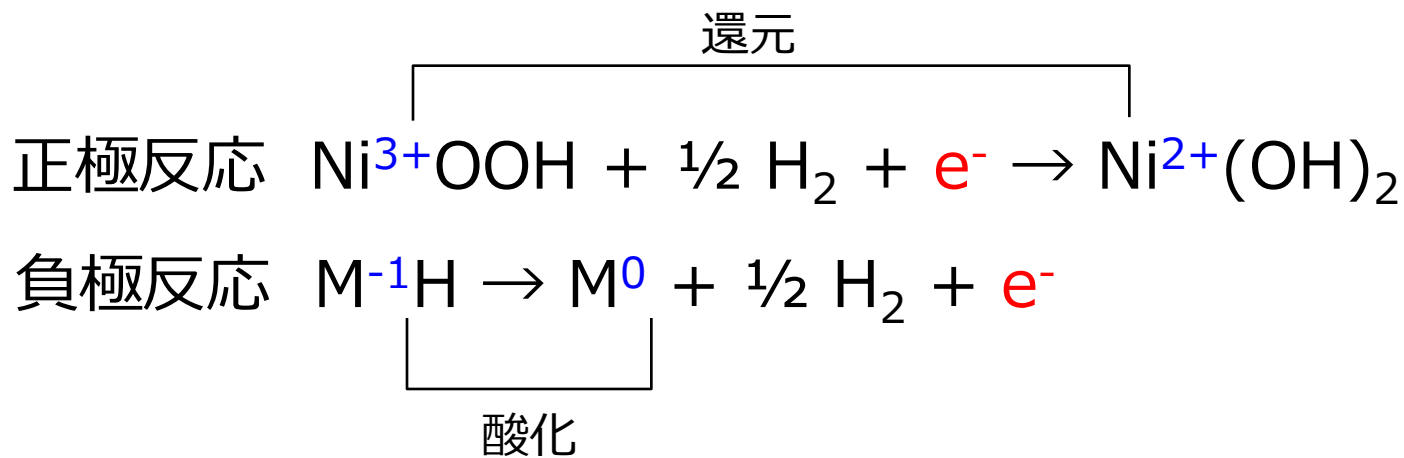
1.5 V





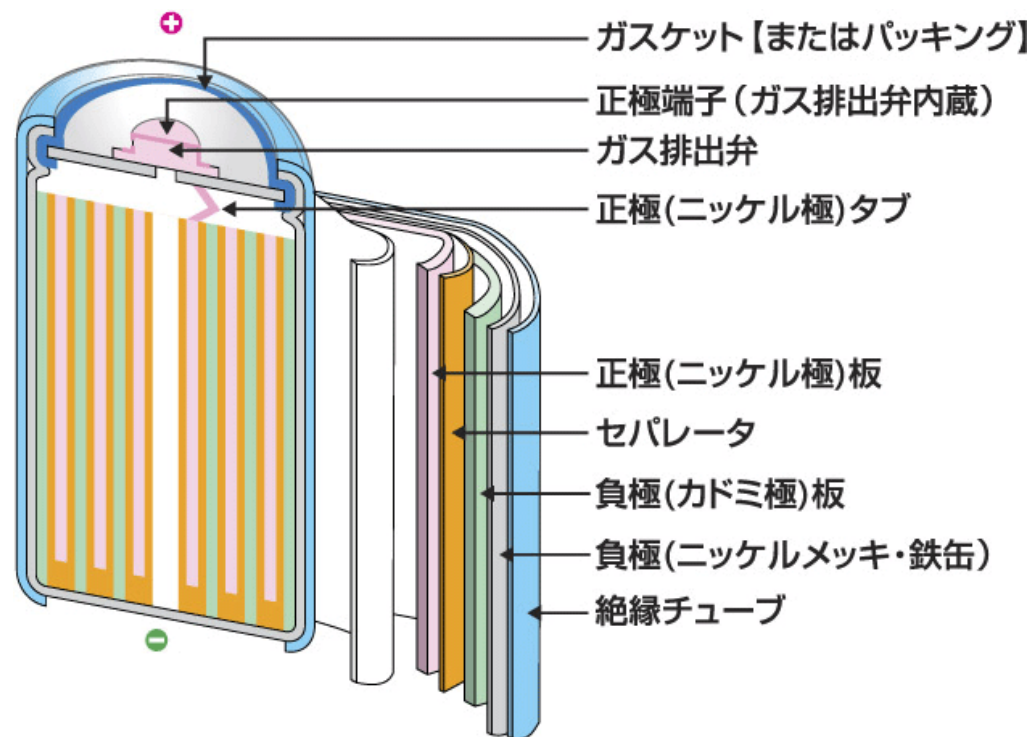
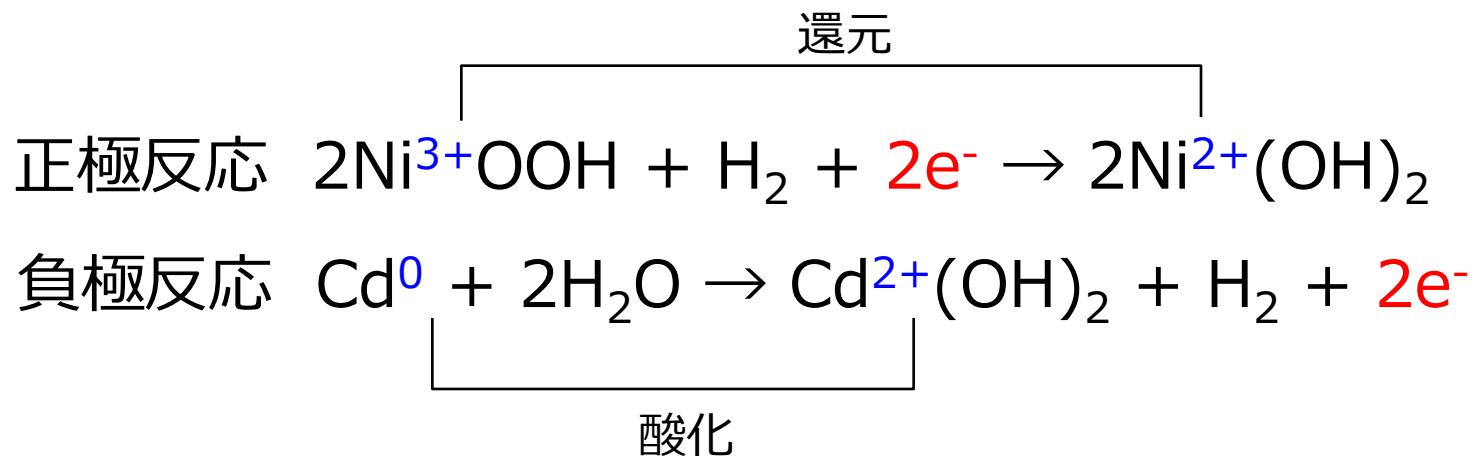
# ニッケル水素電池

1.2 V



# ニカド電池

1.2 V

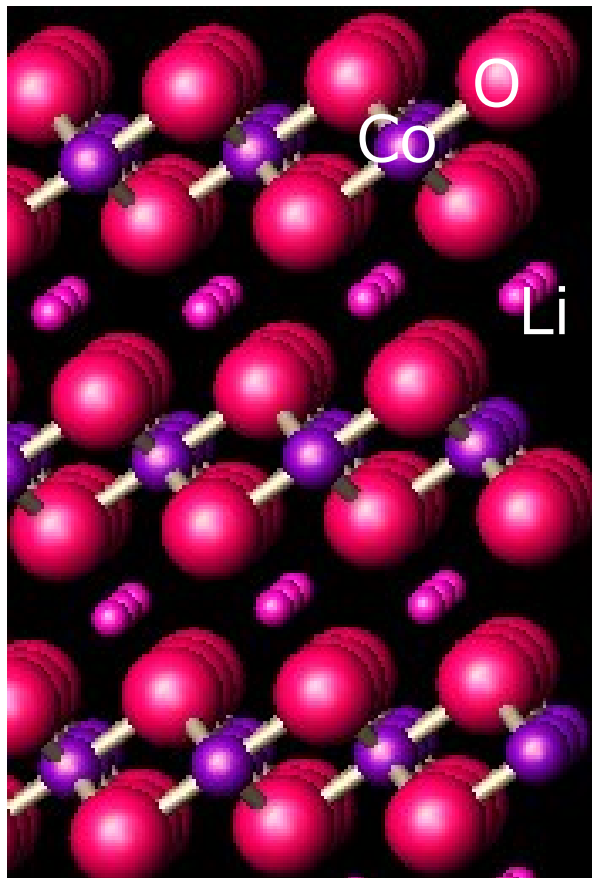




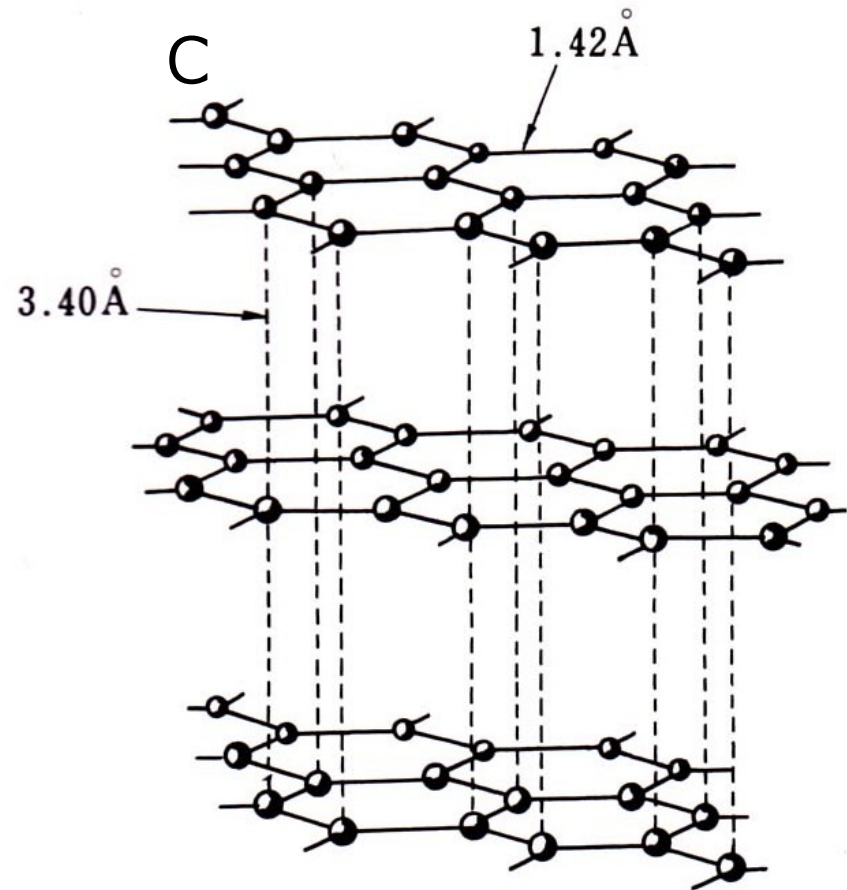
# リチウムイオン電池 (続き)

放電後 (電池残量0%)

$\text{LiCoO}_2$

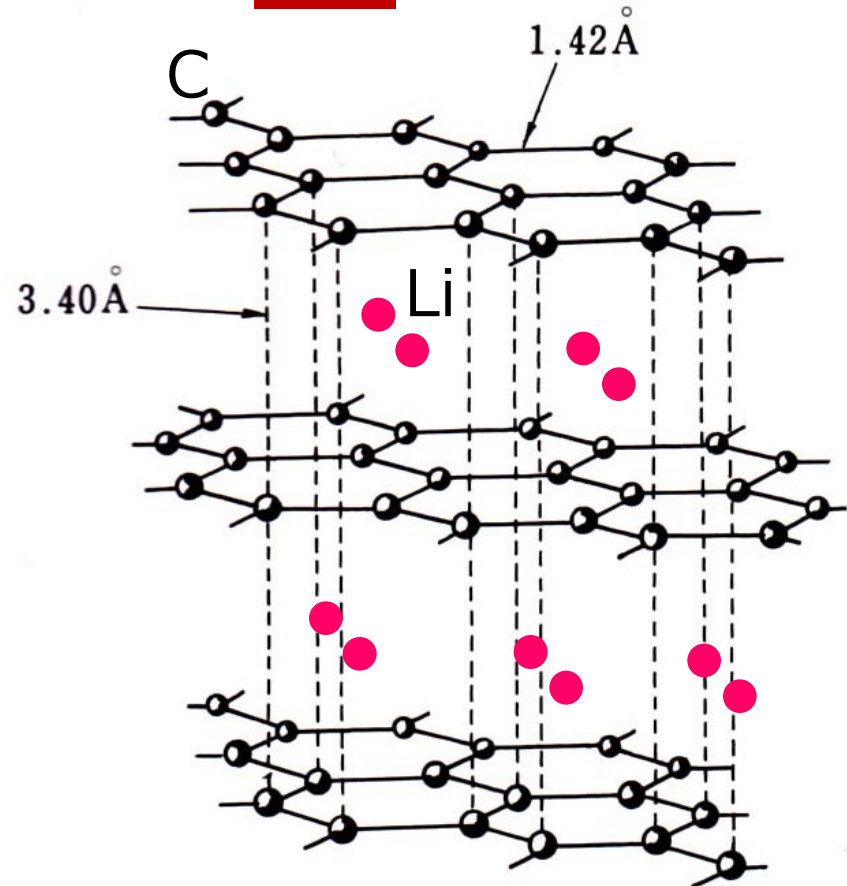
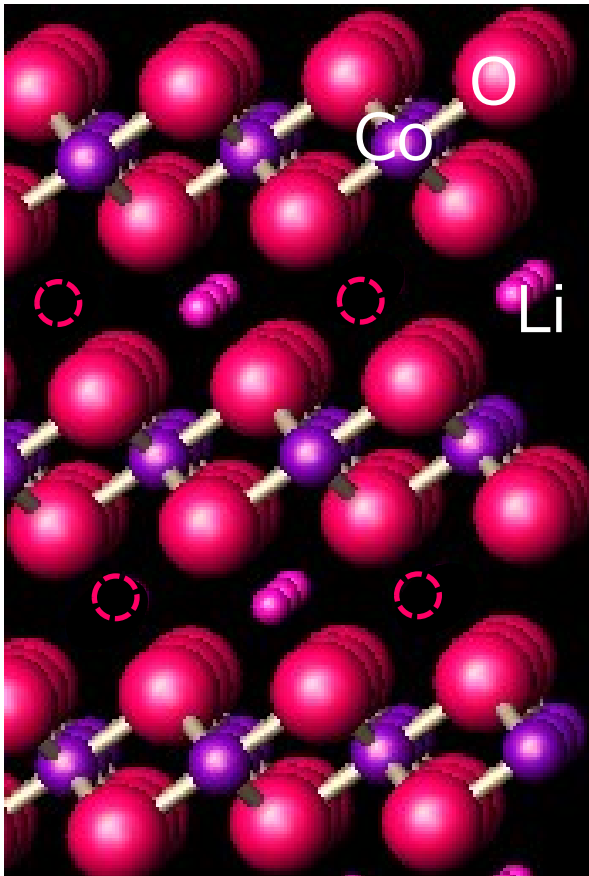


C (グラファイト)



# リチウムイオン電池 (続き)

充電後 (電池残量100%)





# リチウムイオン電池の容量 2000~3000 mAh



iPhone 7  
1960 mAh



arrows NX  
2850 mAh



Xperia XZ  
2900 mAh



AQUOS ZETA  
3000 mAh



Galaxy S7 edge  
3600 mAh

**2~3 Aの電流を1時間流し続けることができる**

これをLiに換算するとどれだけ？



$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

$$\text{素電荷 } e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{アボガドロ数 } N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 個}$$

$$\text{電子 } 1 \text{ molの持つ電気量 } (1 N_A \cdot e) = 1 \text{ F} = 96485 \text{ C}$$

### 3 Aの電流を1時間流し続けることができる

クーロン量にすると

$$3 \times 3600 = 10800 \text{ C}$$

さらにモル数にすると

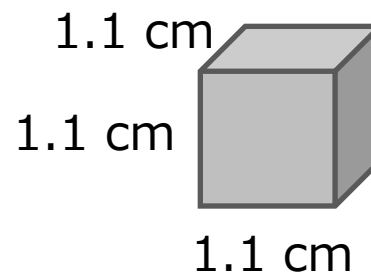
$$10800 \text{ C} \rightarrow \text{約} 0.1 \text{ mol}$$

Liの原子量は 6.941 なので

$$\text{約} 0.1 \text{ mol} \rightarrow \text{約} 0.7 \text{ g}$$

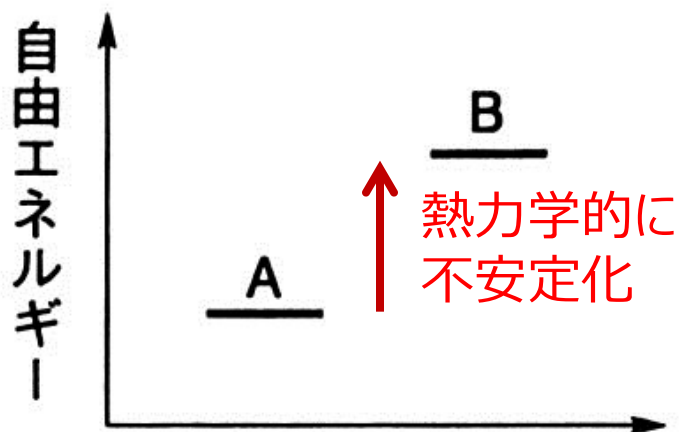
Liの密度は  $0.534 \text{ g/cm}^3$  なので

$$\text{約} 0.7 \text{ g} \rightarrow \text{約} 1.3 \text{ cm}^3$$



A→Bの反応が起こるかどうか

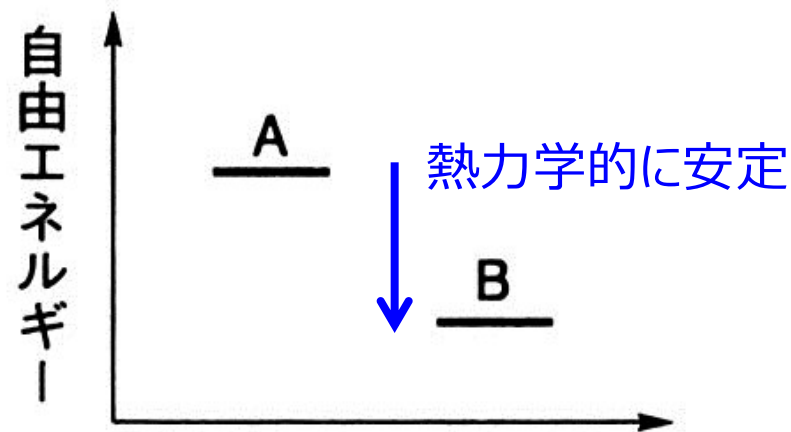
熱力学的安定性 と 速度論的安定性



Aのほうが熱力学的に安定  
(A→Bの反応は起こらない)

自発的には

例：水の電気分解

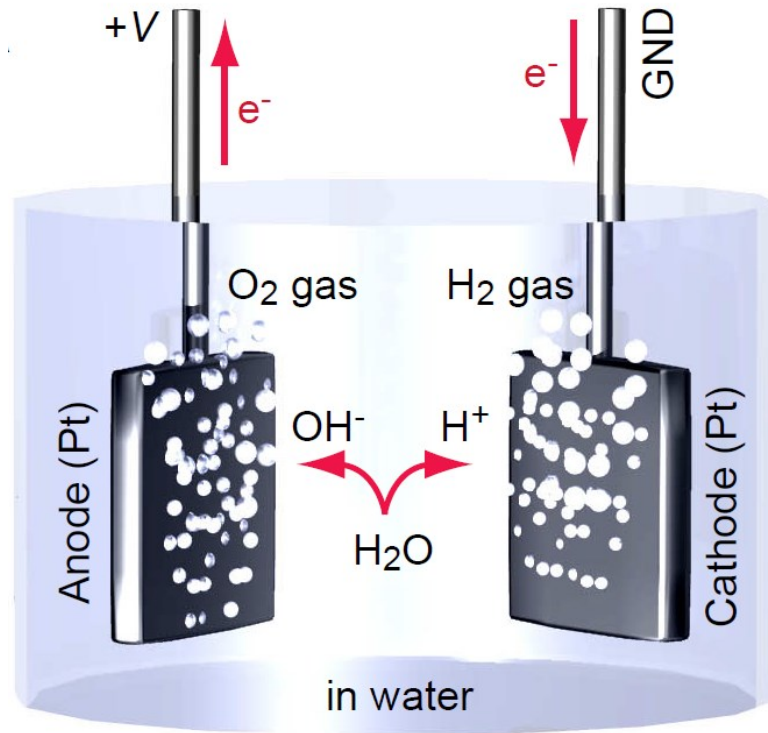


Aのほうが熱力学的に不安定  
(A→Bの反応は起こりうる)

例：水素と酸素から水が生成

# 水の電気分解

水について考えてみましょう

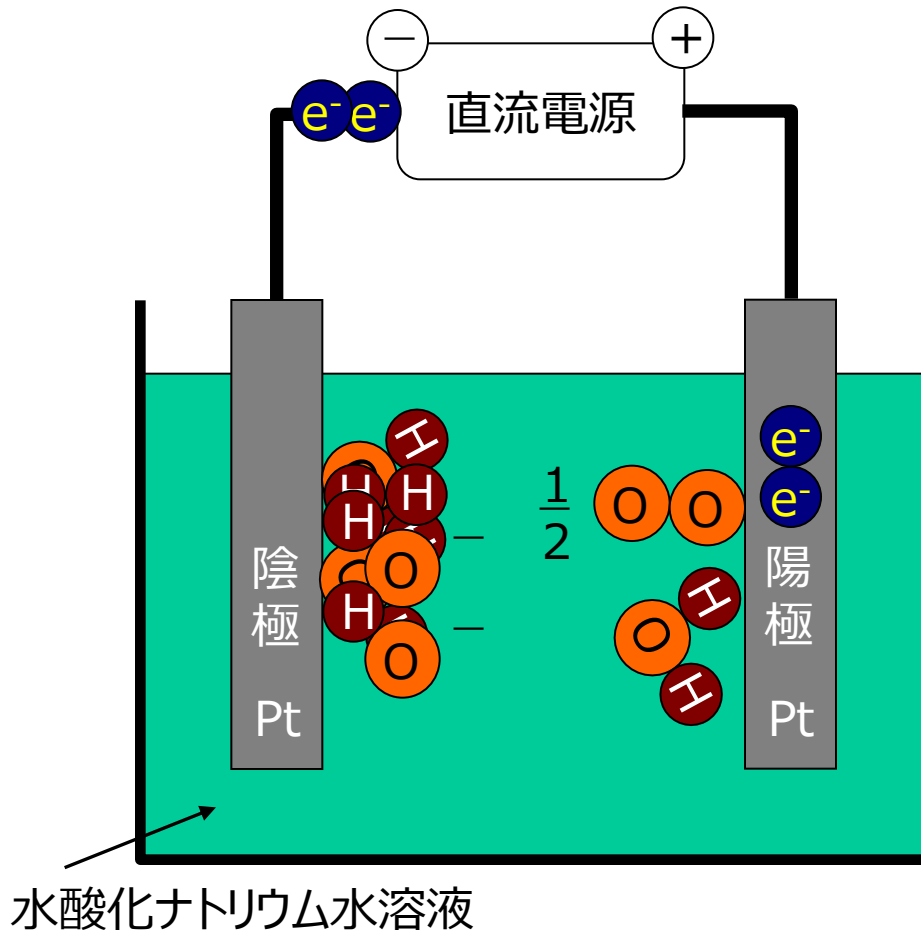


水は放っておくだけでは、水素と酸素には分解できません。  
ある電圧 (> 1.23 V) を印加しなければなりません。

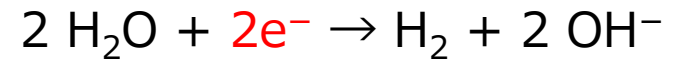
# 水の電気分解

電流を使って、水を“水素”と“酸素”に分解する

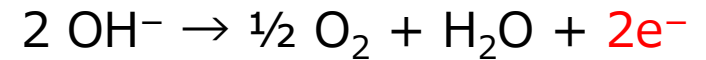
>1.23 V



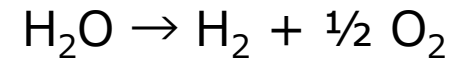
陰極



陽極



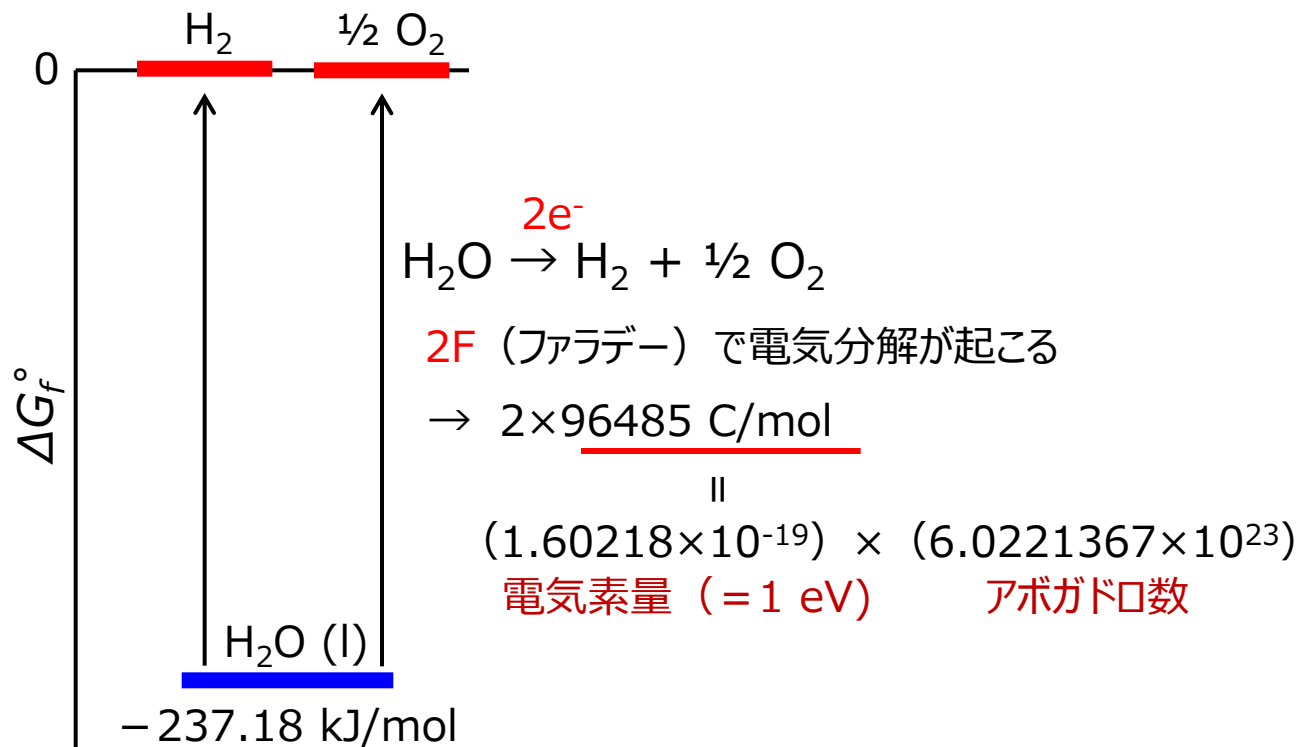
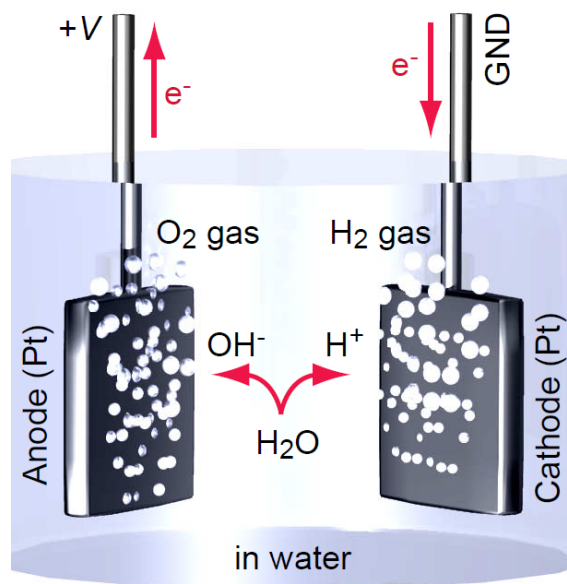
全体



# 水の電気分解

何故 1.23 V 以上の電圧が必要なのか？

H<sub>2</sub>Oの標準生成自由エネルギー  
 $\Delta G_f^\circ = -237.18 \text{ kJ/mol}$



水の電気分解に必要な電圧は、 $\frac{237.18 \text{ kJ/mol}}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1.23 \text{ V}$

では電流に対してどれだけ水素と酸素が発生するのか？

# ファラデーの法則

- ① 電流がセル中を通過するとき、電極上において析出または溶解する化学物質の質量は通過する電気量に比例する
- ② 同じ電気量により析出または溶解する異なった物質の質量は、その物質の化学当量に比例する。

素電荷  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

アボガドロ数  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  個

$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$

電子 1 molの持つ電気量 ( $1 N_A \cdot e$ )  
 $= 1 F = 96485 \text{ C}$

$$m = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n} = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

$m$ : 反応物質の質量 (g)

$I$ : 電流 (A)  
 $t$ : 時間 (s) }  $Q$ : 電気量 (C)

$M$ : 反応物質の原子量または分子量

$n$ : 反応に関与する電子の数

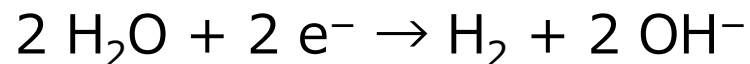
$F$ : ファラデー定数  $96485 \text{ C / mol}$



# ファラデーの法則

**問題**：2 Aの定電流で27時間水を電気分解すると水素が何 mol 発生するでしょうか？

① 陰極の反応式を考える



水素1 mol 発生させるためには 電子2 mol = **2 F** の電気量が必要

② 総電気量を計算する

$$\text{電気量} = 2 \text{ (A)} \times (27 \times 3600) \text{ (s)} = 194400 \text{ C} = \mathbf{2.01 \text{ F}}$$

③ 発生する水素 = 総電気量 / 必要な電気量

答え 1 mol

# ファラデーの法則

**問題** 水1 kgをすべて電気分解したい。1 Aの定電流でどれだけ時間がかかるでしょう。ただし、 $\text{H}_2\text{O}$  1 molは18 g、水1 molを電気分解するためには2 Fの電気量が必要とします。

① 水1 kgは何molか計算する

$$1 \times 1000 / 18 = 55.56 \text{ mol}$$

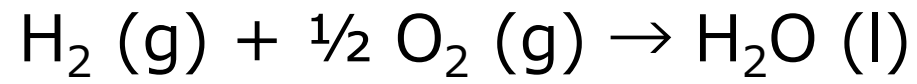
② 水55.56 mol分解するのに必要な電気量を計算する

$$55.56 \times 2 = 111.1 \text{ F} = 1.07 \times 10^7 \text{ C}$$

③  $1.07 \times 10^7 \text{ C} / 1 \text{ A} = 1.07 \times 10^7 \text{ s} = 2972 \text{ h} = 124 \text{ day}$

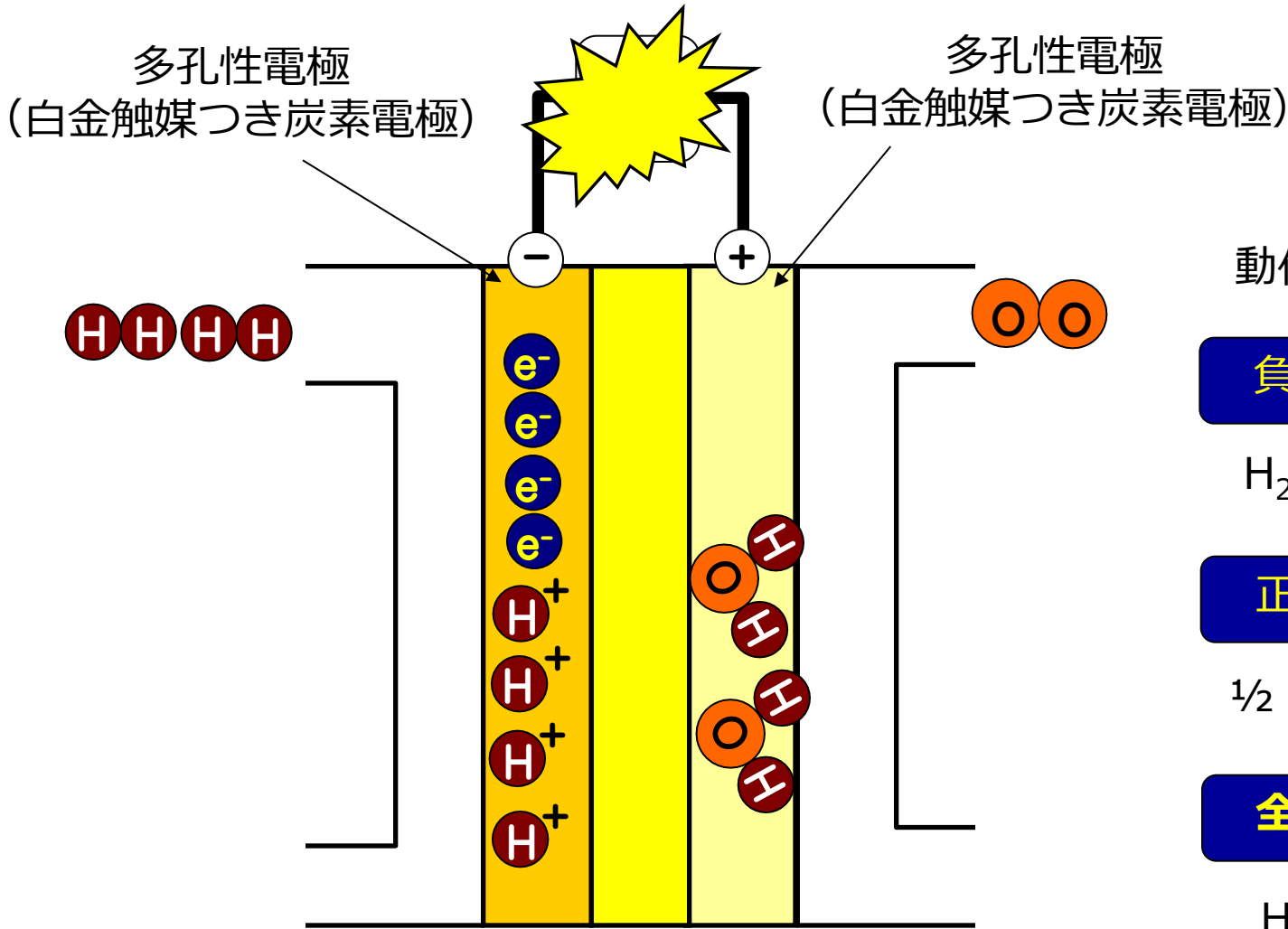
答え 4 ヶ月

# 火を近づければ反応します



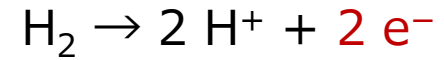
# 燃料電池

## “水素”と“酸素”から水と電流を作る

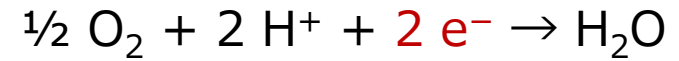


動作温度：約200℃

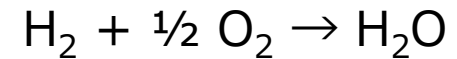
負極



正極

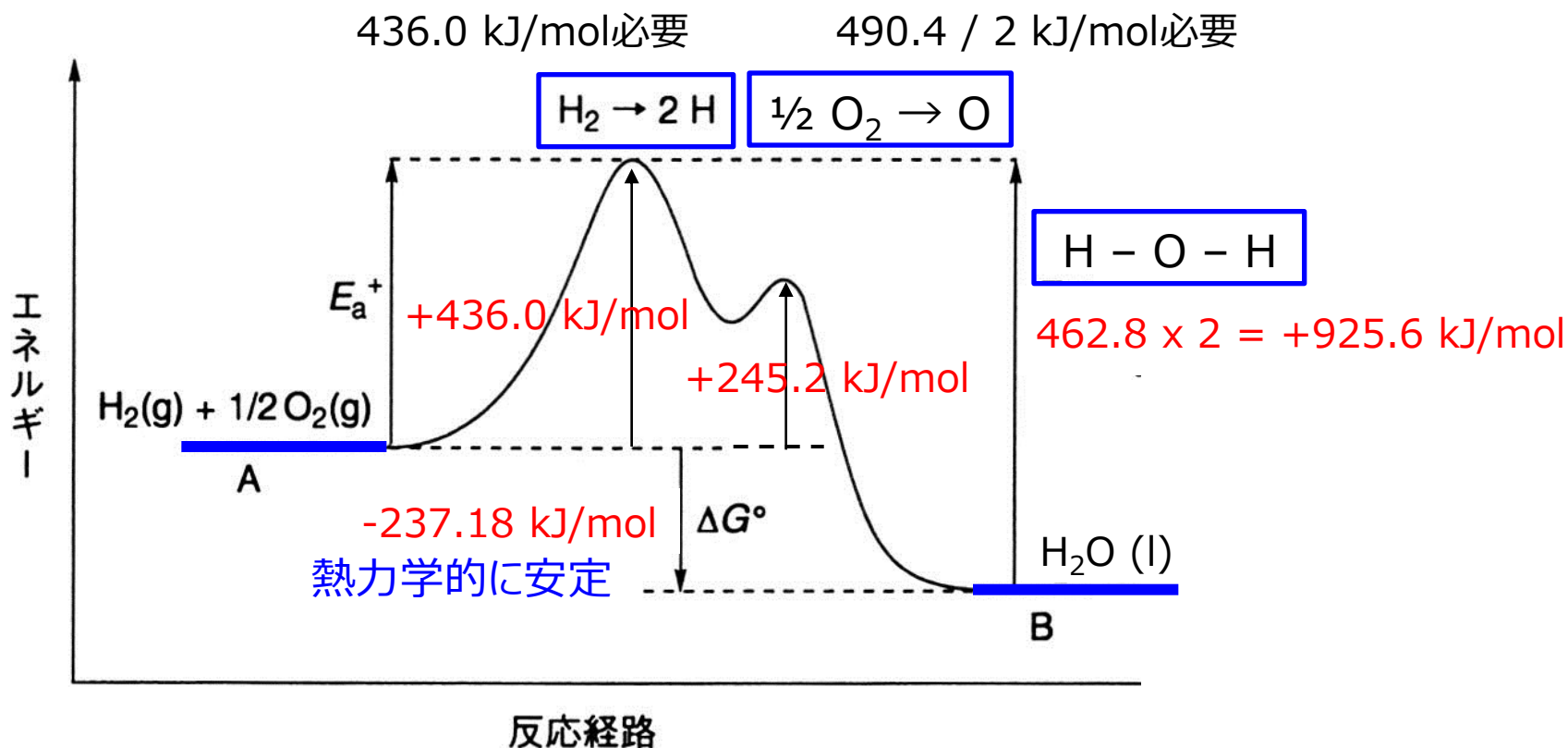


全体



電解質（リン酸水溶液を含浸させた隔膜）

# 水素と酸素から水が生成する反応



電池電圧は？

標準ギブスエネルギー変化

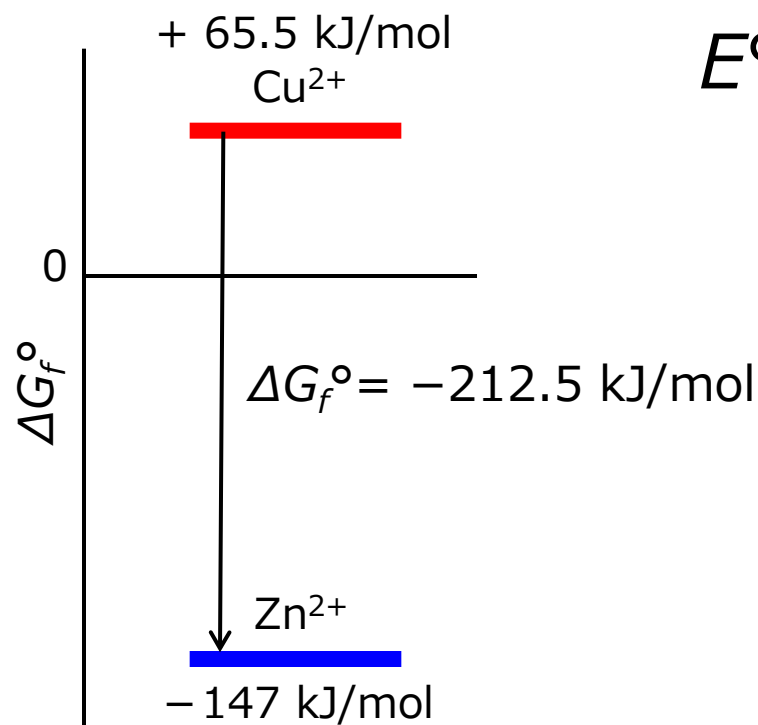
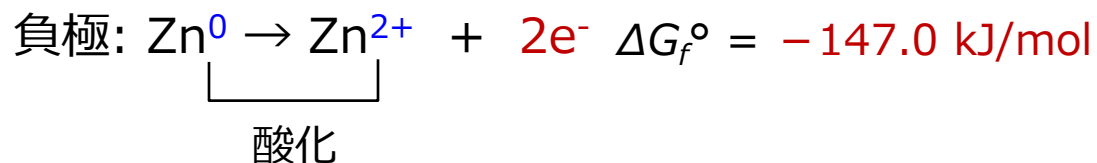
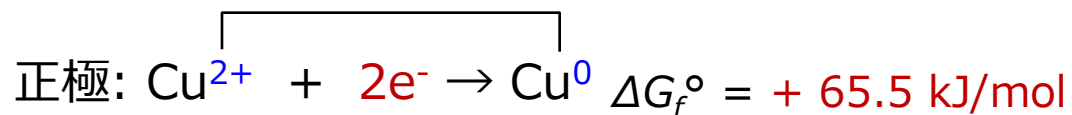
標準起電力  $E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = -(-237180/2/96485) = 1.23 \text{ V}$

反応に関与する電子数

ファラデー定数

# ダニエル電池

還元



$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{n F} = -(-212500 / 2 / 96485) = 1.1 \text{ V}$$