

25. ダニエル電池におけるネルンスト式の検証

浜松日体高等学校 科学研究部
2年 村松 拓実, 2年 加藤 寛明

1 動機・目的

昨年度から電池の起電力について調べてきた。数種類の金属板を使って電圧の測定を行った結果、銅板と亜鉛板の組み合わせにおけるダニエル電池のみ理論値に達した。そこで、今回は銅と亜鉛の組み合わせのダニエル電池に着目して溶液の濃度の変化における単極電位の変化の関係を式にした「ネルンスト式」について、電池の起電力の値からその妥当性を検討することにした。

2 ネルンスト式および電池の起電力について

ネルンスト式：

E_0 ：標準酸化還元電位 R ：気体定数 T ：絶対温度 F ：ファラデー定数

n ：イオンが電極で授受する電子数 $\ln$ ：自然対数 $[Ox]$ ：酸化型のイオン濃度

$[Red]$ ：還元型のイオン濃度（固体は1とする。）

電池の起電力 U_{emf} ($emf = \text{electromotive force}$, 起電力) は、各半電池における電極電位 $E_{cathode}$, E_{anode} (cathode = 正極, anode = 負極) の差で求めることができる。ダニエル電池の起電力は、ネルンスト式によれば、温度と水溶液の濃度（ここでは酸化型イオン濃度 = 金属イオン濃度）により変化することがわかる。還元型のイオン濃度は金属板であり、金属板は固体のため、定義によって1と決められている。本実験で注目したのは酸化型のイオン濃度の変化である。

3 実験装置について

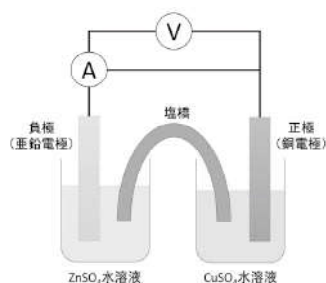


図1のような装置を用いて、端子間電圧の測定を行った。塩

化カリウムを25 g 溶かした溶液 100 mL に寒天を溶かし塩橋とした。電極に用いる金属板は、酸化被膜を取り除くため、紙やすりで削り、硫酸に浸した後、洗浄したものを用いた。

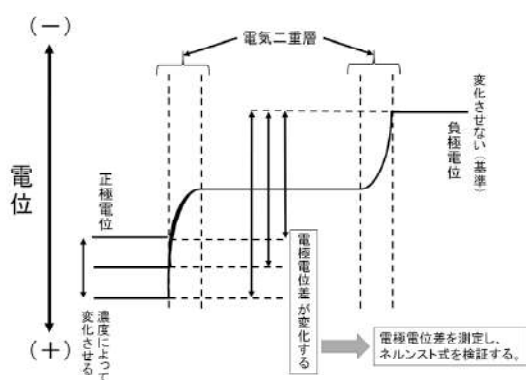
K 型熱伝対を用いて、水溶液の温度を測定した後、端子間電圧および電流を測定した。電圧測定には、デジタルテスター（Linkman™ LDM-81B, 入力抵抗 8.85 MΩ）を使用し、電流測定には、デジタルテスター（MASTECH® MS8221C, 測定下限値 0.1μA）を使用した。

ネルンスト式の検証実験を行うにあたり、①電極板と水溶液の接触面積、②水溶液の体積について、計測、調製のたびに測定値への影響が大きいと予想した。また、装置回路を流れる電流の大きさを測り、③端子間電圧を電池の起電力とみなす事ができるかを検討する必要があった。これら3点を検討するために予備実験を実施した。水溶液に接触する金属板の面積と水溶液の体積を変化させても、ほぼ一定の電圧を示した。実験のたびに変わることが予想される、これら2項目については、測定に影響を与えないことがわかった。したがって、ネルンスト式の検証実験において、接触面積と水溶液の体積について、条件は整えるものの、細部にはこだわらずに実験を進めることとする。また、すべての組み合わせにおいて電流は1μA未満でごくわずかであった。したがって、測定時の電圧降下への影響はほぼないと考えることができ、端子間電圧は起電力に相当すると考えることができる。

4 ネルンスト式の検証実験

(1) 検証方法

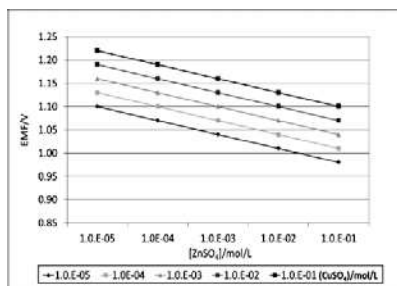
ダニエル電池は電子の授受によって電池が成立していることから、イオンが影響していると考え、水溶液の濃度に着目した。水溶液の濃度変化における電極電位の変化を調べるためにネルンスト式を用いた。K 型熱電対で測定した温度をネルンスト式に入力し、理論値を求め実験値と比較し、実験値が理論値の近似値をとっていることと、濃度 10^{-1}mol/L 変化するごとに各電圧値が一定であることを確かめネルンスト式の妥当性を確かめることとした。



酸化型イオン濃度 $[Ox]$ （金属イオン濃度にあ

たる）を 10 倍変化させたときの電極電位差 ΔE は、ネルンスト式から算出すると、以下のようになる。

今回実験した酸化型イオン濃度は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ から $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の 5 種類であり、全 25 通りの理論値を以下に示した。



		$\text{ZnSO}_4 (\text{mol/L})$				
		1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}
$\text{CuSO}_4 (\text{mol/L})$	1.0×10^{-5}	1.100	1.070	1.040	1.010	0.980
	1.0×10^{-4}	1.130	1.100	1.070	1.040	1.010
	1.0×10^{-3}	1.160	1.130	1.100	1.070	1.040
	1.0×10^{-2}	1.190	1.160	1.130	1.100	1.070
	1.0×10^{-1}	1.220	1.190	1.160	1.130	1.100

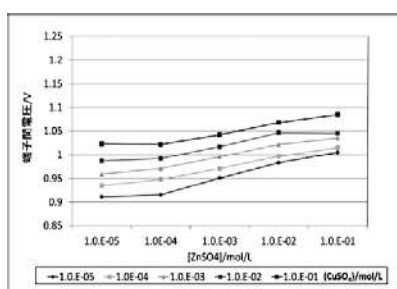
(2) 検証実験 1 水溶液の濃度変化と端子間電圧の関係

ア 実験方法

$1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ から $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ まで 10 分の 1 ずつ濃度を変えた硫酸銅水溶液と硫酸亜鉛水溶液を 18 mL ずつ用意した。全 25 通りの端子間電圧測定を 7 回行い、平均値をとった。

イ 結果・考察

測定結果（平均値）を示した。



		ZnSO ₄ (mol/L)				
		1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹
CuSO ₄ (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵	0.911	0.915	0.951	0.983	1.005
	1.0×10 ⁻⁴	0.935	0.948	0.971	0.997	1.015
	1.0×10 ⁻³	0.959	0.971	0.996	1.022	1.035
	1.0×10 ⁻²	0.987	0.992	1.017	1.046	1.045
	1.0×10 ⁻¹	1.023	1.022	1.042	1.068	1.085

電解液の濃度による影響を調べるために、それぞれの水溶液濃度を一定とした場合の電極電位差 ΔE を示した。

		ZnSO ₄ (mol/L)				
		1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹
CuSO ₄ (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵	0.911	0.915	0.951	0.983	1.005
			-0.024	-0.033	-0.020	-0.014
	1.0×10 ⁻⁴	0.935	0.948	0.971	0.997	1.015
			-0.024	-0.023	-0.025	-0.025
	1.0×10 ⁻³	0.959	0.971	0.996	1.022	1.035
			-0.028	-0.021	-0.024	-0.010
	1.0×10 ⁻²	0.987	0.992	1.017	1.046	1.045
			-0.036	-0.030	-0.025	-0.022
	1.0×10 ⁻¹	1.023	1.022	1.042	1.068	1.085

		ZnSO ₄ (mol/L)				
		1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹
CuSO ₄ (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵	0.911	0.915	0.951	0.983	1.005
			-0.004	-0.036	-0.032	-0.022
	1.0×10 ⁻⁴	0.935	0.948	0.971	0.997	1.015
			-0.013	-0.023	-0.026	-0.018
	1.0×10 ⁻³	0.959	0.971	0.996	1.022	1.035
			-0.012	-0.025	-0.026	-0.013
	1.0×10 ⁻²	0.987	0.992	1.017	1.046	1.045
			-0.005	-0.025	-0.029	0.001
	1.0×10 ⁻¹	1.023	1.022	1.042	1.068	1.085
			0.001	-0.020	-0.026	-0.017

ウ まとめ

この実験で端子間電圧が起電力に達しなかったのは、実験に用いた水溶液が低濃度であるため、水溶液中でイオンの移動が起こりにくく濃度低下とともに内部抵抗が増加したと考えられる。ネルンスト式より導いた電極電位差 $\Delta E = 0.0295 \text{ V}$ と近似値をとるものは少なかった。平均値を比較すると、硫酸亜鉛水溶液の濃度を一定としたときにおいて値が小さかったことから、負極側の亜鉛がダニエル電池に影響を与えているのではないかと考えた。

エ 検証実験 1 からの仮説

水溶液中でイオンが移動できれば、電気の流れを確保でき、電圧は理論値に近づき、電

極電位差の変化量は 0.0295 V に近づくと考え、検証実験 2 を行った。

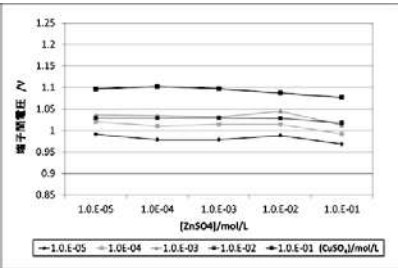
(3) 検証実験 2 硫酸マグネシウム七水和物の添加による端子間電圧への影響の検証

ア 実験方法

実験 1 の後、すべての組み合わせにおける溶液のイオン濃度を $1.0\times 10^{-1}\text{ mol/L}$ にそろえるため、銅、亜鉛よりイオン化傾向が高く、電圧をかけても変化が起こりにくい硫酸マグネシウム七水和物を加えた後、電圧の測定を行った。硫酸マグネシウム七水和物は $1.0\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ の水溶液に 0.40 g , $1.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ から $1.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ の水溶液には 0.44 g それぞれ加えた。(結晶水はごくわずかであり、有効数字以下のため無視した。) 実験は 3 回行い、平均値をとった。

イ 結果・考察

測定結果 (平均値) を示した。



		ZnSO ₄ (mol/L)				
		1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹
CuSO ₄ (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵	0.991	0.978	0.978	0.988	0.968
	1.0×10 ⁻⁴	1.020	1.010	1.014	1.014	0.992
	1.0×10 ⁻³	1.036	1.034	1.031	1.045	1.012
	1.0×10 ⁻²	1.029	1.029	1.029	1.028	1.017
	1.0×10 ⁻¹	1.096	1.102	1.097	1.087	1.077

検証実験 1 と同様に、電極電位差を算出し、表にまとめた。

		ZnSO ₄ (mol/L)					
		1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹	
CuSO ₄ (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵	0.991	0.975	0.978	0.988	0.968	
		-0.029	-0.035	-0.036	-0.026	-0.024	
	1.0×10 ⁻⁴	1.020	1.010	1.014	1.014	0.992	
		-0.016	-0.024	-0.017	-0.031	-0.020	
	1.0×10 ⁻³	1.036	1.034	1.031	1.045	1.012	
CuSO ₄ (mol/L)		0.007	0.005	0.002	0.017	-0.005	
	1.0×10 ⁻²	1.029	1.029	1.029	1.028	1.017	
		-0.067	-0.073	-0.068	-0.059	-0.060	
	1.0×10 ⁻¹	1.096	1.102	1.097	1.087	1.077	

		ZnSO ₄ (mol/L)					
		1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹	
CuSO ₄ (mol/L)	1.0×10 ⁻⁵	0.991	0.975	0.978	0.988	0.968	
		0.016	-0.003	-0.010	0.020		
	1.0×10 ⁻⁴	1.020	1.010	1.014	1.014	0.992	
		0.010	-0.004	0.000	0.022		
	1.0×10 ⁻³	1.036	1.034	1.031	1.045	1.012	
CuSO ₄ (mol/L)		0.002	0.003	-0.014	0.033		
	1.0×10 ⁻²	1.029	1.029	1.029	1.028	1.017	
		0.000	0.000	0.001	0.011		
	1.0×10 ⁻¹	1.096	1.102	1.097	1.087	1.077	
		-0.006	0.005	0.010	0.010		

ウ まとめ

検証実験 2 の結果より、溶液中のイオン濃度を高くすることで、端子間電圧は理論値に近づいた。このような結果になったのは、水溶液中のイオン濃度を高めることによって、荷電粒子の移動を積極的に起こし、内部抵抗の減少につながったと考えることができる。したがって、検証実験 1 の結果から立てた、イオン濃度と内部抵抗の関係に関する仮説を実証することができた。電極電位差の平均値では、硫酸銅水溶液の濃度を変化させた場合、ネルンスト式から算出した電極電位差 ΔE に近づいた。しかし、硫酸亜鉛水溶液の濃度を変化させた場合、理論値との差が増加してしまった。したがって、硫酸マグネシウム添加は、負極反応に負の影響があることがわかった。

5 結論

ダニエル電池において起電力は濃度の低い溶液を用いる場合、イオン総数が少ないために水溶液内の荷電粒子の移動が起こりにくく、それが内部抵抗として作用することが分かった。負極反応が、ダニエル電池の起電力に大きな影響を与えていることがわかった。したがって、この検証実験において、負極を基準電極とすることは適当ではない。反応に無関係な電解質の添加により、電極電位差 ΔE に影響を及ぼすことがわかったが、その原因を明らかとするには至っていない。現段階ではネルンスト式の妥当は確認するに至っていないが、ダニエル電池における起電力は次式で考えることができる。 IR 項は微小であるため、無視することができる。 ϕ 項に関する補正方法を検討することが必要である。

6 今後の課題

起電力に達するために以下の方法が考えられる。イオンをさらに加えるために硫酸マグネシウム七水和物をさらに加える。また、イオンの循環効率を高めるために電解液を強く攪拌し、強制的に拡散を起こす。ほかの金属板の組み合わせにおいて同様の結果が得られるか検証したい。塩橋や水溶液の内部抵抗を考慮して実験を行う。

7 謝辞

本研究は、公益財団法人山崎自然科学教育振興会より助成を受けて実施しています。平成 25 年 11 月 3 日（日）に行われた第 22 回東海地区高等学校化学研究発表交流会（日本化学会東海支部 化学教育審議会 主催）にて、愛知教育大学 長昌史先生、名古屋工業大学 青木純先生、多くの参加者からご助言をいただきました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

8 参考文献

（１）化学分析 氏原祐輔 著 昭晃堂，（２）アトキンス 物理化学上（第４版）P.W.ATKINS 著，氏原秀昭・中村亘男 訳 東京化学同人，（３）アトキンス 物理化学下（第６版） P.W.ATKINS 著，氏原秀昭・中村亘男 訳 東京化学同人，（４）化学者のための基礎講座 11 電子移動の化学—電気化学入門 渡辺正・中林誠一郎 著 朝倉書店，（５）エッセンシャル電気化学 玉虫伶太・高橋勝緒 著 東京化学同人，（６）化学サポートシリーズ 原理からとらえる 電気化学 石原顕光・大田健一郎 著 裳華房，（７）電池がわかる 電気化学入門 渡辺正・片山靖 著 オーム社，（８）電気化学測定マニュアル 基礎編 電気化学会 編 丸善出版