

酸化還元反応と電気化学 11 鉛蓄電池

自動車に搭載している電池（バッテリー）は鉛蓄電池です。

このバッテリーが弱ってきたら、つまり起電力が低下してきたら、バッテリー液を補充または充電することで復活します。

今回は充電可能な電池について学習します。

鉛蓄電池

ボルタ電池や乾電池などは使い続けると起電力が低下し、もとの状態に戻せません。

このような電池を一次電池といいます。

一方、外部電源を電池に接続し放電と逆向きの電流を流せば、電池の放電とは逆向きの反応を起こり、電池をもとの状態に戻せる電池があります。

つまり、充電することで繰り返し使用できる電池です。

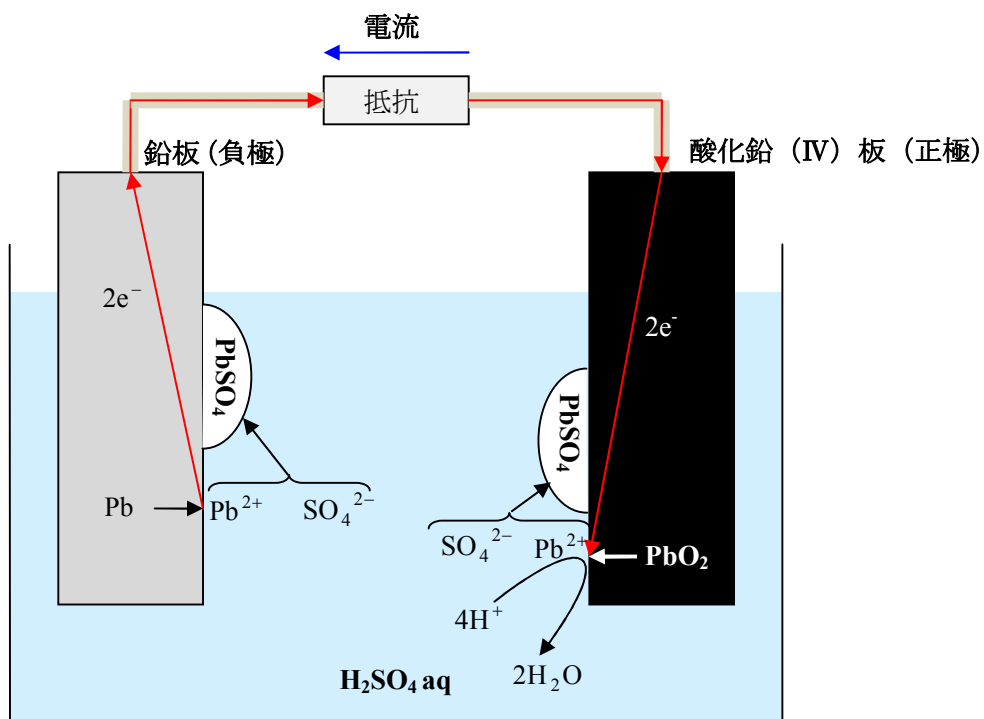
このような電池を二次電池といいます。

二次電池の代表例に鉛蓄電池があります。

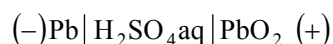
鉛蓄電池の構造は、

鉛板と酸化鉛(IV)板を極板に用い、それらを希硫酸（電解液）に浸したものです。

鉛蓄電池の放電



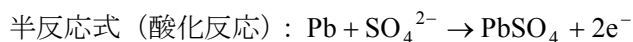
電池の構成



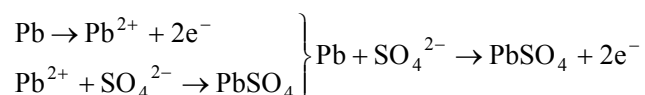
起電力：約 2.0～2.1V

負極（鉛板）

変化：PbSO₄が析出

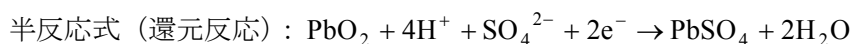


半反応式のつくり方

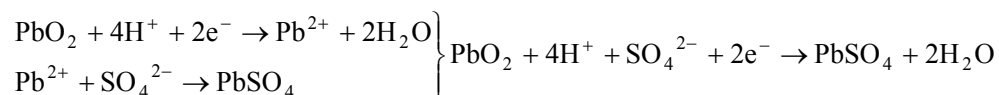


正極（酸化鉛（IV）板）

変化：PbSO₄が析出



半反応式のつくり方



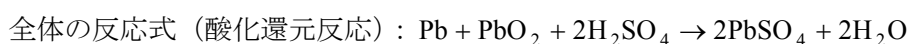
補足：PbO₂は減極剤を兼ねている。

正極を銅板にすると，反応：2H⁺ + 2e⁻ → H₂ により水素が発生するので，電池の分極が起こります。

全体の反応

変化その1：両極の質量の増加

変化その2：希硫酸濃度の減少



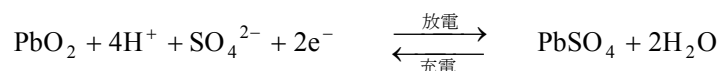
鉛蓄電池を放電すると，両極に PbSO₄（白色）が付着し，極板の質量が増加します。

また，H₂SO₄が H₂O に変化するため，希硫酸の濃度・密度は小さくなります。

充電時の反応

放電の逆反応が起こります。

つまり，外部電源の正極を酸化鉛（II）板に，負極を鉛板に接続することで，酸化鉛（II）板では酸化反応を，鉛板では還元反応を起こします。



充電をすると，逆反応が起こるので，極板や希硫酸はもとの状態に近づきます。

確認問題 1：知識問題

次の記述の正誤を判断せよ。

1. 鉛蓄電池の放電時，負極では還元反応が起こる。
2. 鉛蓄電池の正極物質である酸化鉛（IV）は減極剤を兼ねている。
3. 鉛蓄電池は充電可能な一次電池である。
4. 鉛蓄電池を放電すると，両極とも質量は増加する。
5. 鉛蓄電池を充電すると，希硫酸の密度は小さくなる。

確認問題 2：計算問題

鉛蓄電池を放電して，電子 1mol が移動すると，次の 1～3 の質量の変化はいくらか。

（原子量：H=1.0，O=16，S=32，Pb=207）

1. 負極（鉛板）
2. 正極（酸化鉛（IV）板）
3. 電解液（希硫酸）

解答と解説

確認問題 1

1. ×
電池の負極の反応は酸化反応です。
2. ○
水素の発生を防いでいます。
3. ×
充電可能な電池は二次電池です。
4. ○
両極とも硫酸鉛(Ⅱ)が析出して、極板の質量は増加します。
5. ×
充電すると、硫酸が生成する反応が起こります。

確認問題 2

分子量・式量は、Pb=207, PbO₂=239, H₂SO₄=98, PbSO₄=303, H₂O=18

1.

半反応式 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ の係数の比から、
電子が 1mol 移動すると、

Pb が $\frac{1}{2}$ mol すなわち $\frac{207}{2}$ g 減少し、PbSO₄ が $\frac{1}{2}$ mol すなわち $\frac{303}{2}$ g 増加します。

よって、質量変化は $\frac{303}{2} - \frac{207}{2} = 48 \text{ g} \therefore 48 \text{ g 増加} \dots \text{(答)}$

2.

半反応式 $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ の係数の比から、
電子が 1mol 移動すると、

PbO₂ が $\frac{1}{2}$ mol すなわち $\frac{239}{2}$ g 減少し、PbSO₄ が $\frac{1}{2}$ mol すなわち $\frac{303}{2}$ g 増加します。

よって、質量変化は $\frac{303}{2} - \frac{239}{2} = 32 \text{ g} \therefore 32 \text{ g 増加} \dots \text{(答)}$

3.

全体の反応 $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (移動する電子 2e^-) の係数の比から、
電子が 1mol 移動すると、

H₂SO₄ が 1mol すなわち 98g 減少し、H₂O が 1mol すなわち 18g 増加します。

よって、質量変化は $18 - 98 = -80 \text{ g} \therefore 80 \text{ g 減少} \dots \text{(答)}$

納得したなら、次の式を利用して解けばよいでしょう。



ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>
バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、
内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>