

化学教材研究

イオン化傾向、電池、電気分解

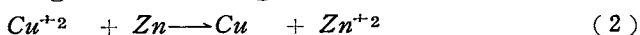
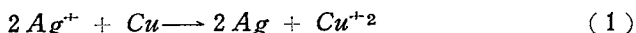
中 原 吉 晴

まえがき

どの教科についても、教材によって指導しやすい単元と、内容の取扱いに困難を感じる単元とがあると思われる。学習の内容が質、量的に適当な範囲で、基本的な原理や法則に裏づけられ、簡単な実験や観察により実証されるときなど、指導の方法や技術によってかなりの効果をあげうるが、教材によっては、たとえ実証的でも、それを正しく理解するのに生徒の素質や能力をやや越える理論的内容をもつ場合、これを本質的に理解させるか、平易な指導によるかそのあり方に迷うことが少なくない。例えば金属単元での酸化還元、加水分解、電気化学の教材など、指導にあたって、現象的知識や、例外的事項として押しつけている面がかなりあり、特に電池、電気分解の教材にかなりの問題点があるようである。現行の教科書では、これらの事項が単に現象的、記述的に書かれているため、その都度生徒から質問を受けることがしばしばである。電池の働きや電気分解の機構は暗記的な知識によるイオン化傾向の順位や、その適用で解明することはまず困難で、これを理解するためには、あらかじめイオン化傾向の順位について、そのなりたちや、起電力の基本的な知識が与えられている必要がある。本単元の指導にあたって、学習内容の取扱いを本質的に展開するか、現象的に指導するか、そのいずれに重点を置くか、またその程度をどこで押えるかは、学校や担当者によって異なるであろうし、いまここで速断することは赦されないが、良心的な内容を一層理解しやすく指導するための教材の研究を分ちあうことも無駄なことではないと信ずる。今回は、イオン化傾向、電池、電気分解を中心にして、生徒の疑問、質問の問題点をとりあげ、これに対する教材研究資料の一部を一応まとめてみることにした。いわば、これは筆書のサブノートであり、その点独断や誤りを犯しているところも少なくないと思われるが、本稿を通じていろいろの御意見や御教示を頂ければ幸いである。

【1】金属のイオン化傾向

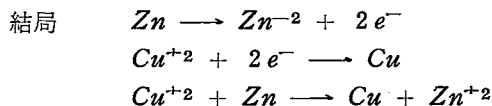
硝酸銀の溶液に金属銅を浸すと、銅は溶けて銀が析出し、また硫酸銅の溶液に金属亜鉛を浸すと、亜鉛は溶けて銅が析出する。つまり溶液の中で次式に示される反応が起る。



この事実から、金属が電子を放って、対応する金属イオンになる力の強さは、おのおのの金属によって異なり、かつ金属とその金属イオン間の移り変りが、外部の条件により定まり、変化の方向が可逆的であることを示している。上の例では $Zn > Cu > Ag$ の順になっている。たとえば、亜鉛を硫酸銅溶液に浸すと、(3) $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ の反応力が

(4) $Cu \xrightleftharpoons[(*)]{(1)} Cu^{+2} + 2e^-$ における (1) の反応力よりも強いため (1) の反応が押え

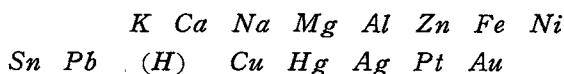
られ、逆に $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ の反応が進行し



の反応が進行するものと考えられる。

このように、金属の種類によって、電子を失うことには難易があり、電子を放ち易い金属はイオン化傾向が大であり、電子を失いにくい金属はイオン化傾向が小さいといわれる。

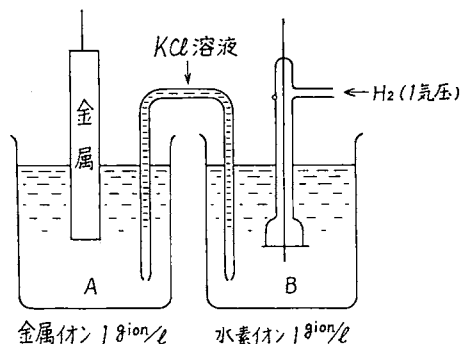
この、イオン化傾向を大→小の順に配列したイオン化列を示すとつぎのようになる。



ところが、硝酸銀の溶液に水銀を入れておくと、徐々に銀の結晶を析出してくるが、その反対に硝酸第一水銀の濃溶液に銀を入れると、銀の表面に水銀の析出するのが観察される。この実験事実によると、上記のように単なる置換反応によってイオン化傾向の大小を定めるわけにはいかなくなり、そこで、イオン化傾向の順位がどのような方法によって定められたかが問題となる。

【II】 標準電極電位とイオン化列

イオン化傾向の順位は、図に示すようにある純粋な金属を電極とし、その金属のイオン、



1g ion/l の濃度のA溶液の中に浸して一つの単独電極とし、べつに白金黒でおおわれた白金線を、水素イオン濃度、1g ion/l、の溶液にさし入れ、これに1気圧の水素を送りこみ、白金電極が酸と水素ガスの両方に接しているようにしたもの（標準水素電極という）を他の電極とする。この二つの単独電極を、イオンの輸率のほぼ等しい塩化カリウム溶液をつめた口の細いガラス管でA、B両液を橋渡し、これを一つの電池として働かせる。この電池の起電力を測定し、その起電力をその金属の標準電極電位という。この起電力の大小の順がイオン化傾向の順位（イオン化列）なのである。このようにして求められた起電力は、当然金属の極における真の電極電位ではなく、その金属の単独電極と標準水素電極が独立に示す電極電位の差として与えられている。

従って、一定の電極を基準とし、その電位に対する相対的な電位を知れば充分であるとの観点から *Nernst* および *Leuis* は基準電極として水素電極を採用し、その電位を、どのような温度でも零とすることを提案した。電極電位の値は、温度や濃度によって変わるので、測定する時は温度を一定に保つ必要がある。第(1)表は、25°C 1g ion/l の濃度におけるおもな金属の標準電極電位を示したものである。

従って、一定の電極を基準とし、その電位に対する相対的な電位を知れば充分であるとの観点から *Nernst* および *Leuis* は基準電極として水素電極を採用し、その電位を、どのような温度でも零とすることを提案した。電極電位の値は、温度や濃度によって変わるので、測定する時は温度を一定に保つ必要がある。第(1)表は、25°C 1g ion/l の濃度におけるおもな金属の標準電極電位を示したものである。

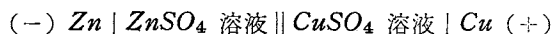
第 I 表 金属の標準電極電位

$K^+ K$	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.925
$Ca^{+2} Ca$	$Ca^{+2} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$Na^+ Na$	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
$Mg^{+2} Mg$	$Mg^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Al^{+3} Al$	$Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Zn^{+2} Zn$	$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
$Fe^{+2} Fe$	$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
$Ni^{+2} Ni$	$Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.250
$Sn^{+2} Sn$	$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.136
$Pb^{+2} Pb$	$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
$H^+ H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$Cu^{+2} Cu$	$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.337
$Hg_2^{+2} Hg$	$Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.789
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.799
$Au^{+3} Au$	$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50

つまり標準電極電位はある金属 1 g ion/l における単独電極と基準の水素電極とから構成された電池の起電力で、表の数値が負の場合は金属が負電極、水素が正電極、表の数値が正である場合は、金属が正電極、水素が負電極となる。この正、負の符号は未だ統一されていない現状であるが、Lewis 規約と、国際規約では、その取扱いが全く逆になっている。電池では、普通外部回路へ正電気が流れ出て行く方を正極、又は陽極、外部回路から正電気が入ってくる方を負の極、又は陰極とする。従って、正電荷の多い極が電池の陽極であり、少ない方が陰極である。国際規約によれば、電極電位、電池の実際荷電、電池の極性三者の符号が凡て一致するので、表ではこの国際規約に従った符号を用いてある。

【III】 電池の電圧とイオン濃度

ダニエル電池を例にとって、起電力を考えてみたい。この電池の陰極反応は $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ 、陽極反応は $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ である。ゆえに電池の反応は $Cu^{+2} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{+2}$ となり、従ってダニエル電池の構造は、つぎのように書き表わせる。



あるいは、 $(-) Zn | Zn^{+2} || Cu^{+2} | Cu (+)$ ここで、表 (1) の数値からダニエル電池の起電力を求めると、 $E^0_{Cu} = 0.337$ (ボルト) $E^0_{Zn} = -0.763$ (ボルト)

$$E = E^0_{Cu} - (E^0_{Zn}) \\ = 0.337 - (-0.763) = 1.100 \text{ (ボルト)}$$

となる。ところがダニエル電池を放電すると、その起電力は低下してくる。放電により、 Zn^{+2} 、 Cu^{+2} の濃度に変化のあることは明かであるから、電極電位は金属イオンの濃度に関係することが考えられる。電極電位とイオン濃度との関係は、つぎのようにして定性的に確められる。 $ZnSO_4$ の濃度を小にし、硫酸銅の濃度を大きくすると電池の起電力はます。また硫酸亜鉛の濃度を大とし、硫酸銅の濃度を小さくすると電池の起電力は小さくなる。

この電極電位と濃度の関係は一次関数で示される直線関係とはならないが、ともかくこの

実験によって、電池の起電力を高く保つためには、陰極を構成している金属のイオン濃度を高めなような工夫が必要となる。ダニエル電池で希い硫酸亜鉛を、また乾電池で NH_4Cl を用いるのは、溶け出る Zn^{+2} を $[Zn(NH_3)_2]^{+2}$ としてとりのぞき、陰極付近での Zn^{+2} の増加を防いでいることがわかる。

以上のことから、電池の電圧はイオンの濃度に深い関係があり、陰極液で、陽電荷を帯びた Zn^{+2} の増大は、ひきつづいて起ころうとする $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ 亜鉛のイオン化を妨げるように働き、そのため陰極板の電位は下る。

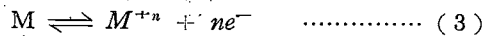
一方、陽極液側の陽帯電粒子 Cu^{+2} の減少は、陽極板に送り込まれてくる陰の帯電粒子、つまり電子を中和し $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ とする働きを小さくする原因となり、陽極電位低下の原因となる。

つまりダニエル電池の電圧は、ある濃度における硫酸亜鉛と硫酸銅両溶液とで、独立的に示される亜鉛極板と銅極板との電位の差が、電圧となって表わされているものとみなしてよい。

【IV】 電極電位の計算

異なる相が接触すれば接触電位差を生じる。従って電極と電解液が接触すれば、その種類が何であろうと電極電位を生じる。電池の化学反応は二つの電極—電解液界面で起る。

例えばダニエル電池の反応 $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ は一方の極で $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (e^- は1当量のイオン荷電に対応する電子を示す) 他方の極では $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ が起り、両反応の和が電池の総反応になる。一般に金属電極の反応は M を金属原子、 m をイオン価数とすれば



この電極電位の算出法としては

- (a) Gibbs-Helmholtz の式を利用し反応熱とエントロピー変化から求める方法
- (b) 金属とイオン間の化学ポテンシャル変化から求める方法

があるが、ここでは実用性の大きいイオン濃度との関係式で求められる (b) の方法によって進めていきたい。

いま、ある温度で C gion/l の金属イオンを含む溶液にその金属を浸したとき、その金属の電極反応を $M \rightarrow M^{+n} + ne^-$ で表わすと、電極電位 E は次の式で与えられる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln C \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで E^0 はこの金属の標準電極電位、 R は気体定数で 8.313 ジュール (ボルトクーロン) T は絶対温度、 n はイオンの価数、 F は1ファラデーの電気量、つまり 9.65×10^4 クーロン、 C はイオン濃度 (正しくは、活動濃度、又は活量) また $\ln x = 2.303 \log x$ であるから、いまその温度を $25^\circ C$ とすれば

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log C \quad \dots\dots\dots (5)$$

という簡単な式で表わすことができる。

しかし、電極反応を $M^{+n} + ne^- \rightarrow M$ と書けば

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{C} \\ &= E^0 + \frac{0.059}{n} \log C \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

ここで(5)式と(6)式のEは絶対値等しく符号が反対である。(5)式の表現はLewisの規約による。これに対して(6)式は国際規約による表わし方を示している。電池の起電力を計算するには、二つの電極電位のうち、何れか正なる方から負なる方の値を差引けばよいのであるから両式の何れを使おうとさしつかえない。国際規約による方法を要約すると、電極反応を $M^{+n} + ne^- \rightarrow M$ のごとく原子の正電荷が減る方向に考え、この電極電位を $E = E^0 + 0.059/n \log C$ で与える。また原子から陰イオンが生じる場合は同じ考え方で $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$ のごとく原子の負電荷が増す方向に書き、この電極電位を

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log C = E^0 - 0.059 \log C \dots \dots \dots (7)$$

で与える。

ダニエル電池の起電力

これらの考えをもとにして、25°Cにおけるダニエル電池の起電力を計算してみよう。両極の電解液が、 $C_1 g \text{ ion/l}$ の Zn^{+2} を含む硫酸亜鉛と $C_2 g \text{ ion/l}$ の Cu^{+2} を含む硫酸銅液から構成されているものとすれば

$$E_{cu} = E^0_{cu} + \frac{0.059}{2} \log C_2 \dots \dots \dots (8)$$

$$E_{zn} = E^0_{zn} + \frac{0.059}{2} \log C_1 \dots \dots \dots (9)$$

$$\begin{aligned} \therefore E &= [E^0_{cu} - E^0_{zn}] + \frac{0.059}{2} \log \frac{C_2}{C_1} \\ &= 0.337 - (-0.763) + \frac{0.059}{2} \log \frac{C_2}{C_1} \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

従って、ダニエル電池の起電力は $1.100 + 0.059/2 \log C_2/C_1$ (ボルト) であって、 C_2/C_1 が1より大ならば、1.100 (ボルト) より大となり、1より小さくなると、1.100 (ボルト) よりも小さくなる。ダニエル電池の起電力を大きく保つには、陽極の硫酸銅溶液の濃度を高め、陰極には希い硫酸亜鉛の溶液を用いるとよいことが(10)式からよく理解できよう。

【V】ダニエル電池の充電、電気分解についての問題点

ダニエル電池の充電について生徒のいづく疑問点はつぎのことである。つまり、白金電極を用いて硫酸亜鉛を電気分解すると、亜鉛は水素よりもイオン化傾向が大きいので、陰極には亜鉛を析出しないで、水の電離で生じた H^+ が放電し、陰極では SO_4^{-2} よりも放電し易い OH^- が放電し、かくして陰極からは水素ガス、陽極からは酸素ガスが析出すると考えられるのに、ダニエル電池では何故そのような変化が起らないのだろうか……と。この生徒は、白金電極を用いて電解質溶液を電気分解する場合の一般的通則、つまり「陰極に析出する物質はイオン化傾向のもっとも小さい陽イオンから始まり、陽極で放電する陰イオンは $Cl^- > OH^- > SO_4^{-2}$, NO_3^- の順に困難となり、特別な場合を除いて SO_4^{-2} , NO_3^- は殆んど極で変化を受けるようなことはない」……の観点に立っての判断に矛盾を感じているのである。

この生徒の判断は一応理屈にあったものであり、その疑問も、理科教育のねらいである科学的考え方や、疑問に対する問題解決の態度としても正しいものである。我々の目標もまたここにあった訳である。この疑問を解決させるために、学問的に正しく教授することはさば

ど困難なことではない。しかし限られた時配のもとで、高校教育という枠のうちにあって理解に導くことは容易なことではない。ここでは、指導のあり方についてでなく、これらの疑問を解決するために必要な知識を、一応まとめてみることにしたい。

水素の電極電位と水素イオン濃度

電解質溶液の電気分解において、陰極に放電する陽イオンとして水素イオンを共存させて考える必要がある。また一方、ある水素イオン濃度のもとでは、それに対応する水素の電極電位があるので、結局、 H^+ の放電には、ある濃度における水素の電極電位を上廻る電圧を極にかければ、水素を発生させることができる訳である。そこで、いまかりに中性の電解質溶液における水素の電極電位を求めてみよう。中性溶液では水素イオンの濃度 $[H^+] = 10^{-7} \text{ g ion/l}$ であるから

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log [H^+] = 0.059 \log 10^{-7} \\ = 0.059 \times (-7) = -0.41 \text{ (ボルト)}$$

となり、これはニッケルの標準電極電位 $E^0_{Ni} = -0.250$ と比較すると、むしろ、水素の方がイオン化傾向が大きいことを示している。もし、ここでニッケル表面における水素の過電圧{(II)表参照}約0.21 (ボルト)の概念を導入すれば、液がやや酸性であっても、ニッケル塩の電気分解により、陰極にニッケルを析出させることができ、水溶液の電気分解によって、ニッケルメッキが可能であることを理解することができる。

ダニエル電池充電のさい陰極に起る反応

中性の水溶液における水素の電極電位 $H^+|H_2$ は前に計算したように-0.41 (ボルト)である。もし硫酸亜鉛溶液の亜鉛イオン濃度をかりに $[Zn^{+2}] = 1.00$ とすれば、亜鉛よりも水素の方が発生し易い勘定となる。ところが第(II)表に示すごとく、亜鉛極において

第II表 過電圧

電極	水素	酸素
白金 (白金メッキ)	0.00	0.25
白金 (平滑)	0.09	0.45
鉄	0.08	0.25
ニッケル	0.21	0.06
カドミウム	0.48	0.43
鉛	0.64	0.31
亜鉛	0.70	—
水銀	0.78	—

水素が発生するために要する過電圧は、約0.70 (ボルト)であるから-0.41(ボルト)の電極電位に対し、さらに、過電圧に相当する余分の電圧を陰極に加えることが必要となる訳で、結局、 $-(0.41+0.70) = -1.10$ (ボルト)の値が水素の析出に必要な分解電圧となり、この-1.10 (ボルト)は、亜鉛の分解電圧よりも大きくなり、亜鉛よりも水素のほうが析出し易い状態となる。しかし硫酸亜鉛の水溶液は微酸性であること

と、また、 Zn^{+2} の濃度が小さい溶液の場合について考えれば、水素と同時に、亜鉛も併せ放電することもあり得る訳である。

ダニエル電池充電のさい陽極に起る反応

硫酸銅溶液に銅電極を浸してあるダニエル電池の陽極を充電すると、どうなるであろうか。ここで、まず考えられるのは陰イオン OH^- と SO_4^{-2} の放電に必要な分解電圧 (非金属イオンの放電では、電極電位と過電圧の和を併せ考え、これを分解電圧とする) と、陽極反応 $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ の何れが起り易いかということである。

非金属のイオン化傾向

金属や水素にイオン化傾向があるように、非金属にもイオン化に難易があり、そのイオン化列は金属の時と同じように、1 g ion/l の陰イオンから非金属を遊離する時の酸化電位、つまり、陰イオンの標準電極電位の大小で比較する。おもな非金属の標準電極電位を示すと第(Ⅲ)表のようになる(25°C)

第Ⅲ表 非金属の標準電極電位

OH ⁻ O ₂	4 OH ⁻ → O ₂ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻	0.401
I ⁻ I ₂	2 I ⁻ → I ₂ + 2 e ⁻	0.536
Br ⁻ Br ₂	2 Br ⁻ → Br ₂ (液) + 2 e ⁻	1.0652
Cl ⁻ Cl ₂	2 Cl ⁻ → Cl ₂ + 2 e ⁻	1.3595

Cg ion/l の非金属イオンの示す電極電位は、次の式で示される。

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log C$$

ここに用いる記号の意味も、式の形も、陽イオンの場合と同じであるが、ただ符号が逆になっている点に注意を要する。陰イオンの場合、陽極には過電圧がかかるのであるから、水素イオンの場合と違い、極と同じ符号、つまり⊕の過電圧を電極電位に加えればよい。

酸素の電極電位と水酸イオン濃度

水素の電極電位を求めたときと同じ方法で、中性の電解質溶液を仮定し、酸素の電極電位を求めてみよう。

中性溶液では、水酸イオン濃度 [OH⁻] = 10⁻⁷ g · ion/l であるから

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log [\text{OH}^-] = 0.401 - 0.059 \log 10^{-7} = 0.81 \text{ (ボルト)}$$

となる。従って、ある金属板を電極とした場合の酸素の分解電圧を求めるには、その金属極の示す酸素の過電圧を、上の数値に加えればよい。しかし酸性の溶液では、OH⁻の濃度が増加するので、分解電圧は、この値よりも大きくなる。このように、酸素や水素の析出に必要な分解電圧は、溶液の*P.H*や過電圧を併せ考えることが必要である。

銅極における変化

C g ion/l の硫酸銅水溶液に、銅を浸した時の電極電位は

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log C = 0.337 + \frac{0.059}{2} \log C$$

いま Cu⁺² の濃度を 1 g ion/l と仮定すれば、銅の電極電位は E⁰ = 0.337 (ボルト) となる。それ放、充電にさいして、陽極の電位を ⊕0.337 (ボルト) より僅かに高く保てば、銅極板は次式のごとく Cu → Cu⁺² + 2 e⁻ 溶解を継続することができることになり、銀メッキや銅の電解精製など、この考え方によりその問題が解決できる訳である。

以上のことから、銅の分解電圧は、酸素のそれより小さいので、ダニエル電池の充電にさいして、陽極では銅が溶解するということが理解される。

ダニエル電池の充電電圧

要約すると、陰極においては亜鉛イオンの放電、陽極においては銅板の溶解が起り、電池内では Zn⁺² + Cu → Zn + Cu⁺² の反応が進み、ダニエル電池の放電と全く逆の変化が行っていることになる。いま、Zn⁺² を C₁ g ion/l 含む硫酸亜鉛と、Cu⁺² を C₂ g ion/l

含む硫酸銅液からなるダニエル電池を充電するには、この濃度における電池の起電力 $E = 1.10 + 0.059/2 \cdot \log C_2/C_1$ (ボルト) 以上の電圧を保ちながら電気分解を継続すればよいということになる。

水銀法による食塩水の電気分解

工業的に食塩水を電気分解して水酸化ナトリウムを製造する際、隔膜法では陰極から水素を発生するのに、水銀法では水素を発生しないでナトリウムを遊離する。両電解法を比較すると、用いる極物質が異なるのでこの点を中心にして考えていくことにする。そこで、まず、食塩の飽和溶液から金属ナトリウムが析出するために必要な電極電位と、鉄ならびに水銀を極として用いる場合、それぞれの極板に水素を発生させるために必要な分解電圧を、電極電位による算出法で求め、この値を比較検討してみることにする。

ナトリウムの電極電位

食塩の飽和溶液は、その濃度はほぼ 6 mol/l ところで、これを強電解質とみても、すべてのイオンが有効に活動している(活動濃度を1とする)ものとみたとすると $[Na^+] = 6$ ぐらいとなる。 $C \text{ g ion/l}$ の溶液で、ナトリウムが析出するとして $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ の変化が起る電極電位を E とすると

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log C = -2.714 + 0.059 \log 6 = -2.668 \text{ (ボルト)}$$

一方、中性の水溶液すなわち $[H^+] = 10^{-7} \text{ g ion/l}$ の溶液に対する水素の電極電位は -0.41 (ボルト) である。この二つを比較すると、あきらかに水素の方が小さい。しかし、気体の電気分解は、極物質による過電圧を考える必要があるので、隔膜法に用いる鉄極と、アマルガム法による水銀極で実際に水素が発生するために必要な分解電圧を求めてみよう。

隔膜法による水素の分解電圧

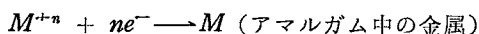
鉄の電極における水素の過電圧は 0.08 (ボルト) これに、上記の -0.41 (ボルト) を加えると $-(0.41 + 0.08) = -0.49$ (ボルト) にしかならないので、隔膜法では、陰極から水素を発生し、ナトリウムは遊離し得ない。

水銀法による水素の分解電圧

水銀の電極における水素の過電圧は、かなり大きく 0.78 (ボルト) にも達する。それに -0.41 (ボルト) を加えると、 $-(0.41 + 0.78) = -1.19$ (ボルト) となり、やはり前記ナトリウムの電極電位より小さな値となるから、この場合もナトリウムが析出しないで水素が発生するように思われる。ところが実際には、水銀を電極とすると、水素は発生しないでナトリウムは水銀に溶けこみ、アマルガムとなる。この現象は極物質である鉄と水銀との性質の相違、金属の電極電位算出のなりたちを考えることにより解決することができる。前に、金属の電極電位は、純粋な金属を電極とし、これを、その金属イオン $C \text{ g ion/l}$ の溶液に浸して求められたものである。

ところが、水銀はナトリウムをアマルガムとする性質があり、ナトリウムがアマルガムになれば、金属ナトリウムの濃度はうすくなることが考えられる。金属の電極電位を、極における $M^{+n} + ne^- \xrightleftharpoons[n]{(1)} M$ の変化として促えると $[M^{+n}]$ が大となる程、(1) の反応が進行し、電極では正の電荷が増すことになる。この考えを金属の濃度に適用すれば $[M]$ は小になる程、電極は正の電荷が増すことになる。つまり電極電位をアマルガムの状態で考え

るには、金属イオンの濃度とアマルガム中での金属濃度の両面から促えなければならない。そこである溶液の金属イオンの濃度を $C \text{ g} \cdot \text{ion/l}$ とし、この溶液で金属濃度 $[M]$ であるアマルガム電極の極反応を



とすれば、電極電位 E_M は

$$E_M = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{C}{M} \quad \dots\dots\dots (11)$$

で示される。もし水銀がこの金属を完全に飽和している時の電極電位を E_{M^0} で表わせば

$$E_{M^0} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{C}{M^0} \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。アマルガム濃度で示されるこの電極電位を求めると (11) 式と (12) 式から

$$E_M = E_{M^0} + \log \frac{M^0}{M} \quad \dots\dots\dots (13)$$

E_{M^0} は飽和の場合の電位、 M^0 は飽和の場合の金属濃度、 M は不飽和の場合の金属濃度である。食塩水の電気分解では、陰極に多量の水銀を用いる。それに少量のナトリウムが遊離した場合は (13) 式に適用してみると、 M は極めて小さいから M^0/M は極めて大きな \oplus の値となり、結局 E_M の電極電位は、水素の分解電圧に対して著しく小さな値となる。だから、水銀法の電気分解では、水素よりもナトリウムが遊離しやすいということになる。

なお、ここで陽極に起る変化にも触れておこう。非金属の電極電位 E の一般式は $E^0 - 0.059/n \cdot \log C$ であるから

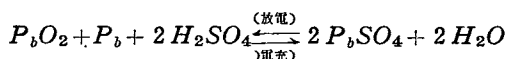
酸素の電極電位は $E = 0.401 - 0.059 \log 10^{-7} = 0.81$ (ボルト)

塩素の電極電位は $E = 1.36 - 0.059 \log 6 = 1.31$ (ボルト)

いま、黒鉛を電極にした場合を考えると、塩素はほとんど過電圧を示さないが、酸素は約 0.6 (ボルト) の過電圧を示す。それゆえ、それを補正すると、酸素の分解電圧は $(0.81 + 0.6) = 1.4$ (ボルト) となり、塩素の方が酸素よりも析出しやすいことが分る。しかし、電圧を大きくしたり、塩素イオンの濃度が減ってくると、酸素も併せて発生しやすい状態となる。水溶液の電気分解で塩素イオンが水酸イオンより析出しやすいと考えられているが、これは上の条件にあてはまる場合のことで、それゆえ、塩素イオンの放電では、取扱いに際しては塩化物の溶液がやや濃いめのモル濃度、又は電解液中の塩素イオンの濃度 $[Cl^-]$ がやや大きい値にしてあることを、定性的に補足する必要がある。

【VI】 鉛蓄電池の反応方程式と起電力

鉛蓄電池を充電、放電するとき電池内で



の反応がおこると記されているが、この変化はどのような機構で起るのか、反応方程式のなりたちについて質問を受けることが少なくない。これに対して筆者は、後に述べる鉛蓄電池の構造と、電池の定義「化学変化に伴い減少する遊離エネルギーを電気エネルギーとして取り出し得るような装置」高等学校でいう「化学変化に伴って出るエネルギーを、電気エネルギーとして取り出す装置」(千谷利三:化学, 昭35.三省堂)の二つから、これを中和と酸化、還元反応として組み合わせ、これから化学反応式をつくるとともに、その化学反応の前後におけるエネルギーを熱化学方程式と結びつけ、鉛蓄電池の起電力を定性的に算出すること

を考えている。

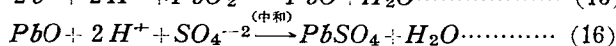
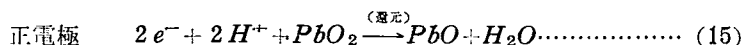
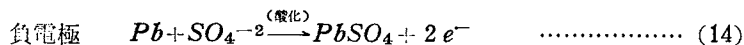
電池と酸化，還元

電池は陰極の活物質（電気エネルギーを化学エネルギーとして貯えている物質，例えば亜鉛）が $N_1 \rightarrow N_2 + ne^-$ ($Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$) で電子を遊離し，この電子が電池の外回路を通って陽極に落付く，陽極活物質は酸化剤で $P_1 + ne^- \rightarrow P_2$ ($Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ ，または $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2(H)$) で電子を捕えて安定な状態になる。すなわち陰極は電子を放出し易く（還元剤）陽極は電子を捕え（酸化剤）てより安定な状態に落ちつく（熱力学では，この時系は遊離エネルギー減少するとし，高校では，このエネルギーが外部で電氣的仕事に変えられるので，系外に着眼して，発生するエネルギーとみている）それゆえ，電池の初めの構成は， $N_1 + P_1$ （遊離エネルギー G_1 ）よりも $N_2 + P_2$ （遊離エネルギー G_2 ）の状態の方が安定であり，その遊離エネルギーの低下 $-\Delta G$ の化学エネルギーが電氣的エネルギーとして取り出されるのである。

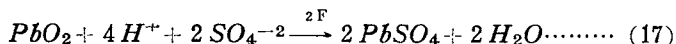
さて，酸化，還元と中和の面から鉛蓄電池の放電，充電現象を考えてみよう。

鉛蓄電池充，放電の化学反応式

鉛蓄電池の構造は $(-) Pb | H_2SO_4(aq) | Pb (+)$ で示される。回路を閉じると電池内では次式のような反応が進行すると考える。



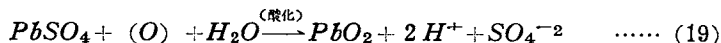
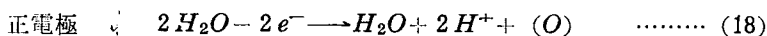
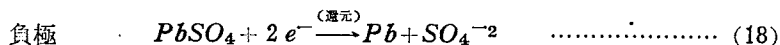
全体として，酸化，還元，中和の反応式をまとめると， $2F$ （ファラデー）でつぎのようになる。



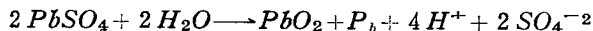
- (1) 回路を閉じるとイオン化傾向の大きい Pb (Pb の方が PbO_2 よりも金属的とみる) が酸化されて Pb^{+2} となり， SO_4^{-2} と結合して，不溶性の硫酸鉛となり，海綿状の鉛陰極に付着していく。
- (2) 負極から外部回路をへて正極に流れこんだ電子は水素イオンを放電し，正極の活物質二酸化鉛を還元して一酸化鉛とする。
- (3) (2) で生じた一酸化鉛は低級酸化物であるので，酸に対して塩基として働き中和の結果正電極も硫酸鉛におおわれる。
- (4) 放電が進行するにつれて，両極とも同一の物質硫酸鉛におおわれ起電力は低下し，硫酸が消費されるので電解液の比重は小さくなる。

鉛蓄電池充電の反応方程式

この電池に外から逆の方向の電流を通じると，



充電の酸化，還元反応は放電の逆で $2F$ （ファラデー）でつぎのようになる。



- (1) 負電極の硫酸鉛は還元され鉛となる。
- (2) 正電極では、水の電気分解により OH^- が放電して発生期の酸素ができる。
- (3) 硫酸鉛の鉛が発生期の酸素で酸化され $(\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 + (\text{O}) + \text{H}_2\text{O})$ 二酸化鉛となる。
- (4) 充電が進むにつれて、正極の硫酸鉛は二酸化鉛に、負極の硫酸鉛は鉛となり、電池の起電力は復元し、逆に硫酸を生じるので液の比重は大きくなる。

これらの反応式により (14) 式では Pb が還元剤、(15) 式では PbO_2 が酸化剤とともに減電剤としての働きも併せもち、分極作用の防止的役割を果していることを理解させることができる。

鉛蓄電池の起電力

ダニエル電池の起電力は [IV] 電極電位の計算のところで [b] 「金属とイオン間の化学ポテンシャル変化」要約すれば、金属イオン濃度との関係式から求められた。然し鉛蓄電池の正電極は不溶性の PbO_2 であるから (b) の方法によって簡単に求める訳にはいかない。そこで (a) の *Gibbs-Helmholtz* の式を利用して「反応熱とエントロピー変化から電池の起電力を求める」方法を考えていくことにする。さきに電池の定義として「化学変化に伴い減少する遊離エネルギーを電気エネルギーとして取り出し得る装置」が電池であることを述べたが、遊離エネルギーの減少を $-\Delta G$ とし、これが外部回路に電氣的仕事として取り出されるとしよう。電氣的仕事は、起電力と電気量の積で与えられ、電池内で n 当量の物質が反応するとすれば、その時移動する電気量は nF (ファラデー) である。従って電池の起電力を E とすれば、得られる電氣的仕事は nFE であって、これが遊離エネルギー減少に等しいのであるから、次の等式がなりたつ。

$$nFE = -\Delta G \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$F = 96500 (\text{クーロン}) = 23074 \text{ cal/ (ボルト)}$$

であるから

$$E (\text{ボルト}) = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G (\text{cal})}{n \times 23074 (\text{cal/ボルト})} \quad \dots (16)$$

(16) 式を用いて系の前後における遊離エネルギーの減少値から直接電池の起電力を求めることができる。

熱力学によると、遊離エネルギー G は

$$G = H - TS \quad \dots\dots\dots (17)$$

で定義される。但し H は熱含量、 S はエントロピーである。

恒温、恒圧可逆変化に於ける *Gibbs* の遊離エネルギーの減少を $-\Delta G$ とすると

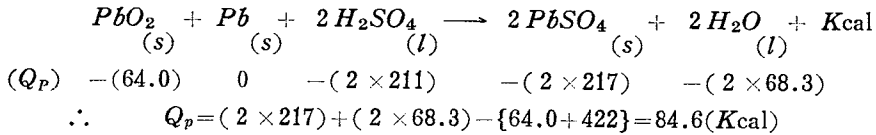
$$-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S \quad \dots\dots\dots (18)$$

$-\Delta H$ は熱含量の減少で恒圧反応熱に等しい。また $T\Delta S$ は系が可逆的に吸収する熱量である。 $-\Delta H = Q_p$ (恒圧反応熱で発熱を正とする)

(15) 式と (18) 式から次の式を得る

$$E (\text{ボルト}) = \frac{Q_p (\text{cal}) + T\Delta S}{n \times 23074} \quad \dots\dots\dots (19)$$

この式は $-\Delta G$ の値が直接知られていないが、 Q_p 、 ΔS を用いて E を算出するのに便利な式である。しかし、通常 $T\Delta S$ の項の値は Q_p 程大きくないので Q_p のみから近似値が得られる。殊に凝相系の反応においては、このことがよくあてはまり、 E は近似的に $E = Q_p/n \cdot 23074$ (ボルト) で表わされる。恒圧反応熱を使って鉛蓄電池の起電力 E' を近似的に求めてみよう。



$$E' = \frac{Q_p}{n \times 23074} = \frac{84600}{2 \times 23074} = 1.83 \text{ (ボルト)}$$

となり、鉛蓄電池の起電力としてはかなり低い電圧となるが、それでも定性的にはやや満足すべき数値となり、高等学校でいう、化学変化に伴って出るエネルギーを電気エネルギーとして取り出す概念が、化学エネルギー——熱エネルギー——電気エネルギーの関連において数的に把握できることになる。

さきに、遊離エネルギー $G=H-TS$ で表わされることを述べたが、 $H=U+PV$ (U は系の内部エネルギー、 P は圧力、 V は体積) であるから、

$$\therefore \Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

熱力学の第一法則によると $\Delta U + P\Delta V = \Delta Q = T\Delta S$ であるから (可逆変化の場合)

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$$

定圧変化ならば $\Delta P = 0$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{または} \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad \dots\dots (20)$$

となる。(20) 式を (18) 式に入れれば

$$-\Delta G = -\Delta H + T \cdot \frac{\partial(-\Delta G)}{\partial T} \quad \dots\dots (21)$$

上式が有名な Gibbs-Helmholtz の式であり、(15) 式の $nFE = -\Delta G$ と (18) 式の $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$ を組み合わせると

$$nFE = -\Delta H + T\Delta S \quad \dots\dots (22)$$

これは

電気的仕事 = 恒圧反応熱 + 電池が可逆的に吸収する熱量
 ということの意味している。

(21) の Gibbs-Helmholtz の式に (15) 式を代入すれば

$$nFE = -\Delta H + T \frac{\partial(nFE)}{\partial T} \quad \dots\dots (23)$$

$$\text{または} \quad E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{\partial E}{\partial T} \quad \dots\dots (24)$$

となり、恒圧反応熱 Q_p と起電力の温度係数 $\partial E / \partial T$ が分れば、これにより E が求められる。

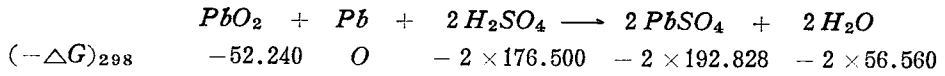
(22) 式を見ると電池が熱を吸収する場合は恒圧反応熱以外に、その熱をも電気的仕事に利用し得ることが分る。また電池が発熱する場合は電気的仕事に利用し得るエネルギーは損失して、反応熱よりも発熱量に応じただけ減ることになる。電池が吸熱するか発熱するかは反応成分のエントロピーから計算した ΔS の正負でも分るし、又起電力の温度係数の正負でも分る。もし、ある電池の起電力の温度係数が極めて小さい場合は

$$E = -\frac{\Delta H}{nF}$$

とおき、反応熱から近似的な起電力が算出されるが、起電力とその温度係数を実測して $-\Delta G$ を算出する場合の方が多い。

最後に、鉛蓄電池の起電力 E を $-\Delta G$ を使って算出する一例を示してみよう。

硫酸の濃度が 3 mol/l の鉛蓄電池の放電の化学変化は



上の数値は25°Cにおける元素の遊離エネルギーを基点として各化合物の遊離エネルギーを求めたものである。

$$\therefore -\Delta G_{298} = (2 \times 192.828) + (2 \times 56.560) - (52.240 + 2 \times 176.500) = 93.536 \text{ Kcal}$$

$$E_{298} = \frac{-\Delta G_{298}}{2F} = 2.0269 \text{ (ボルト)}$$

上の式は、鉛蓄電池とは直接関係のない独立した熱力学的な数値から導いた電池の起電力 E の計算値であるが、実測による起電力測定値とよく一致しており、電池の示す電圧、つまり起電力が遊離エネルギーから算出されることを示す具体例の一つである。

