高校化学 L01 第 113 講 電池の起電力と反応の進行

この講でできるようになること

- 標準還元電位から電池の反応方向と起電力を判断できる。
- 正極・負極、陽極・陰極、電子の流れを標準還元電位と関連づけて説明できる。
- 同じ金属でも組み合わせる相手によって電極の役割が変化することを理解できる。

電池の起電力

電池は、酸化還元反応によって生じる電位差を利用して電気エネルギーを取り出す装置である。 起電力とは、電流をほとんど取り出さない状態で測定される電池の両極間の電位差である。単位は V（ボルト）であり、 $1\,\mathrm{V} = 1\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{C}}$ で表される。

本講では、25℃、標準状態を理想化した条件で考える。溶存種の活量を 1 とみなし、理想溶液近似の範囲で活量と濃度を対応させて標準還元電位を扱う。一般に活量と濃度が常に等しいわけではない。

標準還元電位は、すべて還元反応として表した値で比較する。

還元半反応	標準還元電位
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	$-0.76\,\mathrm{V}$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	$+0.34\,\mathrm{V}$
$Ag^{+} + e^- \rightarrow Ag$	$+0.80\,\mathrm{V}$

これらは同じ基準で比較する相対的な値であり、単独の電極が持つ絶対的な電位を直接測定した値ではない。

起電力から反応方向を判断する

電池では、還元されやすい物質が正極側で電子を受け取る。標準還元電位が大きいほど、その還元反応は進みやすい。 標準状態で放電する向きに正極・負極を定めたとき、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} =$ **正極の標準還元電位 − 負極の標準還元電位** で標準起電力を求める。

実際の負荷接続時の端子電圧を求める式ではない。 例えば Zn/Cu 電池では、Cu の標準還元電位の方が Zn より大きいため、Cu^{2+}が還元され、Zn が酸化される。 半反応は、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ である。

電子は Zn 極から Cu 極へ移動し、Zn は負極、Cu は正極になる。 このとき、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.34 - (-0.76)$ より、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 1.10\,\mathrm{V}$ となる。

©ミライコーチング

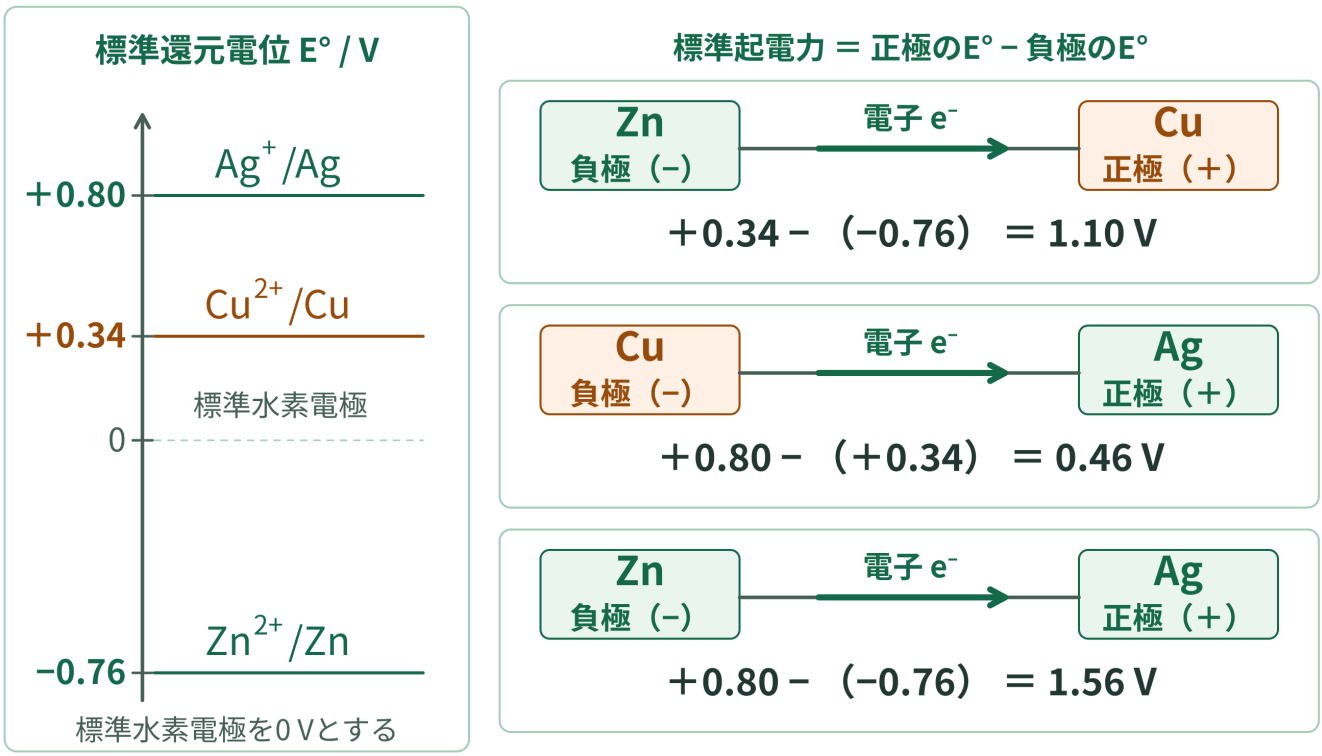

図 1　標準還元電位の比較から電池の組合せと電子の流れを判断する。

金属の組合せによる電極の変化

標準還元電位を比較すると、異なる金属の組合せでも反応方向を判断できる。 Cu と Ag では、$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$、$2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$ が進む。 この場合、Cu が電子を放出するため Cu が負極、Ag が正極になる。

計算すると、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.80 - 0.34$ より、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.46\,\mathrm{V}$ となる。 一方、Zn と Ag では、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.80 - (-0.76)$ より、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 1.56\,\mathrm{V}$ となる。 同じ Cu でも、Zn と組み合わせる場合は Cu が正極、Ag と組み合わせる場合は Cu が負極になる。

電極の役割は金属名だけでは決まらず、組み合わせと進む半反応によって決まる。

起電力と実際の放電

起電力は、温度や溶液状態などの条件を固定したとき、ほとんど電流を流さない状態で測定される電池の電位差である。高抵抗の電圧計を用いると、電流による影響を小さくして端子間の電圧を測定できる。 実際に負荷を接続して放電すると、電池内部や接続部分の影響によって端子電圧は一般に起電力より小さくなる。

©ミライコーチング

また、標準起電力が大きいことは標準状態での反応方向の進みやすさを示す指標であり、反応速度や電流の大きさを直接意味するものではない。標準状態で$E^\circ_{\mathrm{cell}} > 0$なら、その向きの反応は熱力学的に進み得るが、開回路で放電が持続することや、起電力の大小だけから持続時間を判断することを意味しない。

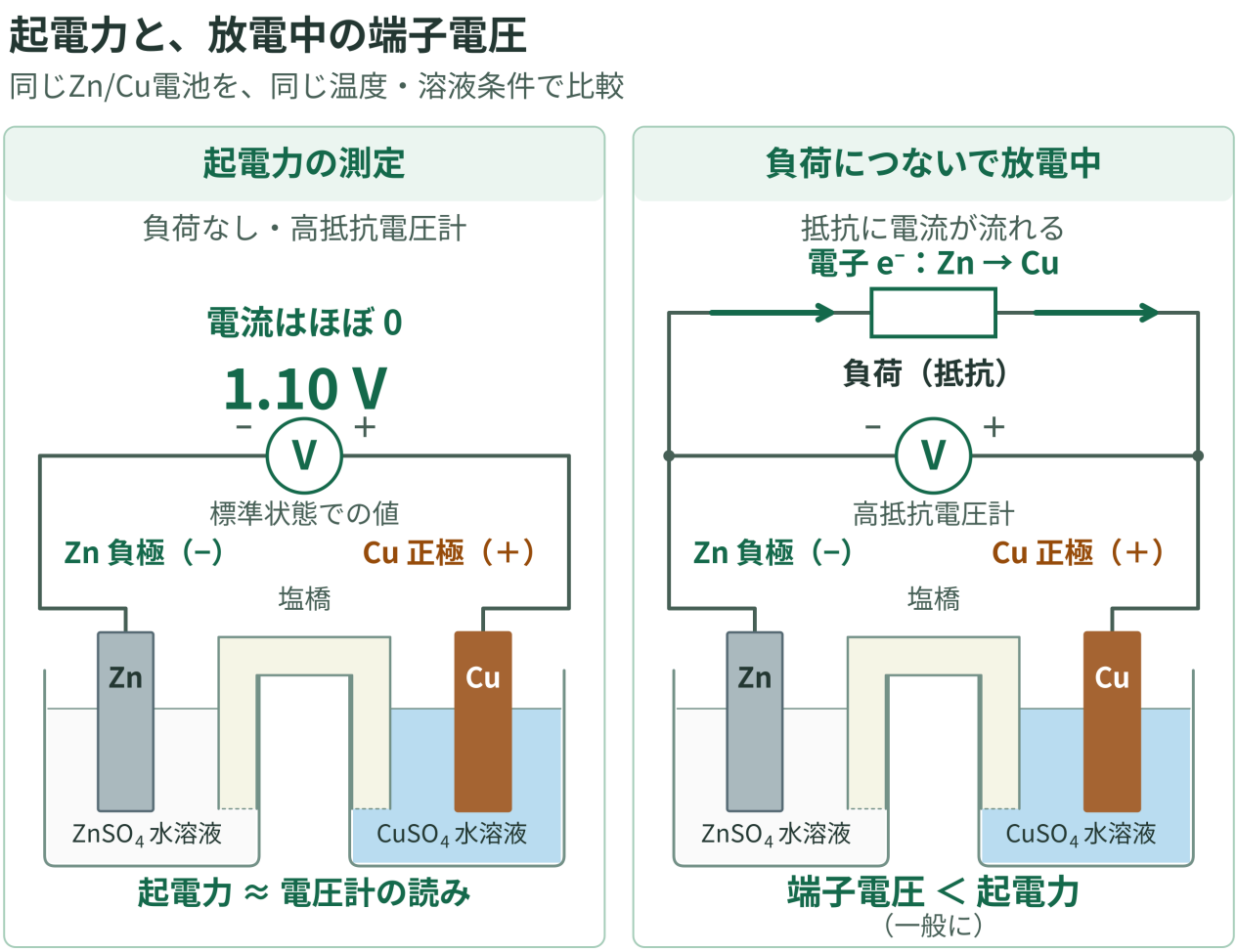

図 2　無電流に近い測定時の起電力と、放電中の端子電圧の違いを比較する。

起電力の比較

電池の組合せ	正極で進む還元	負極で進む酸化	標準起電力
Zn/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	1.10 V
Cu/Ag	$Ag^{+} + e^- \rightarrow Ag$	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	0.46 V
Zn/Ag	$Ag^{+} + e^- \rightarrow Ag$	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	1.56 V

半反応式の電子数をそろえるために反応式を何倍かしても、標準還元電位や起電力を同じ倍率で大きくすることはない。電位は標準状態・固定温度における電極の組合せによる差として扱い、反応量や一般的な反応速度を表す値ではない。

©ミライコーチング

例題

例題 1

25℃、標準状態を理想化した条件で放電する電池について考える。標準還元電位は、$Zn^{2+} + 2e^- \to Zn$：$-0.76\,\mathrm{V}$、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$：$+0.34\,\mathrm{V}$、$Ag^{+} + e^- \to Ag$：$+0.80\,\mathrm{V}$ を用いる。

1. Zn/Cu 電池について、正極・負極で起こる反応を示し、標準起電力E°_{cell}と外部電子の向きを答えよ。
2. Cu/Ag 電池について、正極・負極で起こる反応を示し、標準起電力E°_{cell}と Cu 電極の役割を答えよ。

解答・解説

1.
Zn/Cu 電池では、標準還元電位が大きい Cu 側で還元が起こる。 正極では、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ が進む。 負極では、還元電位の小さい Zn が酸化され、$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ が進む。

標準起電力は、$E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.34 - (-0.76)$ より、$E^\circ_{\mathrm{cell}} = 1.10\,\mathrm{V}$ となる。 電子は酸化が起こる Zn 極から還元が起こる Cu 極へ流れる。 したがって、外部電子の向きは、$Zn \to Cu$ である。

2.
Cu/Ag 電池では、Ag の標準還元電位の方が Cu より大きいため、Ag 側で還元が起こる。 正極では、$Ag^{+} + e^- \to Ag$ が進む。 Cu 側では酸化が起こり、$Cu \to Cu^{2+} + 2e^-$ となる。

電子数をそろえると、$2Ag^{+} + 2e^- \to 2Ag$ となる。 標準起電力は、$E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.80 - 0.34$ より、$E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.46\,\mathrm{V}$ である。 この場合、Cu は酸化されるため、Cu 電極は負極・陽極になる。

同じ Cu でも組み合わせる相手によって役割は変化する。

例題 2

25℃、標準状態を理想化した条件で、与えられた半反応式の進行方向に基づく理想化した熱力学的判定を行う電池を考える。

$2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^-$、$3Cu^{2+} + 6e^- \rightarrow 3Cu$ 標準還元電位は、 $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$：$-1.66\,\mathrm{V}$、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$：$+0.34\,\mathrm{V}$ を用いる。

1. この反応方向の標準起電力E°_{cell}を求め、反応が標準状態で進み得るか判断せよ。
2. 半反応式を 2 倍や 3 倍して電子数を変化させても、起電力を同じ倍率で変えてはいけない理由を説明せよ。また、起電力と反応速度の関係を説明せよ。

解答・解説

1.
正極ではCu^{2+}の還元が起こり、負極では Al の酸化が起こる。 起電力は、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} =$ **正極の標準還元電位** $-$ **負極の標準還元電位** で求める。 したがって、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} = 0.34 - (-1.66) = 2.00\,\mathrm{V}$ となる。

標準起電力が$+2.00\,\mathrm{V}$であるため、与えられた反応方向は標準状態で熱力学的に進み得る。 ただし、これは反応の速さや実際の電流の大きさを示すものではない。

2.
半反応式を何倍して電子数をそろえても、標準還元電位は各半電池の同じ基準での還元電位であり、反応量に比例する値ではない。 例えば、 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ を 2 倍しても、Al 電極の標準還元電位が 2 倍になるわけではない。 起電力は反応の進みやすさを判断する指標であり、同じ電池で取り出せる電流の大きさや反応速度を直接表すものではない。

反応速度は電極表面の状態や抵抗など別の条件にも影響される。

演習問題

25℃、標準状態を理想化した条件で、放電方向に正極・負極を定めた標準起電力について考える。標準還元電位は、すべて還元反応として表した値を用いる。

還元半反応	標準還元電位
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	$-0.76\,\mathrm{V}$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	$+0.34\,\mathrm{V}$
$Ag^{+} + e^- \rightarrow Ag$	$+0.80\,\mathrm{V}$

標準起電力は、標準状態で放電方向に定めた正極と負極について、 $E^\circ_{\mathrm{cell}} =$ **正極の標準還元電位** $-$ **負極の標準還元電位** で求める。実負荷接続時の端子電圧を表す式ではない。半反応式の係数を変えて電子数をそろえても、標準還元電位や起電力は同じ倍率で変化しない。

演習 1

25℃、標準状態を理想化した Zn/Cu 電池を考える。

半反応式は、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ である。

1. 正極と負極を答え、標準起電力E°_{cell}を求めよ。
2. 外部導線中の電子の移動方向と、反応が進む向きを説明せよ。

©ミライコーチング

演習 2

25℃、標準状態を理想化した Cu/Ag 電池を考える。

半反応式は、$Cu \to Cu^{2+} + 2e^-$、$2Ag^+ + 2e^- \to 2Ag$ である。

1. Cu 電極と Ag 電極の役割を、陽極・陰極、負極・正極で答えよ。
2. 電子数をそろえた全反応式を示し、標準起電力E°_{cell}を求めよ。

演習 3

25℃、標準状態を理想化した Zn/Ag 電池を考える。

半反応式は、$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$、$2Ag^+ + 2e^- \to 2Ag$ である。

1. 標準起電力E°_{cell}を求め、電子が流れる方向を答えよ。
2. 上で求めた反応の逆向きの反応式に対応する標準電位差を形式的に求め、その向きが標準状態で進行し得るか判断せよ。

演習 4

25℃、標準状態を理想化した電池について考える。

半反応式を 2 倍して電子数を合わせた反応式を作成した場合について考える。

1.「反応式を 2 倍すると取り出せる電圧も 2 倍になる」という説明を訂正し、反応式の係数と標準起電力の関係を説明せよ。

演習 5

25℃、標準状態を理想化した電池について考える。

1. 起電力と、実際に放電しているときの端子電圧の違いを説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

Zn/Cu 電池では、標準還元電位が大きいCu^{2+}側で還元が起こる。 正極では、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ が進む。 負極では、$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ が進む。

したがって、Zn 電極は負極、Cu 電極は正極である。 標準起電力は、$E^\circ_{\text{cell}} = 0.34 - (-0.76)$ より、$E^\circ_{\text{cell}} = 1.10\,\text{V}$ となる。

2.

Zn では酸化によって電子が生成し、Cu では還元によって電子が消費される。 そのため、外部導線では電子は、$Zn \to Cu$ の方向へ移動する。 この反応方向では、前小問で求めた$E^\circ_{\text{cell}} = 1.10\,\text{V}$が正であり、Zn が電子を放出し、$Cu^{2+}$が電子を受け取る反応は標準状態で熱力学的に進み得る。

解答 2

1.
Cu/Ag 電池では、Ag の標準還元電位+0.80 Vが Cu より大きいため、Ag 側で還元が起こる。 Ag 電極では、 $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$ が進むため、Ag 電極は陰極、正極である。 Cu 電極では、 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ が進むため、Cu 電極は陽極、負極である。

2.
全反応式は、 $Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$ となる。 標準起電力は、 $E^\circ_{\text{cell}} = 0.80 - 0.34$ より、 $E^\circ_{\text{cell}} = 0.46\,\text{V}$ である。 反応式の係数をそろえるために Ag の半反応式を 2 倍しているが、標準還元電位や起電力を 2 倍することはない。

解答 3

1.
Zn/Ag 電池では、Ag の標準還元電位が Zn より大きいため、Ag 側で還元が起こる。 負極では、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ が進み、正極では、 $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$ が進む。 標準起電力は、 $E^\circ_{\text{cell}} = 0.80 - (-0.76)$ より、 $E^\circ_{\text{cell}} = 1.56\,\text{V}$ となる。

電子は酸化される Zn 側から還元される Ag 側へ移動する。

2.
逆向きの反応式について形式的に標準起電力を求めると、還元側を Zn、酸化側を Ag として考えるため、 $E^\circ_{\text{cell}} = -0.76 - 0.80 = -1.56\,\text{V}$ となる。 これは逆向きが標準状態では自発的に進行しないことを示す。これは反応速度の大小を直接示すものではない。

実際の正極・負極が自動的に交換されるという意味ではない。

解答 4

1.
「反応式を 2 倍すると取り出せる電圧も 2 倍になる」という説明は誤りである。 標準起電力は、電極の組合せによる電位差で決まる値であり、反応式の係数や反応物質量には比例しない。そのため、半反応式を 2 倍して電子数をそろえても、標準起電力E°_{cell}は変化しない。

解答 5

1.
起電力は、温度や溶液状態などの条件を固定したとき、ほとんど電流を取り出さない状態で測定される電池の電位差である。 一方、実際に放電しているときの端子電圧は、内部抵抗などの影響を受けるため、一般に起電力より小さくなる。 したがって、高抵抗の電圧計で測定した値と、負荷を接続して電流を流しているときの電圧は区別する必要がある。