高校化学 L01 第 111 講 電池と電極反応の原理

この講でできるようになること

- 電極で起こる酸化・還元反応から、陽極・陰極を判断できる。
- 放電中の電池における負極・正極と、陽極・陰極の関係を説明できる。
- 電子の移動方向と慣用電流の向きを区別できる。
- 同じ金属でも組み合わせる相手によって電極としての役割が変化することを理解できる。

電池と電極反応

電池は、酸化還元反応で生じる電子の移動を外部回路へ取り出す装置である。 電池を考えるときは、まず「どの物質が酸化され、どの物質が還元されるか」を半反応式から判断する。その後で、電極名や極性、電子の流れる方向を対応させる。

電極の名称には、反応による分類と、放電中の電池の極性による分類がある。この 2 つを混同しないことが重要である。

酸化・還元による電極名

酸化が起こる電極を陽極（anode）、還元が起こる電極を陰極（cathode）という。 これは反応を基準にした名称であり、電極が正極か負極かとは別の分類である。 例えば、半反応式を左から右へ進む反応として書いたとき、 $Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ では電子が生成物側にあるため酸化反応である。

一方、 $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ では電子が反応物側にあるため還元反応である。 放電中の電池では、酸化が起こる陽極が負極、還元が起こる陰極が正極になる。 「陽極」という名前に「正極」の意味が含まれているわけではない。

陽極・陰極は反応による分類、正極・負極は放電中の電池の極性による分類である。

©ミライコーチング

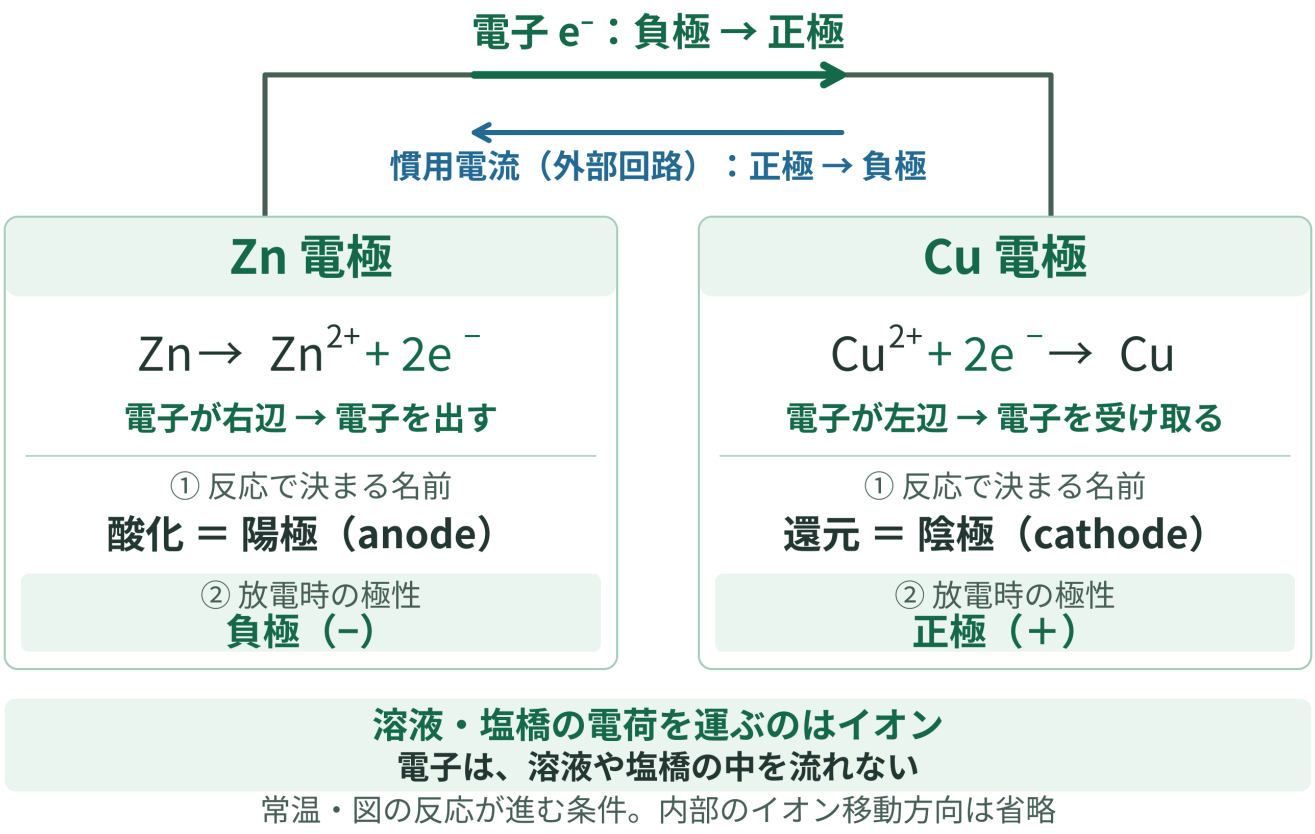

図 1　酸化還元による電極名と、放電中の極性・電子の流れを区別する。

電子と電流の向き

放電中の電池では、外部導線を電子が移動する。 電子は負極から正極へ流れる。 一方、慣用電流は電子とは逆向きに定義されるため、正極から負極へ流れる。

電子が水溶液や塩橋を通るわけではない。電解質中の電荷移動はイオンによって行われる。 塩橋の内部でどのイオンがどちらへ移動するか、溶液濃度がどのように変化するかは次講で扱う。

ダニエル電池の例

代表的な電池として、亜鉛と銅を用いるダニエル電池を考える。 半反応式は、 $Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ である。 亜鉛では酸化が起こるため、亜鉛電極は陽極である。

放電中の電池では陽極は負極になる。 銅電極では、溶液中のCu^{2+}が電子を受け取って Cu になる還元が起こるため、銅電極は陰極である。放電中の電池では陰極は正極になる。

このとき外部導線では、 $Zn \to Cu$ の向きに電子が移動する。

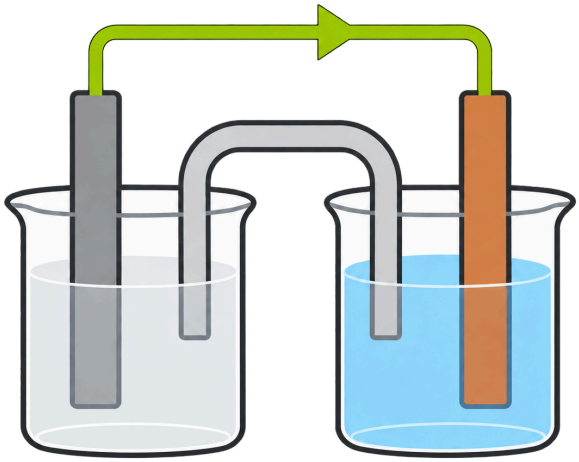

図 2　左 Zn 負極（陽極）、右 Cu 正極（陰極）、上の外部導線で Zn から Cu へ電子が移動し、両溶液はイオン経路で接続された装置模式図。

同じ金属でも役割は変化する

電極の役割は、金属そのものだけで決まるわけではない。組み合わせる相手や進む反応によって変化する。 例えば、Zn と Cu の電池では、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ により Zn が酸化され、Zn が負極・陽極になる。

一方、Cu と Ag の電池では、 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$、$2Ag^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Ag$ となり、Cu が酸化される。この場合、Cu は陽極であり、放電中は負極になる。 つまり、同じ Cu でも Zn と組み合わせた場合と Ag と組み合わせた場合で役割が異なる。

©ミライコーチング

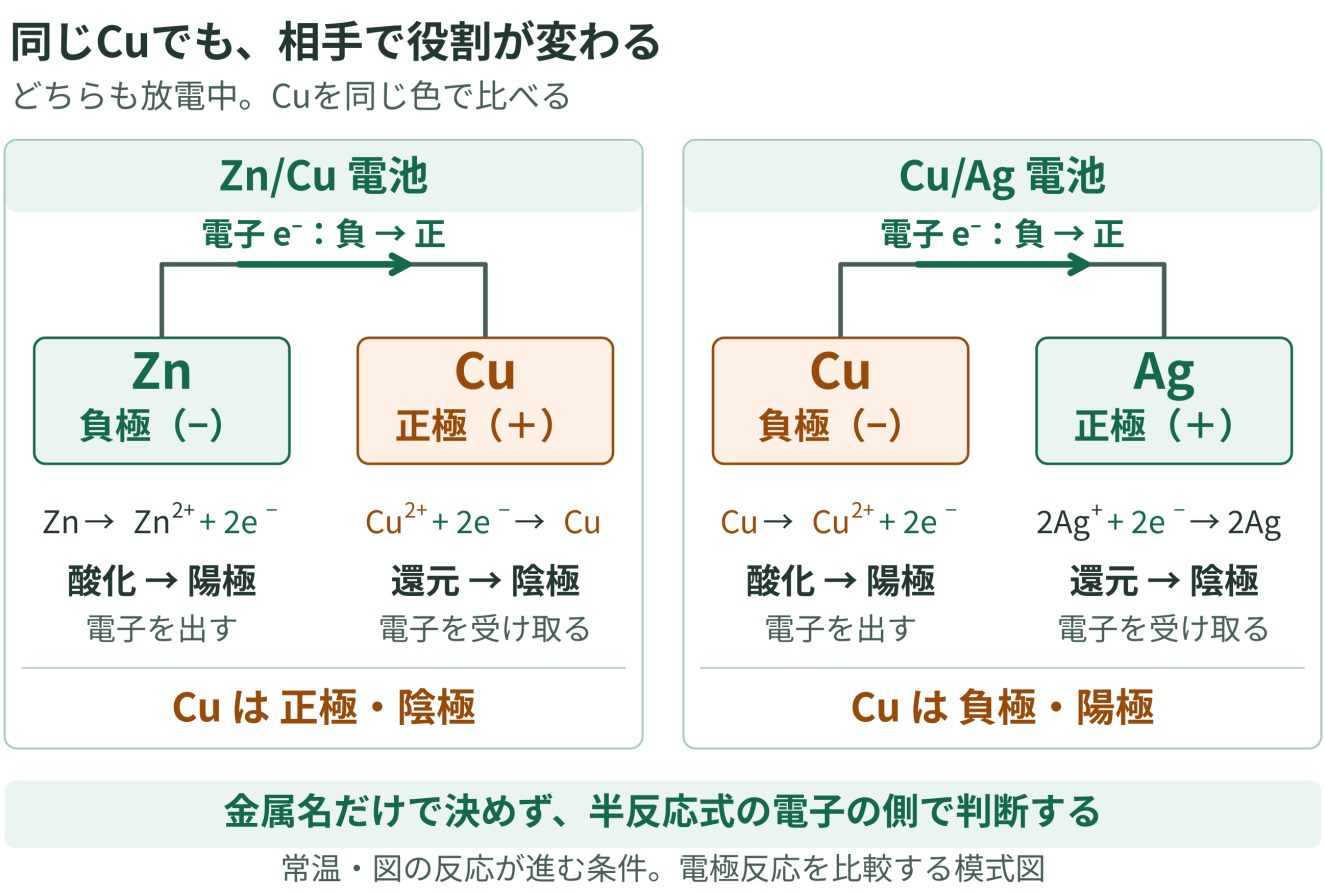

図 3　同じ銅でも、組み合わせる金属によって電極としての役割が変化する。

4 つの電極用語の整理

名称	分類基準	判断方法	放電中の電池での対応
陽極	酸化が起こる電極	電子が生成する半反応式を見る	負極
陰極	還元が起こる電極	電子を受け取る半反応式を見る	正極
負極	放電中の極性	電子を外部回路へ出す側	陽極
正極	放電中の極性	電子を外部回路から受け取る側	陰極

電極を判断するときは、金属名や左右の配置だけで決めない。必ず与えられた半反応式から酸化・還元を判断し、その後に電極名と極性を対応させる。

半反応式から判断する流れ

電池の問題では、次の順序で考える。

1. 半反応式の電子の位置から酸化・還元を判断する。
2. 酸化が起こる電極を陽極、還元が起こる電極を陰極とする。
3. 放電中の電池では、陽極が負極、陰極が正極になる。
4. 外部回路では電子が負極から正極へ流れる。

本講では、電極反応の分類と電子の流れを扱う。塩橋内のイオン移動、起電力の数値計算、ネルンスト式、電気分解や充電の詳細は扱わない。

©ミライコーチング

例題

例題 1

放電中の電池について考える。与えられた半反応式は、実際に進行する向きを左から右へ示している。

半反応式 A： $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

半反応式 B： $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

1. 半反応式 A、B について、それぞれ酸化反応か還元反応かを答え、陽極・陰極を判断せよ。
2. 放電中の電池として、A、B の電極が負極・正極のどちらになるか答えよ。

解答・解説

1.
半反応式 A では、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ のように電子が生成物側にあるため、Zn は電子を失っている。したがって、A は酸化反応である。 酸化が起こる電極は陽極なので、A の電極は陽極である。

半反応式 B では、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ のように電子が反応物側にあるため、Cu^{2+}は電子を受け取っている。したがって、B は還元反応である。 還元が起こる電極は陰極なので、B の電極は陰極である。

2.
放電中の電池では、酸化が起こる陽極が負極、還元が起こる陰極が正極になる。 したがって、Zn 電極：陽極、負極、Cu 電極：陰極、正極 となる。 陽極という名称は「正極」を意味するものではなく、酸化反応が起こる場所を表す名称である。

例題 2

放電中の電池について考える。次の半反応式が実際の進行方向で与えられている。

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

1. 外部導線中の電子の移動方向と、慣用電流の方向を答えよ。
2. 直前に与えた 2 つの半反応式を用いて、反応を 1 つの全反応式にまとめよ。

解答・解説

1.
Zn では酸化によって電子が生成するため、電子は Zn 電極から外部導線を通って Cu 電極へ移動する。 したがって、 $Zn \rightarrow Cu$ の方向に電子が流れる。 慣用電流は電子と逆方向に定義されるため、 $Cu \rightarrow Zn$ の方向に流れる。

なお、電子は水溶液や塩橋を通るのではなく、外部導線を移動する。

2.
2 つの半反応式では、すでに電子数がそろっている。 酸化反応、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$、還元反応、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ を加えると、電子は反応物と生成物の両方に現れるため消去できる。 したがって、全反応式は、 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ となる。

電子係数をそろえてから加えることで、電池全体の反応式を求められる。

©ミライコーチング

例題 3

放電中の 2 種類の電池について考える。与えられた半反応式は実際の進行方向である。

電池 A： $Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$

電池 B： $Cu \to Cu^{2+} + 2e^-$、$2Ag^+ + 2e^- \to 2Ag$

1. 電池 A、B における Cu 電極の役割を比較せよ。
2. 同じ Cu でも電極名や極性が変化する理由を説明せよ。

解答・解説

1.
電池 A では、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ が進むため、Cu 電極では還元が起こる。 したがって、 Cu 電極：陰極、正極 となる。 電池 B では、$Cu \to Cu^{2+} + 2e^-$ が進むため、Cu 電極では酸化が起こる。 したがって、 Cu 電極：陽極、負極 となる。 同じ Cu でも、組み合わせる相手によって役割が異なる。

2.
電極の名称は金属そのものではなく、そこで起こる反応によって決まる。 電池 A では、銅電極上でCu^{2+}が電子を受け取って Cu になるため還元電極となり、陰極・正極になる。 一方、電池 B では Cu が電子を放出するため酸化電極となり、陽極・負極になる。

したがって、左右の配置や金属名だけで電極名を決めることはできない。実際に進行する半反応式から判断する必要がある。

演習問題

演習 1

放電中の電池について考える。次の半反応式は、実際に進行する方向で示している。

$Mg \to Mg^{2+} + 2e^-$、$Ag^+ + e^- \to Ag$

1. それぞれの半反応について、酸化反応か還元反応かを判断し、陽極・陰極を答えよ。
2. 放電中の電池として、それぞれの電極が負極・正極のどちらになるか答えよ。

演習 2

放電中の電池について考える。次の半反応式は、実際に進行する方向で示している。

$Al \to Al^{3+} + 3e^-$、$3Ag^+ + 3e^- \to 3Ag$

1. 外部導線中の電子の移動方向と、慣用電流の方向を答えよ。
2. 電子数をそろえて半反応式を加え、全反応式を示せ。

©ミライコーチング

演習 3

放電中の電池について考える。次の半反応式は、実際に進行する方向で示している。

$Fe \to Fe^{2+} + 2e^-$、$Ni^{2+} + 2e^- \to Ni$

1. Fe電極とNi電極について、陽極・陰極、負極・正極をそれぞれ答えよ。
2. 金属名や電池図での左右の配置だけから電極名を決めてはいけない理由を、半反応式との関係から説明せよ。

演習 4

放電中の 2 種類の電池について考える。与えられた半反応式は、それぞれ実際に進行する方向で示している。

電池 A：$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$

電池 B：$Cu \to Cu^{2+} + 2e^-$、$2Ag^+ + 2e^- \to 2Ag$

1. 電池 A と電池 B で、Cu 電極が陽極・陰極、負極・正極のどちらになるか比較せよ。
2. 同じ Cu でも役割が変化する理由を、酸化・還元の判断基準から説明せよ。

演習 5

放電中の電池について考える。次の半反応式は実際の進行方向である。

$Sn \to Sn^{2+} + 2e^-$、$2Au^{3+} + 6e^- \to 2Au$

1. 電子数をそろえて全反応式を作れ。
2. Sn電極とAu電極について、酸化・還元、陽極・陰極、負極・正極をそれぞれ答えよ。

演習 6

放電中の電池について考える。半反応式が与えられている。

$X \to X^{2+} + 2e^-$、$Y^{2+} + 2e^- \to Y$

1. X電極とY電極の電子の流れる向き、電極名、極性を半反応式から判断する手順を説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
Mg の半反応式、 $Mg \to Mg^{2+} + 2e^-$ では、Mg が電子を失っているため酸化反応である。酸化が起こる電極は陽極なので、Mg 電極は陽極になる。 Ag^+の半反応式は、 $Ag^+ + e^- \to Ag$ であり、Ag^+ が電子を受け取って Ag になるため還元反応である。

還元が起こる電極は陰極なので、Ag 電極は陰極になる。

2.
放電中の電池では、酸化が起こる陽極が負極、還元が起こる陰極が正極になる。 したがって、Mg 電極は負極、Ag 電極は正極である。 陽極・陰極は反応による分類であり、負極・正極は放電中の電池の極性による分類であるため、名称の意味を混同しないことが重要である。

©ミライコーチング

解答 2

1.
半反応式では、 $Al \to Al^{3+} + 3e^-$ で Al が電子を放出するため、Al 電極が負極になる。 外部導線では電子は負極から正極へ移動するため、 $Al \to Ag$ の向きに電子が流れる。 慣用電流は電子と逆向きに定義されるため、 $Ag \to Al$ の向きに流れる。

2.
半反応式の電子数をそろえる。 酸化反応は、 $Al \to Al^{3+} + 3e^-$ である。 還元反応は、 $3Ag^+ + 3e^- \to 3Ag$ として電子数を 3 に合わせる。

両式を加えると電子は消去され、 $Al + 3Ag^+ \to Al^{3+} + 3Ag$ となる。 原子数と電荷は左右で等しく、全反応式として成立する。

解答 3

1.
半反応式、 $Fe \to Fe^{2+} + 2e^-$ では Fe が電子を失うため酸化反応である。 したがって、Fe 電極は陽極であり、放電中は負極になる。 一方、 $Ni^{2+} + 2e^- \to Ni$ ではNi^{2+}が電子を受け取って Ni になるため還元反応である。

したがって、Ni 電極は陰極であり、放電中は正極になる。

2.
電極名は金属の種類や電池図での左右の位置だけでは決められない。 陽極は酸化が起こる場所、陰極は還元が起こる場所であるため、与えられた半反応式で電子が生成するか、受け取られるかを確認して判断する必要がある。

解答 4

1.
電池 A では、 $Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ が進むため、Zn が酸化される。 したがって、電池 A では、 Zn：陽極、負極、Cu：陰極、正極 となる。 電池 B では、 $Cu \to Cu^{2+} + 2e^-$ が進むため、Cu が酸化される。 したがって、電池 B では、 Cu：陽極、負極、Ag：陰極、正極 となる。

2.
Cu という金属名だけでは電極の役割は決まらない。 電池 A では Cu はCu^{2+}が電子を受け取る還元電極として働く。一方、電池 B では Cu 自身が電子を放出する酸化電極として働く。

電極の役割は、組み合わせる相手と実際に進む半反応式によって決まる。

解答 5

1.
半反応式は、$Sn \to Sn^{2+} + 2e^-$、$2Au^{3+} + 6e^- \to 2Au$ である。 電子数をそろえるため、Sn の酸化反応を 3 倍する。

$$3Sn \to 3Sn^{2+} + 6e^-$$

還元反応と合わせると、$3Sn + 2Au^{3+} \to 3Sn^{2+} + 2Au$ となる。

電子は左右から消去され、原子数と電荷が保存されている。

2.
Snでは電子が生成するため酸化反応であり、Sn電極は陽極になる。 放電中の電池では陽極は負極なので、Sn電極は負極である。 Au^{3+}では電子を受け取って Au になるため還元反応であり、Au電極は陰極になる。

放電中の電池では陰極は正極なので、Au電極は正極である。

解答 6

1.
判断の手順は、まず半反応式の電子の位置を見ることである。 $X \to X^{2+} + 2e^-$ では電子が生成物側にあるため、X は酸化される。 したがって、X 電極は陽極であり、放電中の電池では負極になる。

一方、$Y^{2+} + 2e^- \to Y$ ではY^{2+}が電子を受け取って還元される。 したがって、Y 電極は陰極であり、放電中の電池では正極になる。 外部導線では電子は X から Y へ流れ、慣用電流はその逆方向へ流れる。