

## 7章 電池

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 ア；亜鉛 イ；銅 ウ；銅

問2 銅板； $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$  亜鉛板； $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

問3 2

問4 正極； $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$  負極； $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

問5 -4.91mg

#### 解説

イオン化傾向の異なる2種類の金属を導線でつなぎ、互いに接しないようにしながら水溶液中に浸すと、イオン化傾向の大きい方の金属が電子を放出し(=酸化され)、陽イオンとなって水溶液中に溶け出す。このとき、放出された電子は導線を通してイオン化傾向の小さい方の金属へと移動し、そこで還元反応に使われる。

このように、酸化還元反応にともなって放出される化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置を、電池という。電子が流れ出す方の金属(イオン化傾向の大きい方の金属)が負極、導線から電子が流れ込む方の金属(イオン化傾向の小さい方の金属)が正極となる。

問1～問3 ダニエル電池では、イオン化傾向が $\text{Zn} > \text{Cu}$ なので、亜鉛 $\text{Zn}$ 板が負極、銅 $\text{Cu}$ 板が正極であり、それぞれ次のような反応が起こっている。



よって、電池全体の反応は、(1)式+(2)式より



電子 $\text{e}^-$ は負極の $\text{Zn}$ 板から正極の $\text{Cu}$ 板に移動するため、電流は $\text{Cu}$ 板から $\text{Zn}$ 板に流れる。

ダニエル電池の負極では $\text{Zn}$ が酸化されており、負極のまわりの水溶液中では $\text{Zn}^{2+}$ が過剰になる。一方、正極では $\text{CuSO}_4$ 水溶液中の $\text{Cu}^{2+}$ が還元されて $\text{Cu}$ となるので、正極のまわりの水溶液中では $\text{Cu}^{2+}$ が減少し、 $\text{SO}_4^{2-}$ が過剰になる。そこで、電気的中性を保つため、素焼き板\*を通して $\text{Zn}^{2+}$ が正極側の水溶液の方へ、 $\text{SO}_4^{2-}$ が負極側の水溶液の方へ移動している。

\*素焼き板がなければ、 $\text{ZnSO}_4$ 水溶液と $\text{CuSO}_4$ 水溶液が混ざり合い、負極( $\text{Zn}$ 板)の周りにも $\text{Cu}^{2+}$ が存在することになる。すると、負極板の表面で $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ の反応が起こってしまい、電流が取り出しにくくなる。このように、素焼き板は、2つの水溶液が混合するのを防ぐ一方、両溶液の電荷のバランスを保つはたらきをしている。

また、両溶液の濃度を変えることで、ダニエル電池の起電力を大きくすることができる。

負極では Zn が溶解するので、負極側の溶液の  $Zn^{2+}$  の濃度(つまり、硫酸亜鉛(Ⅱ)水溶液の濃度)が小さいほど反応が起こりやすく、正極では Cu が析出するので、正極側の溶液の  $Cu^{2+}$  の濃度(つまり、硫酸銅(Ⅱ)水溶液の濃度)が大きいほど反応が起こりやすくなる。

問4 ボルタ電池でも、イオン化傾向が  $Zn > Cu$  なので、Zn 板が負極、Cu 板が正極になり、起電力は約 1.1V でダニエル電池とほぼ等しい。しかし、電解液は希硫酸なので、水溶液中に  $Cu^{2+}$  は存在しない。そのため、正極側では  $H^+$  が電子を受け取って  $H_2$  が発生する。



よって、電池全体の反応は、(3)式+(4)式より



ただし、ボルタ電池では正極表面に付着した  $H_2$  の気泡が電子の受け渡しを妨げる\*ため、すぐに起電力が低下してしまう。この現象を分極という。分極を防ぐために、過酸化水素や二クロム酸カリウムを減極剤として加えることがある。減極剤は、付着した  $H_2$  を酸化し  $H^+$  に戻すための酸化剤として働く。

\*実際には、正極の Cu 板表面では、イオン化傾向が  $H_2 > Cu$  なので、いったん生じた  $H_2$  が  $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$  と反応して Cu 板に電子が渡されてしまう。これによって Zn 板から電子が流れこむのを妨げられてしまうために分極が起こる。

問5 (5)式より、発生する  $H_2$  と溶解する Zn の物質量は等しい。

$$\frac{1.68}{22.4 \times 10^3} \times 65.4 \times 10^3 = 4.905 \text{ [mg]}$$

**【2】**

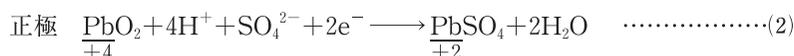
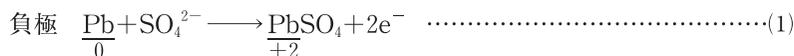
**解答** .....

- I 問1  $\text{PbSO}_4$   
 問2 正極； $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 負極； $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$   
 問3 負極；19.2g                      正極；12.8g  
 問4  $1.9 \times 10^4$  秒  
 II 1；0.40              2；19.2              3；12.8              4；25.9

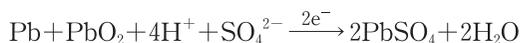
**解説** .....

I  
 問1，問2 鉛蓄電池は，負極に鉛，正極に酸化鉛(IV)，電解液に希硫酸を用いた，充電可能な二次電池(蓄電池)である。

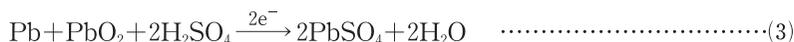
鉛蓄電池が放電するとき，負極のPbが酸化されて電子を放出し，正極の $\text{PbO}_2$ が電子を受け取る。このとき，Pbは $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{PbO}_2$ も $\text{Pb}^{2+}$ になるが，生じた $\text{Pb}^{2+}$ はただちに水溶液中の $\text{SO}_4^{2-}$ と反応して，水に難溶の $\text{PbSO}_4$ (白色沈殿)となって両極板に付着する。



ちなみに，放電時の鉛蓄電池全体のイオン反応式は，(1)式+(2)式より



$\text{H}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ はともに硫酸から生じるから，化学反応式は



問3 鉛蓄電池の放電で電子 $\text{e}^-$ が $x$  [mol] 流れたとする。(1)式より，負極では $\frac{x}{2}$  [mol] のPbが $\text{PbSO}_4$ に変化する( $\frac{x}{2}$  [mol] の $\text{SO}_4$ 分(式量96)が増加)。また，(2)式より，正極では $\frac{x}{2}$  [mol] の $\text{PbO}_2$ が $\text{PbSO}_4$ に変化する( $\frac{x}{2}$  [mol] の $\text{SO}_2$ 分(式量64)が増加)。

$$\text{負極の質量増加} ; 96 \times \frac{x}{2} = 48x \text{ [g]}$$

$$\text{正極の質量増加} ; 64 \times \frac{x}{2} = 32x \text{ [g]}$$

よって，電子が0.40mol流れたときの各電極の質量増加は

$$\text{負極} ; 48 \times 0.40 = 19.2 \text{ [g]}$$

$$\text{正極} ; 32 \times 0.40 = 12.8 \text{ [g]}$$

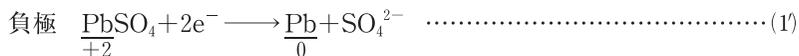
問4 1 molの電子 $e^-$ が流れたときの電気量は $9.65 \times 10^4 \text{C}$ である。また、電流 [A]  $\times$  時間 [秒] = 電気量 [C] であり、電子は0.40molが流れたので、以下の式が成り立つ。

$$0.40 \times (9.65 \times 10^4) = 2.0 \times t$$

$$\therefore t = 1.93 \times 10^4 \text{ [秒]}$$

## II

1 鉛蓄電池を充電する際は、外部電池の(-)端子を鉛蓄電池の負極(Pb板)に、(+)端子を鉛蓄電池の正極( $\text{PbO}_2$ 板)に接続し、放電とは逆向きの反応を行わせるとよい。つまり、正極( $\text{PbO}_2$ 板)から電子を取り出し、負極(Pb板)へ電子を送り込むようにすればよい。



鉛蓄電池を完全に充電するのに、15Aの電流を43分流したので、流れた電子の物質量は、ファラデー定数を用いて、次のように求められる。

$$\frac{15 \times (43 \times 60)}{9.65 \times 10^4} = 0.401 \text{ [mol]}$$

2, 3 鉛蓄電池の充電では、放電の逆の反応が起こる。鉛蓄電池の充電で電子 $e^-$ が $y$  [mol] 流れたとすると、「解説」I問3より

$$\text{負極の質量減少} : 96 \times \frac{y}{2} = 48y \text{ [g]}$$

$$\text{正極の質量減少} : 64 \times \frac{y}{2} = 32y \text{ [g]}$$

よって、電子が0.40mol流れたときの各電極の質量減少は

$$\text{負極} : 48 \times 0.40 = 19.2 \text{ [g]}$$

$$\text{正極} : 32 \times 0.40 = 12.8 \text{ [g]}$$

4 完全に充電したときに流れた電子が0.40molであるから、完全に放電したときも0.40molの電子が流れたことになる。(3)式より、完全に放電したとき、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (分子量98)は0.40mol減少し、 $\text{H}_2\text{O}$ (分子量18)は0.40mol増加する。これらを質量に換算すると

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{の減少量} : 98 \times 0.40 = 39.2 \text{ [g]}$$

$$\text{H}_2\text{Oの増加量} : 18 \times 0.40 = 7.2 \text{ [g]}$$

よって、完全に放電した後の硫酸の質量%濃度は

$$\frac{750 \times \frac{30.0}{100} - 39.2}{750 - 39.2 + 7.2} \times 100 = 25.87 \text{ [%]}$$

【3】

解答

問1 両極に用いる2枚の金属板のイオン化傾向の差が大きいほど、起電力が大きくなる。

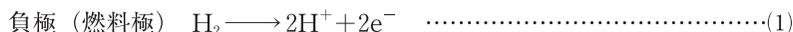
問2 (イ)  $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$                       (ウ)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

問3 96.5C

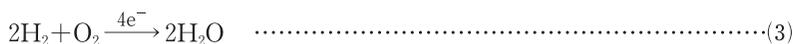
問4 58.0%

解説

問2 問題文中の水素－酸素燃料電池は、水素と酸素の酸化還元反応によって電気エネルギーを取り出す装置である。すなわち、水の電気分解の逆反応によってエネルギーを取り出す。本問のように電解液としてリン酸水溶液を用いた燃料電池においては、両極で次のような反応がおこる。



よって、電池全体の反応は、(1)式×2+(2)式より



上式に示されるように、この電池全体の反応は、水素の燃焼により水が生じる反応とみなすことができる。なお、燃料電池には、電解液としてKOH水溶液を用いた塩基型の水素－酸素燃料電池などもある。塩基型の水素－酸素燃料電池における両極での反応は



よって、電池全体の反応は、(1')式×2+(2')式より



問3 この燃料電池は、1秒間あたり、標準状態で11.2mLの水素を消費している。また、 $\text{H}_2$  1 mol あたり電子2 mol を放電するので、1秒間あたりに発電する電気量は

$$\frac{11.2}{22.4 \times 10^3} \times 2 \times 9.65 \times 10^4 = 96.5 \text{ [C]}$$

問4 エネルギー効率(変換効率)は以下のように求めることができる。

$$\text{エネルギー効率 [\%]} = \frac{\text{電気エネルギー}}{\text{燃焼による発熱量}} \times 100$$

燃焼による発熱量は、1秒間あたりに反応した水素が  $\frac{11.2}{22.4 \times 10^3}$  mol なので、燃焼熱より求めることができる。

$$\text{燃焼による発熱量} = \frac{11.2}{22.4 \times 10^3} \times 286 = 0.143 \text{ [kJ/s]} = 143 \text{ [J/s]}$$

一方、電気エネルギーは83.0W(=83.0J/s)である。よって、エネルギー効率は

$$\text{エネルギー効率 [\%]} = \frac{83.0}{143} \times 100 = 58.04 \text{ [\%]}$$

## 添削課題

### 解答

問1 A;② B;④ C;⑥ D;⑦ E;①

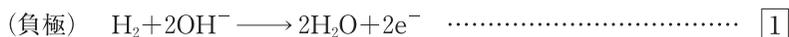
問2 ③

問3 ④

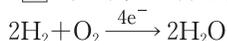
問4 ⑤

### 解説

問1 電解質に KOH 水溶液を用いる塩基型の水素-酸素燃料電池では負極(燃料極)で水素の酸化反応が起こり、正極(空気極)で酸素の還元反応が起こる。



[1]式×2+[2]式より、燃料電池全体の化学反応式は



問2 燃料電池全体の化学反応式から、放電によって  $\text{H}_2\text{O}$  (分子量 18.0) が 1 mol 生成したとき、 $\text{e}^-$  が 2 mol 流れたことになる。よって、流れた  $\text{e}^-$  の物質量は

$$\frac{4.5}{18.0} \times 2 = 0.50 \text{ [mol]}$$

電気量[C]=電流[A]×時間[秒]であり、また、ファラデー定数より、流れた電流を  $x$  [A] とすると

$$x \times (60 \times 60) = 0.50 \times (9.65 \times 10^4)$$

$$\therefore x = 13.4 \text{ [A]}$$

問3 電気エネルギー(発熱量)[J]=電気量[C]×電圧[V]であり、流れた  $\text{e}^-$  の物質量は 0.50mol より、得られる電気エネルギーは

$$(0.50 \times 9.65 \times 10^4) \times 0.90 = 4.34 \times 10^4 \text{ [J]} = 43.4 \text{ [kJ]}$$

問4 エネルギー効率(変換効率)は以下のように求めることができる。

$$\text{エネルギー効率 [\%]} = \frac{\text{電気エネルギー}}{\text{燃焼による発熱量}} \times 100$$

問3で求めた電気エネルギー(43.4kJ)は、電子  $\text{e}^-$  0.50mol 分に相当する。すなわち、[1]式より、 $\text{H}_2$  が 0.25mol 反応したときに得られる電気エネルギーが 43.4kJ である。

一方、0.25mol の水素が燃焼するときの発熱量は、水素の燃焼熱から

$$286 \times 0.25 = 71.5 \text{ [kJ]}$$

よって、エネルギー効率は

$$\text{エネルギー効率 [\%]} = \frac{43.4}{71.5} \times 100 = 60.69 \text{ [\%]}$$



会員番号	
------	--

氏名	
----	--