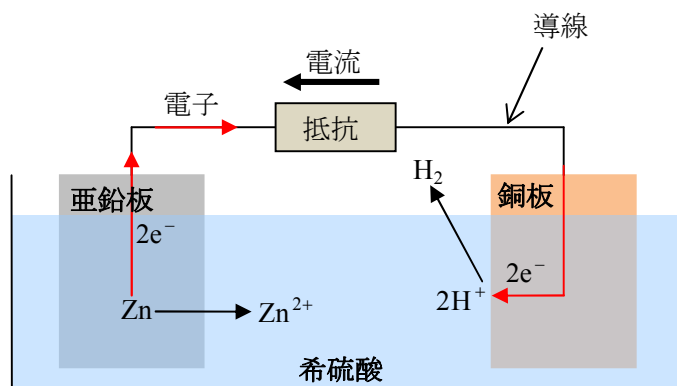


ボルタ電池とダニエル電池

A. ボルタ電池と電池の分極

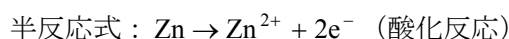
1799年イタリアの物理学者ボルタが考案した電池で、亜鉛板と銅板を希硫酸に浸した構造になっている。



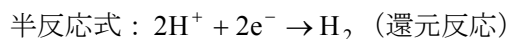
電池の構成



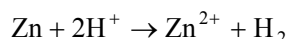
負極（亜鉛板）



正極（銅板）



全体の反応



起電力

約 1.1 ボルト

電池の分極

ボルタ電池を放電すると、正極で発生した水素が銅板を覆う。

すると、正極で

- ・水素が、絶縁体として、正極での反応を妨げる。
- ・イオン化傾向が $\text{H}_2 > \text{Cu}$ であるため、逆反応 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 起こる。

という現象が起こり、

電池の起電力が 0.4 ~ 0.5V に低下してその機能を果たさなくなる。

このように、起電力が低下して電流が流れにくくなる現象を電池の分極という。

この電池の分極を防ぐためには、銅板に付着した水素を酸化して水に変えればよく、このとき加えられる酸化剤のことを減極剤という。

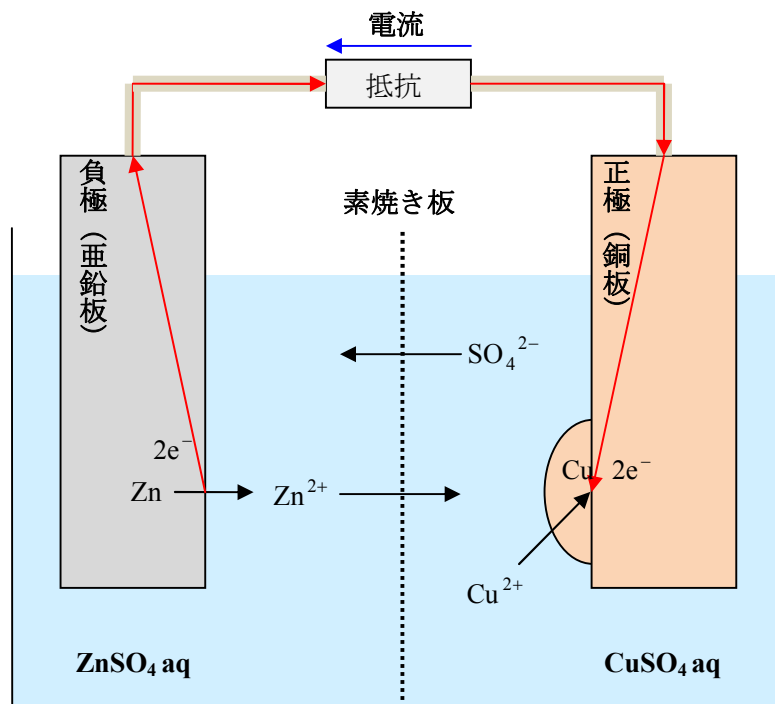
ボルタ電池では減極剤として、過酸化水素や二クロム酸カリウムなどの酸化剤を用いる。

マンガン乾電池の MnO_2 や鉛蓄電池の PbO_2 は、減極剤を兼ねる正極活物質である。

正極活物質：正極で反応する物質

B. ダニエル電池と塩橋

1836年イギリスの化学・物理学者ダニエルが考案した、ボルタ電池の分極を改善した電池極板はボルタ電池と同じ亜鉛板と銅板だが、
 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り、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することで溶液中に電流が流れるような仕組みになっている。

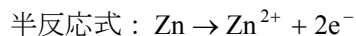


電池の構成



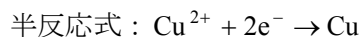
負極（亜鉛板）

変化：亜鉛板が溶ける

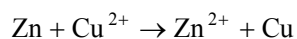


正極（銅板）

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、正極では、水溶液中の銅（II）イオンが電子を受け取り、単体の銅が生成し、正極表面に付着する。

したがって、ボルタ電池に見られる電池の分極、すなわち極板に生じた水素が原因の起電力の低下は起こらない。

しかし、負極側では溶液の亜鉛イオン濃度が増加していくにしたがって、正極側では溶液の銅（II）イオン濃度が減少していくにしたがって、

それぞれ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の反応が進みにくくなっていく。

このため、徐々に起電力が低下していく。

これによる起電力の低下をできるだけ抑えるためには、

硫酸亜鉛水溶液の濃度は低く、硫酸銅（II）水溶液の濃度は高く調整しておくとうい。

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 Zn が Zn^{2+} となって溶けるので溶液中の陽イオンが過剰に、正極溶液中では Cu^{2+} が単体の Cu となって析出するので陰イオンが過剰になる。

このため、負極溶液は正の電荷を、正極溶液は負の電荷を帯びることになる。

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+} が移動する。

このとき溶液に電流が発生する。

イオンの移動の速さは、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るので、イオンによって異なる。

たとえば、 H^+ や OH^- は、水分子間で受け渡されるようにして、つまりバトンリレーかのように移動するので、その移動速度は非常に大きい。

他のイオンは水の中を泳ぐように移動するので、

その速さは、電荷大きさ（移動の原動力となる）と移動サイズの大きさ（移動の抵抗力となる）などの影響を受ける。

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

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-} ともに小さくなっていくため、

つまり、電池（電解液）を流れる電流が小さくなっていくため、

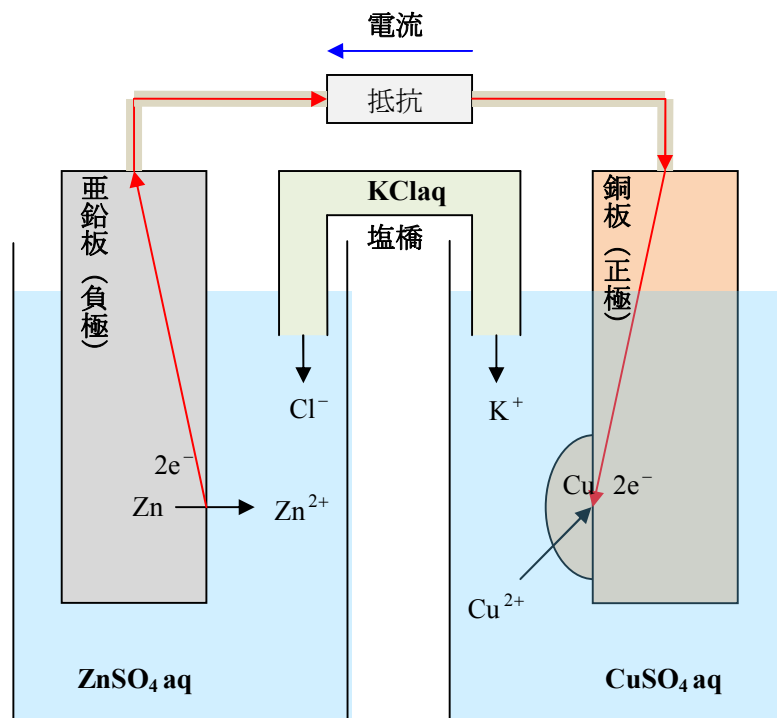
電池の起電力が低下していく。

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、

これには、**塩橋**と呼ばれる、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が用いられる。

K^+ と Cl^- の移動の速さはほぼ等しいので、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、移動の速さが原因の起電力の低下が抑えられるのである。



補足 3 : 素焼き板がなかったら

電池反応 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ が亜鉛板上で起こるため、電子が正極へ移動できない。
つまり、電池外部の回路を電流が流れない。

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う。

