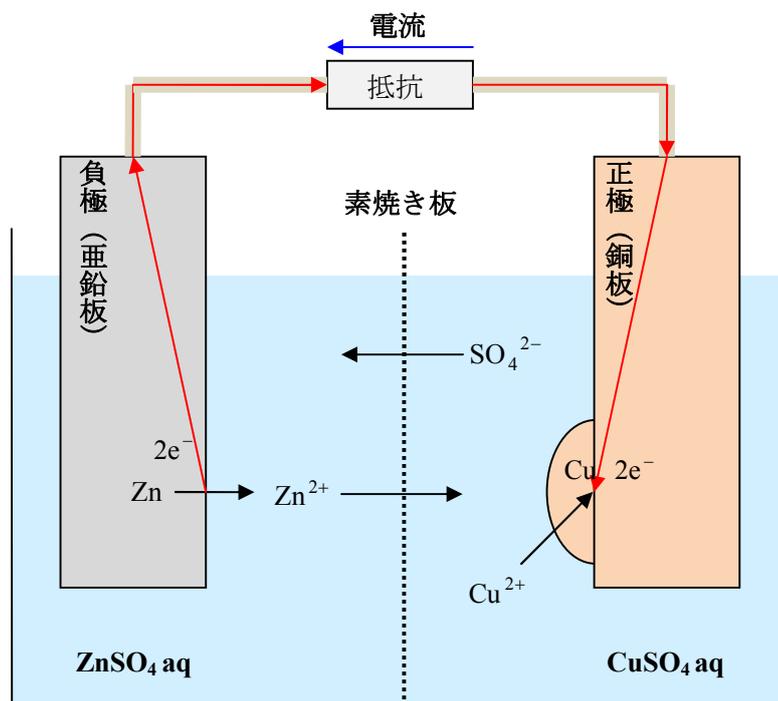


酸化還元反応と電気化学 10 ダニエル電池・乾電池

A. ダニエル電池

1836年、イギリスの化学・物理学者ダニエルはボルタ電池の分極を改善したダニエル電池を考案しました。ダニエル電池の極板は、ボルタ電池と同じで、亜鉛板と銅板ですが、電解液が亜鉛板（負極）側は硫酸亜鉛水溶液、銅板（正極）側は硫酸銅（II）水溶液で、さらに、両電解液を素焼き板で仕切ることにより、両電解液の混合を防ぐとともに特定のイオンが電解液間を移動し、溶液中を電流が流れるような構造になっています。

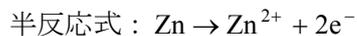


電池の構成



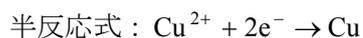
負極（亜鉛板）

変化：亜鉛板が溶ける

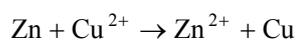


正極（銅板）

変化：銅が析出する



全体の反応



起電力

約 1.1V

補足 1：電解液濃度とダニエル電池の起電力の低下

ダニエル電池を放電すると、正極（銅板）では、水溶液中の銅(II)イオンが電子を受け取り単体の銅となって、その表面に付着します。したがって、ボルタ電池に見られる電池の分極（極板に生じた水素が原因の起電力の低下）は起こりません。

しかし、負極側では溶液の亜鉛イオン濃度の増加に伴って $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が、正極側では溶液の銅(II)イオン濃度の減少に伴って $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の反応が起こりにくくなっていくので、徐々に起電力が低下していきます。

したがって、事前に硫酸亜鉛水溶液の濃度を低く、硫酸銅(II)水溶液の濃度を高くしておくのがよいですネ。

補足 2：イオンの移動の速さの差とダニエル電池の起電力の低下

負極溶液中では、亜鉛板が溶けることにより溶液中の陽イオンが過剰に、正極溶液中では銅(II)イオンが単体の銅となって析出することにより陰イオンが過剰になります。つまり、負極溶液は正の、正極溶液は負の電荷を帯びることになります。すると、それぞれの溶液がもとの電気的中性状態（電荷が±0の状態）に戻るべく、正極溶液から負極溶液へは SO_4^{2-} が、負極溶液から正極溶液へは Zn^{2+} が移動します。すなわち溶液に電流が生じます。

移動の速さは、イオンの移動の仕方・イオンの電荷・移動するイオンの大きさなどの影響を受けますから、イオンによって異なります。

たとえば、 H^+ や OH^- は、水分子にバトンリレーされて移動するので、移動速度は非常に大きいです。他のイオンは水の中を泳ぐように移動しますから、その速さは、電荷大きさ（大きいほど移動する力が大きい）と移動サイズの大きさ（大きいほど移動抵抗が大きい）などの影響を受けます。

Zn^{2+} と SO_4^{2-} では、イオンの移動の速さは $\text{Zn}^{2+} < \text{SO}_4^{2-}$ です。

すると、正極溶液に移動した SO_4^{2-} の数 > 負極溶液に移動した Zn^{2+} 数となり、それにより移動速度の大きさは Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} とともに小さくなっていきます。その結果、電池を流れる電流が小さくなり、電池の起電力が低下していきます。

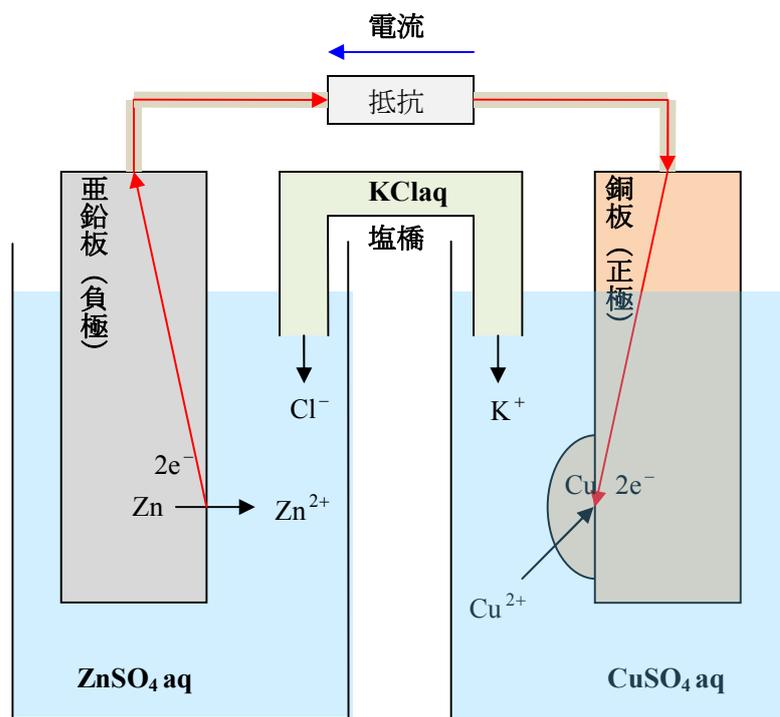
したがって、この問題を解決するには、

「移動の速さがほぼ等しいイオンを移動させればよい」ということになります。

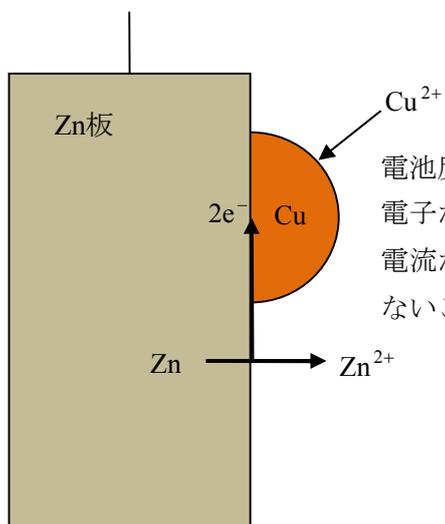
塩橋と呼ばれるものがそれで、U字型のガラス管に KCl などを電解質として含む寒天またはゼラチンのゲルを充填したものです。

素焼き板の代わりに、これで正極側と負極側を電氣的に接続すれば、

移動速度の大きさがほぼ等しい K^+ と Cl^- が移動することになるので問題が解決します。



補足 3 : 素焼き板がなかったら

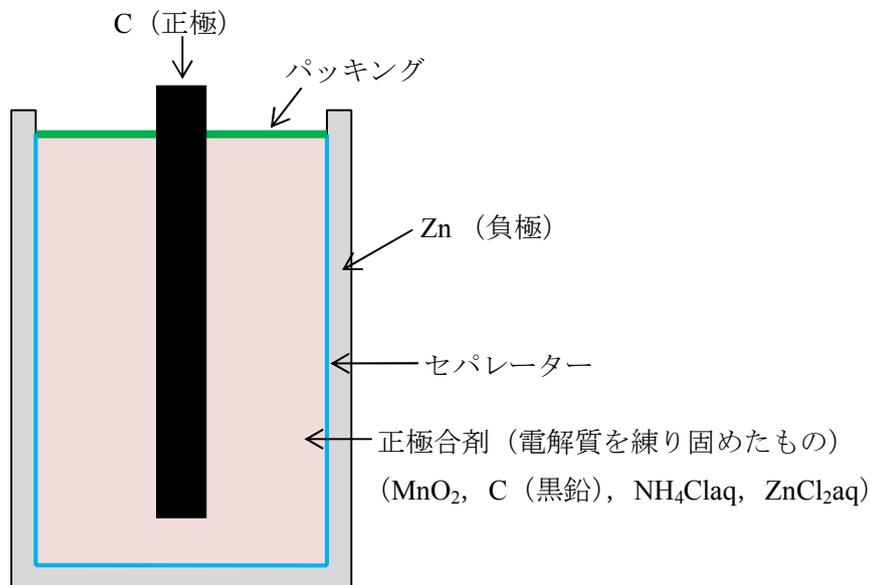


電池反応 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ が亜鉛板上で起こるため、電子が正極へ移動できません。つまり、電池外部の回路を電流が流れません。電気エネルギーを取り出すことができないこのような電池を局部電池といいます。

B. マンガン乾電池 (ルクレランシェ電池)

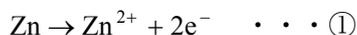
電池の電解液をゼンプンなどで練り固めた携帯型実用電池を乾電池といいます。

下にマンガン乾電池の構造を図示しました。

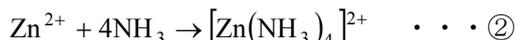


負極物質 Zn の反応

亜鉛筒が負極となり、Zn が溶けて (酸化されて) Zn²⁺ になります。



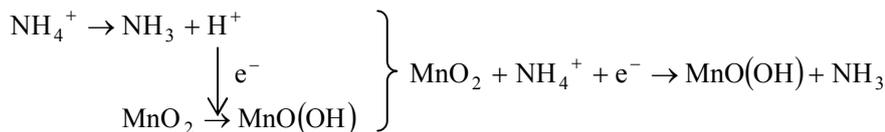
Zn²⁺ はセパレーターを通過し、正極で生じた NH₃ と反応して錯イオンになります。錯イオンは非常に安定なので、逆向きの反応はほとんど起こりません。



Zn²⁺ がほとんど生成しないので、負極の反応 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ が安定に進行します。

正極物質の反応

正極では減極剤を兼ねる MnO₂ が還元されますが、その際、NH₄⁺ から NH₃ が生じます。



正極の反応はよくわかっていないので、覚える必要はないでしょう。

補足

MnO₂ がいないと、H⁺ が還元され H₂ が生じるため、電池の分極が起こってしまいます。



確認問題

次の記述の正誤を判断せよ。

1. ダニエル電池はボルタ電池と同じ金属を極板としている。
2. ダニエル電池を放電すると、両極の質量はともに減少する。
3. ダニエル電池の負極側の電解液の濃度は小さいほうがよい。
4. ダニエル電池を放電しても電解液中のイオンの総物質量は変化しない。
5. マンガン乾電池の正極物質である酸化マンガン (IV) は減極剤を兼ねている。

解答と解説

1. ○

ともに負極が亜鉛板，正極が銅板です。

2. ×

負極の質量は，亜鉛が電解液中に溶出するため，減少しますが，
正極の質量は，その表面に銅が析出するため，増加します。

3. ○

負極側電解液（硫酸亜鉛水溶液）中の亜鉛イオン濃度が増加していくので，
負極側電解液の濃度は小さいほうがよい。

4. ○

全体の反応式は $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ なので，
反応する銅イオンの物質量と生成する亜鉛イオンの物質量は同じです。

5. ○

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/>