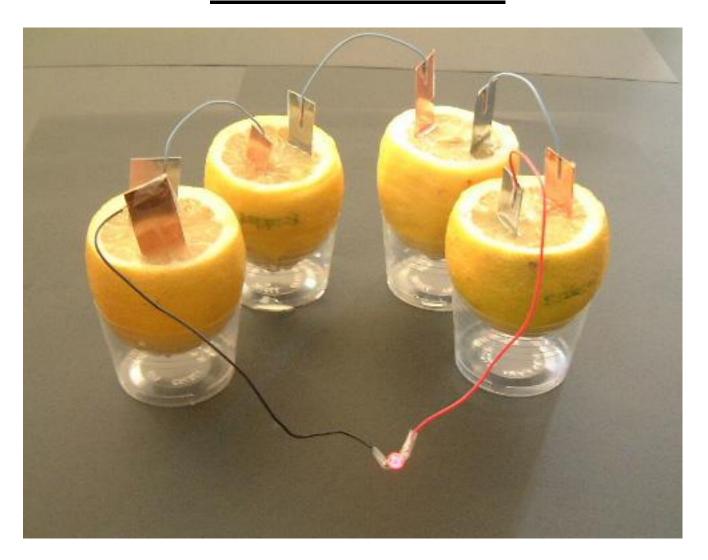
### 基礎電気化学(7)

~濃淡電池~

2010-11-8

# レモン電池



SUMITOMO CHEMICAL, ジュニアの化学・夢のワールドから引用 http://www.sumitomo-chem.co.jp/junior/

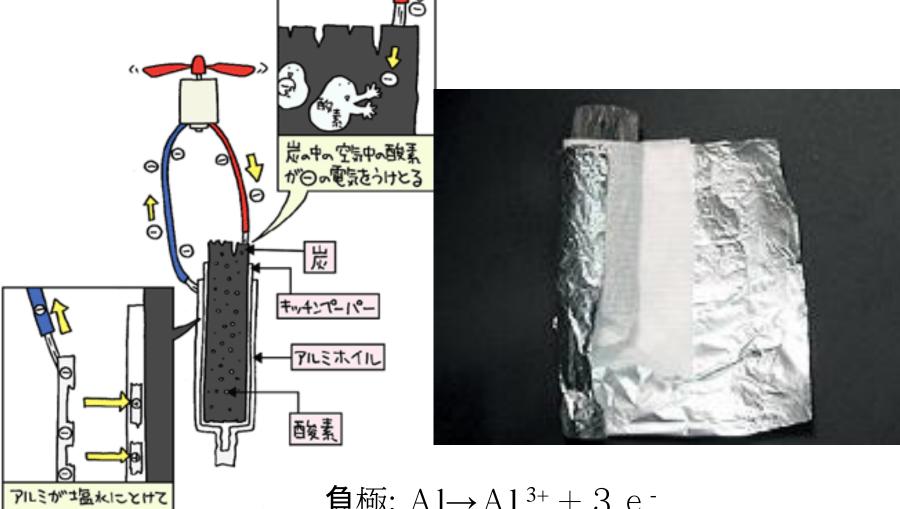
- ・レモン電池の電圧は約0.9~1.0 V。
- ・レモン果汁中には、クエン酸などの有機酸があり酸性である。そこに亜鉛板と銅板を入れたのだから、ボルタ電池と同じ原理で起電力が生じたと考えられる。

負極(亜鉛板) 
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-} E^{o} = -0.763 \text{V}$$
 (対SHE) 正極(銅板)  $2 \text{H}^{+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{H}_{2} E^{o} = 0.000 \text{V}$  (対SHE)

しかし、1 Vに近い起電力が生じるのは、銅板の表面に銅の化合物が存在し、

CuO + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Cu + H<sub>2</sub>O  $E^{\circ}$  = +0.556 V (対SHE)

# 木炭電池



**負**極: A1→A1<sup>3+</sup>+3 e<sup>-</sup>

○の電気をのこす

**正**極:  $0_2 + 2 H_2 0 + 4 e^- \rightarrow 4 0 H^-$ 

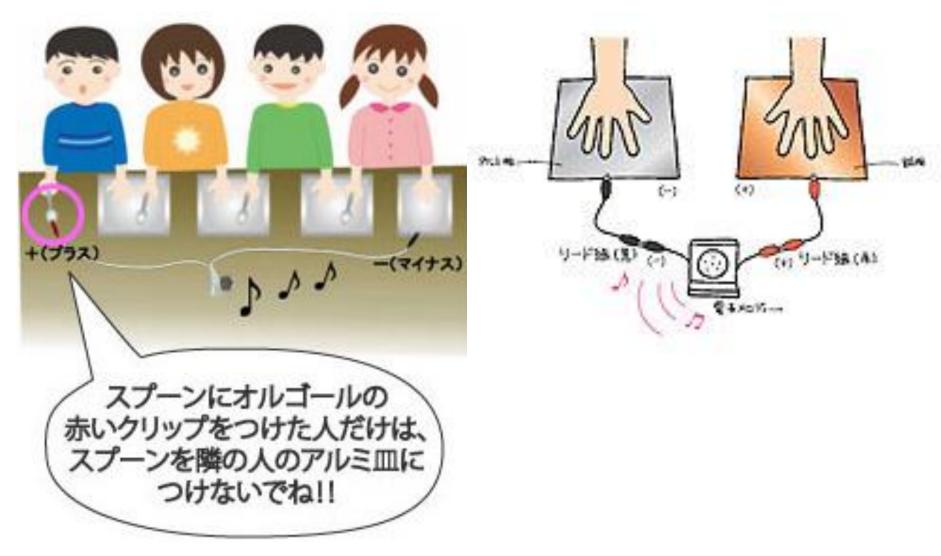
### 海水電池

負極: Mg, 正極: AgCl



海上の夜間照明、救難信号など

## 人間電池



三洋電機の環境教育ホームページより引用

# <u>人間電池</u>

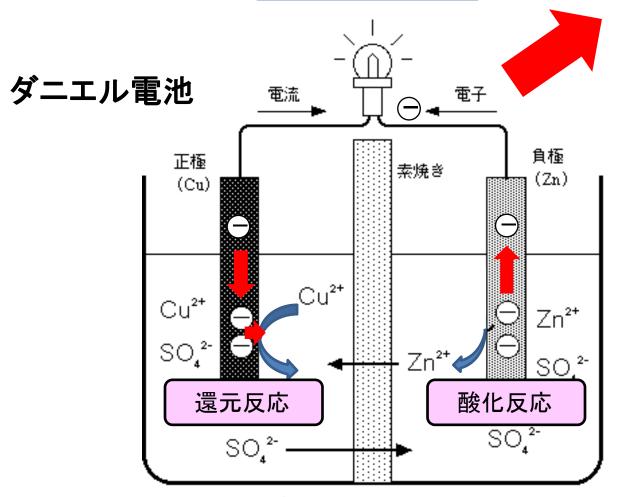




グルコース 
$$(C_6H_{12}O_6) + 6 O_2 + 38 ADP + 38 P_i$$
  $\rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + 38 ATP$  高エネルギー物質

#### 電池

#### 電気エネルギーを取り出す



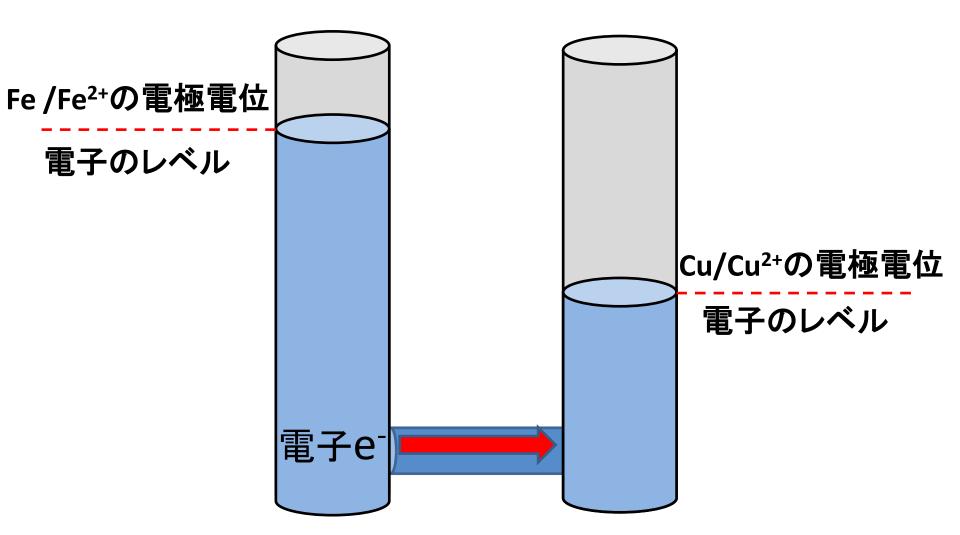
・ 電池(自発的に起こる反応)

 $\Delta G < 0$ 

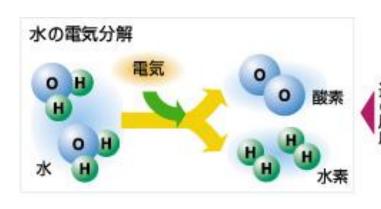
#### 電位とは電子がどれだけいるかを表している。

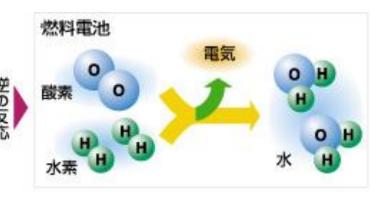


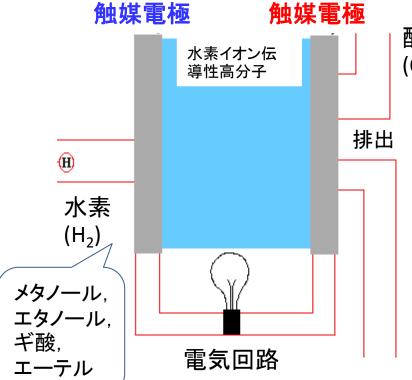
電子のレベルを水位として考える。



### 燃料電池







酸素 (O<sub>2</sub>)

#### (燃料極)

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
  
あるいは  
 $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ 

#### (空気極)

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

### 濃淡電池

・ ネルンストの式からわかるように, 同一物質の濃度(活量, 分圧)によって電極電位が変化することを利用した電池で, 電解質濃淡電池と電極濃淡電池がある。

### 起電力??

#### ダニエル電池

ネルンストの式

$$E_{\text{fig}} = E^{0}_{Zn/Zn2+} + (RT/nF) \ln [Zn^{2+}]/[Zn]$$

標準酸化還元電位

$$E_{\text{正極}} = E^{0}_{Cu/Cu2+} + (RT/nF) \ln [Cu^{2+}]/[Cu]$$

標準酸化還元電位

還元体

還元体

酸化体

#### 起電力??

$$=E^{0}_{Cu/Cu2+}-E^{0}_{Cu/Cu2+}+(RT/nF)[\ln [Cu^{2+}]_{\bar{L}}/[Cu]_{\bar{L}}-\ln [Cu^{2+}]_{\underline{d}}/[Cu]_{\underline{d}}]$$

$$= E^{0}_{Cu/Cu2+} - E^{0}_{Cu/Cu2+} + (RT/nF)[ ln ([Cu^{2+}]_{\underline{\pi}}/[Cu^{2+}]_{\underline{4}})$$

標準起電力

#### 濃度項

RT/F In a =  $8.314 \times 298/96485 \times 2.303 \log a = 0.0591 \log a$ 



濃度が10倍になると起電力は約60 mV変化する。

#### (1) 電解質濃淡電池

$$M \mid M^{n+}(a_1) \mid M^{n+}(a_2) \mid M$$

負極: 
$$M \rightleftharpoons M^{n+}(a_1) + ne^ E_1 = E^0 + RT/(nF) \ln a_1$$

正極: 
$$M^{n+}(a_2) + ne^- \rightleftharpoons M$$
  $E_2 = E^0 + RT/(nF) \ln a_2$ 

起電力 
$$E = E_2 - E_1 = RT/(nF) \ln (a_2/a_1)$$

もしa2>a1なら、起電力が得られ電池が出来る。

#### (2) 電極濃淡電池 (気体電極)

Pt, 
$$H_2(P_1) \mid H^+(a_{H^+}) \mid H_2(P_2)$$
, Pt

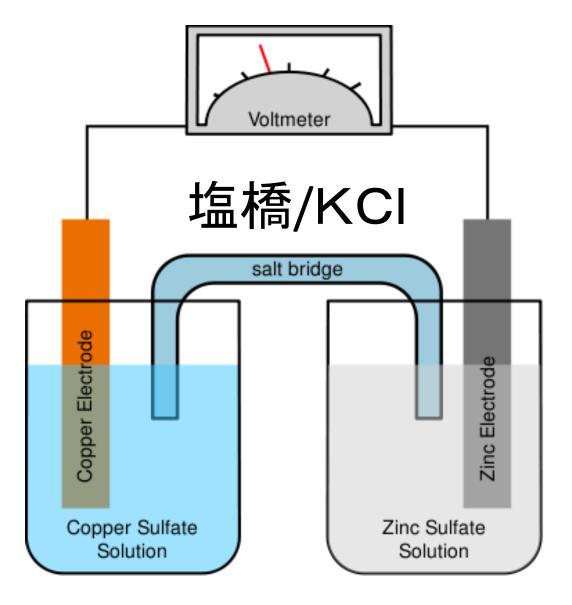
負極: ½ 
$$H_2(P_1)$$
  $\rightleftharpoons$   $H^+$  +  $ne^ E_1 = E^0 + RT/(nF) ln ( $a_{H^+}/P_1^{1/2}$ )$ 

正極: 
$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \% H_2(P_2)$$
  $E_2 = E^0 + RT/(nF) \ln (a_{H+}/P_2^{1/2})$ 

全反応: ½ H<sub>2</sub>(P<sub>1</sub>) ⇄ ½ H<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>)

起電力 
$$E = E_2 - E_1 = RT/(nF) ln (P_2^{1/2}/P_1^{1/2})$$

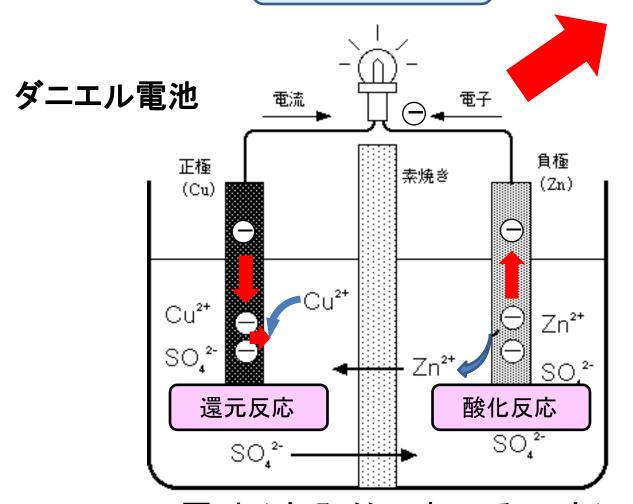
も $LP_2 > P_1$ なら、起電力が得られ電池が出来る。



 $Ag \mid AgNO_3 (0.01 \text{ mol /kg}) \mid AgNO_3 (0.5 \text{ mol/kg}) \mid AgNO_3 (0$ 

#### 電池

#### 電気エネルギーを取り出す



・ 電池(自発的に起こる反応)

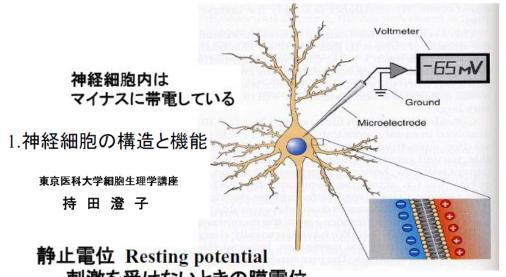
 $\Delta G < 0$ 

### 濃淡電池の例

- ・酸素濃度測定(酸素センサ)
- ・神経細胞における刺激の伝達

神経細胞における刺激の伝達は電気信号で行われる。

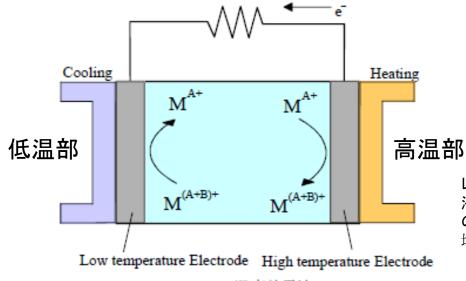
神経細胞の内側にはK+が多く存在し、外側にはNa+が多く存在する。そして細胞内の電位は細胞外に対しておよそ70mV(K+の濃淡電池による電圧)低くなっている。



ここに刺激を与えると細胞膜の透過性が変化してNa+が細胞内に流入しK+が細胞外に流出する。その結果、細胞内の電位が上昇する。

刺激を受けないときの膜電位

同一ニューロンならば、そのどの部分でも等電位である.



の性能評価 増田智紀,長島昭より引用

レドックス型温度差電池用電解質水溶

液の熱伝導率測定および温度差電池

酸化体

酸化体

#### ネルンストの式

 $E_{\text{fig}} = E^{0} + (RT/nF) \ln [M^{(A+B)+}]/[M^{A+}]$ 

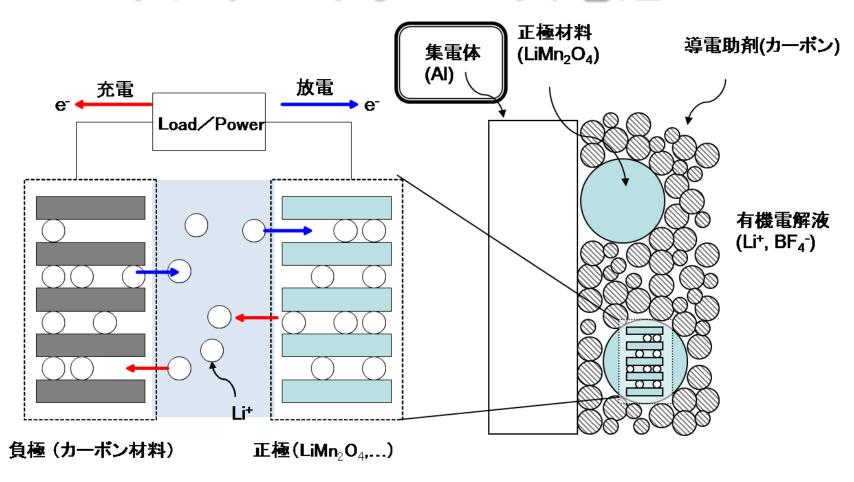
標準酸化還元電位

$$E_{\text{III}} = E^{O} + (RT/nF) \ln [M^{(A+B)+}]/[M^{A+}]$$

標準酸化還元電位

還元体

### リチウムイオン二次電池



$$\begin{pmatrix}
C_6 + \text{Li}^+ + e^- & \xrightarrow{\hat{\pi} \mathbb{E}} \text{LiC}_6 \\
& & & & & \\
\hline
\hat{m} \mathbb{E}
\end{pmatrix} \quad \left( \begin{array}{c}
\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + e^- & \xrightarrow{\hat{\pi} \mathbb{E}} \\
& & & & \\
& & & & \\
\hline
\hat{\pi} \mathbb{E}
\end{pmatrix} \text{LiMn}_2 \text{O}_4 \right)$$

表 10-1 標準電極電位 (25°C)

<b>秋</b> 10 1		
電極	電 極 反 応	<i>E</i> ° (V)
Li Li+	Li <sup>+</sup> +e→Li	-3.045
K K+	$K^+ + e \rightarrow K$	-2.925
Ca Ca <sup>2+</sup>	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2.866
Na Na+	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2.714
$Mg Mg^{2+}$	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2.363
Al Al³+	$Al^{3+}+3e-Al$	-1.662
Zn Zn²+	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.763
Fe Fe2+	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.440
$Cd Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0.403
$Ag AgI(s), I^-$	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	<b>-</b> 0. 151 8
Sn Sn <sup>2+</sup>	$\operatorname{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \operatorname{Sn}$	-0.140
Pb Pb2+	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.126
Fe Fe <sup>3+</sup>	$Fe^{3+}+3e\rightarrow Fe$	-0.036
Pt, $H_2 H^+$	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0
Ag AgBr, Br-	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^{-}$	+0.0713
Pt Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	$Sn^{4+} + 2e - Sn^{2+}$	+0.15
Ag AgCl(s), Cl-	$AgCl+e \rightarrow Ag+Cl^{-}$	+0. 222 5
Cu Cu <sup>2+</sup>	$Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu$	+0.337
Pt, $I_2 I^-$	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+ 0. 535 5
Pt Fe2+, Fe3+	$Fe^{3+} + e - Fe^{2+}$	+0.771
Hg Hg <sup>2+</sup>	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	+0.789
Ag Ag+	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+0.7991
Pt Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	$2Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.920
Pt, Br <sub>2</sub>  Br <sup>-</sup>	$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	+1.0652
Pt, Cl <sub>2</sub>  Cl-	$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	+1. 359 5
	I was a second of the second o	

### 前回の小テストの解説

#### 小テスト 3-1

次の反応の25℃における電池の起電力を計算せよ。ネルンストの式には活量ではなく、モル濃度を用いることができるとする。

 $Zn | ZnSO_4 (0.025 \text{ mol/L}) | AgNO_3 (0.005 \text{ mol/L}) | Ag$ 

#### 小テスト 3-2

次のデータが与えられている。

$$CrSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Cr + SO_4^{2-} \quad E^0 = -0.4 \text{ V}$$

- (1)  $Cr | CrSO_4(s) | H_2SO_4 (m = 0.001) | H_2 (1 atm), Pt の 電池反応を書け。$
- (2) 25℃におけるこの電池の起電力を計算せよ。

(1) 全反応: 
$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$
  
 $E^0 = +1.562 \text{ V}$ 

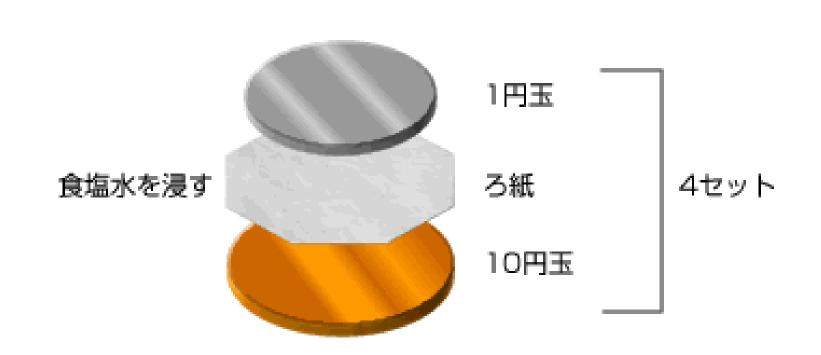
$$E = E^{0} - 0.0591/2 \log[Zn^{2+}]/[Ag^{+}]^{2}$$
  
= 1.562 -0.0591/2log(0.025/(0.005)<sup>2</sup>)  
= 1.473 V

(2) 負極の反応 : Cr + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (m = 0.001) ⇄ CrSO<sub>4</sub> (s) + 2e<sup>-</sup> 正極の反応 : 2H<sup>+</sup> (m = 0.002) + 2e<sup>-</sup> ⇄ H<sub>2</sub> (1 atm)

$$E = 0.4 - 0.0591/2 \log(1/(0.002)^2/0.001) = 0.152 V$$

#### 小テスト8-1 1円玉と10円玉で作る、11円電池??

レモンのかわりに食塩水、銅板のかわりに10円玉、亜鉛板のかわりに1円玉。さて、レモン電子一個と11円電池一個では、どちらがパワー(起電力が大きい)があるだろう。これまで勉強した知識を用いて説明してください。



#### 小テスト8-2 マイオリジナル電池!!

これまで勉強した知識を用いて自分のオリジナル電池を考えてください。電池電圧が大きな電池、身近なものでできる電池、エコロジーに配慮した電池などいろいろ考えて自分らしい電池を考案してください。また、科学者として作動原理も詳しく説明してください。