# 高校化学 L01 第 112 講 ダニエル電池

**この講でできるようになること**

- ダニエル電池で電子とイオンがどの経路を移動するか説明できる。
- 外部回路の電子移動と、塩橋中のイオン移動の役割を区別できる。
- 放電中の Zn 極と Cu 極で起こる反応から、溶液や電極の変化を説明できる。

## ダニエル電池の仕組み

ダニエル電池は、亜鉛が酸化され、銅(II)イオンが還元される酸化還元反応を利用して電気エネルギーを取り出す電池である。 本講では、常温、主要反応のみを考える放電中のダニエル電池を扱う。条件は、Zn 板を $ZnSO_4$水溶液へ、Cu 板を $CuSO_4$水溶液へ入れ、両方の溶液を $KNO_3$塩橋で接続し、各液量はほぼ一定、十分な$Cu^{2+}$が存在する適切な放電条件とする。

また、金属イオンの他槽への移動などの詳細は無視する。 亜鉛では酸化反応が起こる。 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 電子は外部導線を通って銅側へ移動し、銅側では還元反応が起こる。

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 2 つの半反応式を合わせると、 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ となる。 この反応では、亜鉛が電子を失い、銅イオンが電子を受け取ることで放電が進む。

## 電子の経路とイオンの経路

電池では、電子とイオンは異なる経路を移動する。 電子は外部導線を移動し、水溶液や塩橋を通らない。一方、溶液中の電荷の偏りを調整する役割は、塩橋中のイオンが担う。

ダニエル電池では、放電が進むと Zn 側では$Zn^{2+}$が増加し、Cu 側では$Cu^{2+}$が減少する。 そのままでは各溶液の電荷バランスが変化するため、塩橋からイオンが移動して電荷中性を保つ。電荷中性とは、溶液全体で正負の電荷の総量がほぼ釣り合っている状態を指す。

$Zn^{2+}$生成による正電荷の増加方向は$NO_3^-$の流入で抑えられ、$Cu^{2+}$消費による負電荷の過剰方向は$K^+$の流入で抑えられる。これは溶液全体の巨視的な電荷バランスを保つ説明であり、電極界面で生じる微小な電荷の偏りまで否定するものではない。 $KNO_3$塩橋では、標準的な説明として$NO_3^-$は Zn 側へ、$K^+$は Cu 側へ移動する。

ただし、各イオンの移動量は本講では扱わない。輸率や拡散速度などの詳細によって実際の移動量は決まり、単純な反応係数だけから決めることはできない。

©ミライコーチング

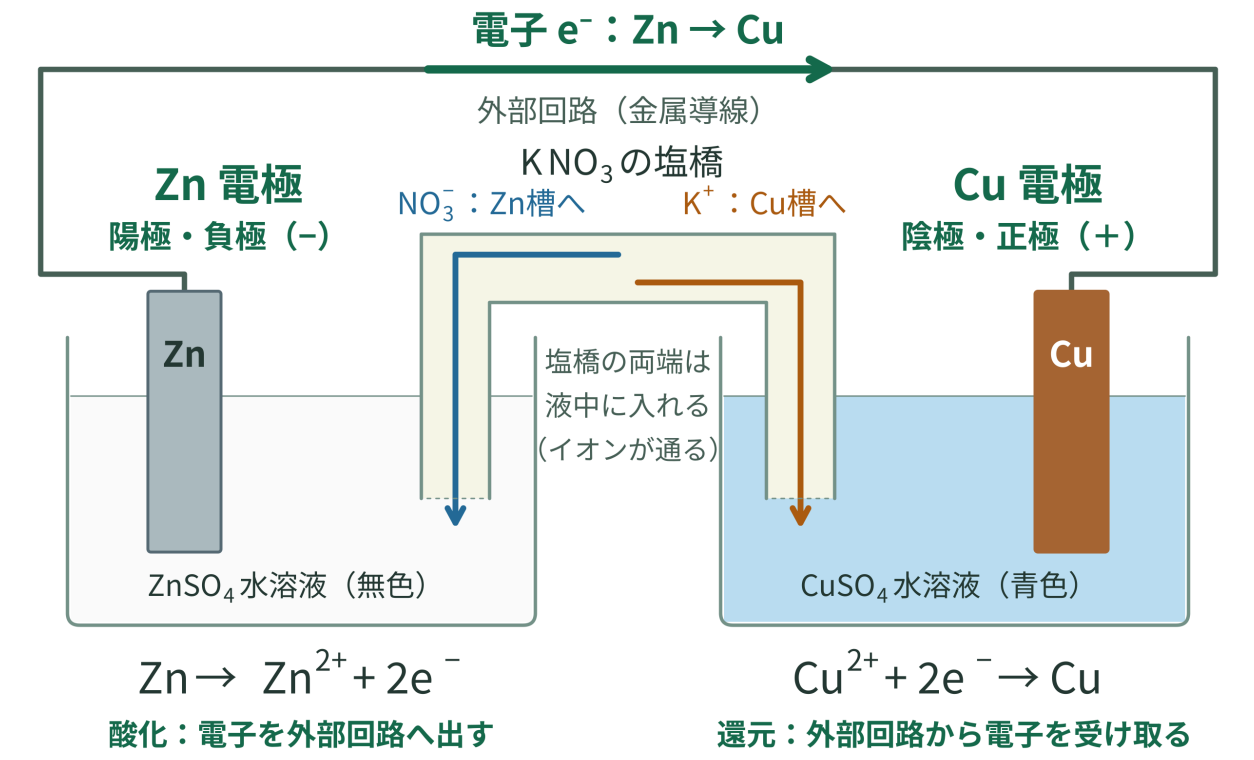


**図 1**　ダニエル電池では、外部電子の流れと塩橋中のイオン移動が異なる役割を持つ。

## 電極・電子・イオンの役割

| 対象 | 移動するもの | 役割 |
|---|---|---|
| 外部導線 | 電子 | Zn 極から Cu 極へ電子を運ぶ |
| 水溶液 | イオン | 電荷の移動を担う |
| 塩橋 | $K^+$、$NO_3^-$などのイオン | 溶液の電荷バランスを保つ |

慣用電流は移動する粒子ではなく、電子の移動と逆向きに定義される。放電中のダニエル電池では外部回路を$Cu$極から$Zn$極へ流れる。 放電中のダニエル電池では、

- Zn 極：陽極、負極
- Cu 極：陰極、正極

である。 陽極・陰極は反応による分類であり、負極・正極は放電中の極性による分類である。陽極という名前から正極と判断してはいけない。

## 放電による変化

放電が進むと、Zn 極では亜鉛が溶ける。 $Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ そのため、Zn 板の質量は減少し、$Zn^{2+}$ 濃度は増加する。 Cu 極では、 $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ が進み、銅が析出する。

そのため、Cu 板の質量は増加し、$Cu^{2+}$濃度は減少する。 $CuSO_4$水溶液では、条件によって青色が薄くなる傾向が見られる。これは$Cu^{2+}$が減少するためである。

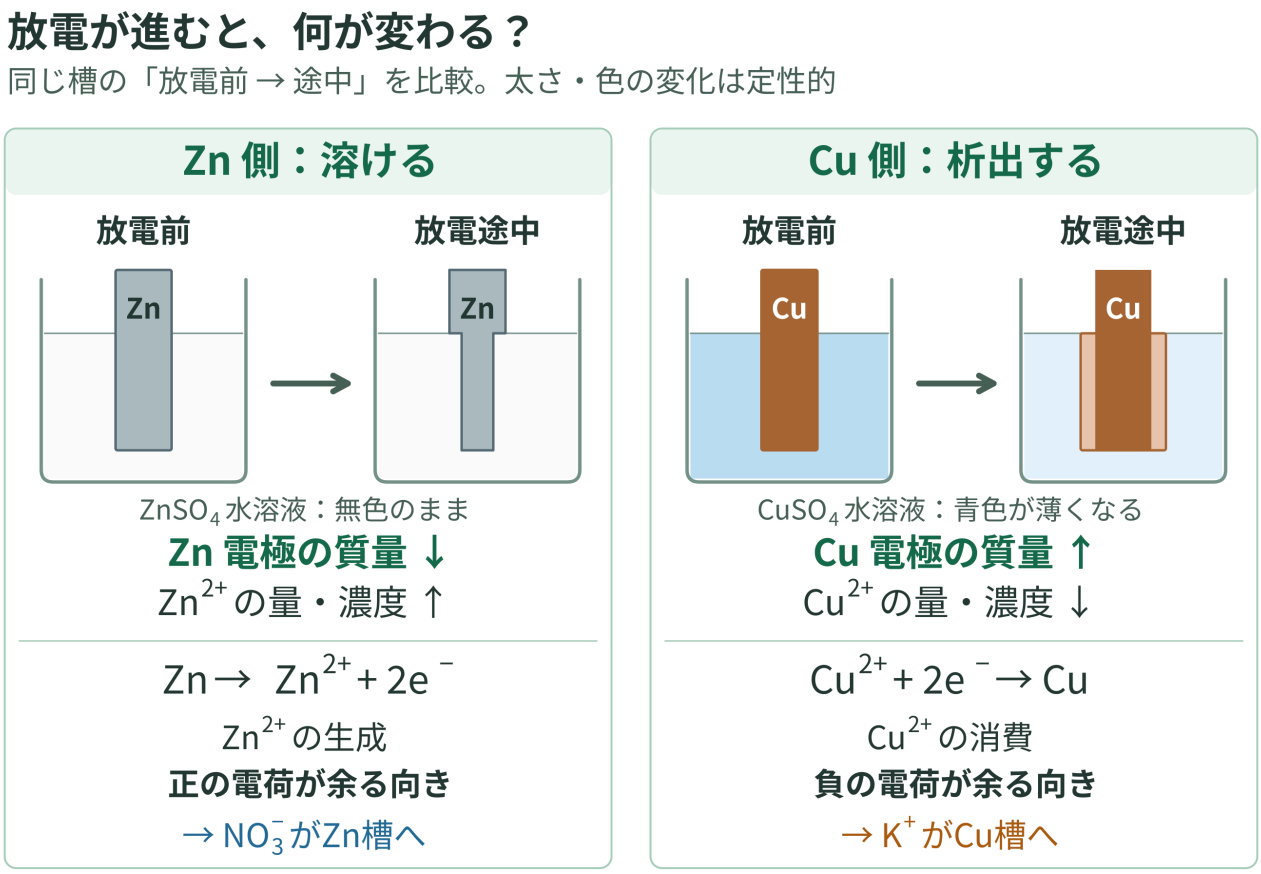


**図 2**　放電により Zn 側と Cu 側で金属・イオンの変化が進む。

## 塩橋が必要な理由

塩橋は電子を運ぶために存在するのではない。外部導線を通る電子移動と、溶液中のイオン移動は役割が異なる。 塩橋が切断されると、イオンによる電荷補償が妨げられる。

その結果、溶液中で反応を続ける条件が崩れ、外部回路の電子移動も持続しにくくなる。 電極や溶液が無制限に正または負へ帯電するわけではない。電池全体では、電子とイオンの移動が組み合わさることで反応が継続する。

©ミライコーチング

# 例題

**例題 1**

常温、主要反応のみを考える放電中のダニエル電池について考える。条件は、Zn 板/$ZnSO_4$水溶液、Cu 板/$CuSO_4$水溶液、$KNO_3$塩橋で接続され、液量はほぼ一定、十分な$Cu^{2+}$が存在するものとする。

半反応式は実際の進行方向を左から右へ示す。 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

1. 外部導線を流れる電子の方向を答え、その理由を説明せよ。
2. $KNO_3$塩橋中の$K^+$と$NO_3^-$の移動方向を答え、その理由を説明せよ。

**解答・解説**

**1.**
半反応式、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ では Zn が電子を放出しているため、Zn 極で酸化が起こる。 放電中のダニエル電池では Zn 極は負極、Cu 極は正極である。 電子は負極から正極へ移動するため、外部導線では、 $Zn \rightarrow Cu$ の方向に電子が流れる。

**2.**
Zn 極側では、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ により$Zn^{2+}$が増加する。 そのため、Zn 側溶液では正の電荷の増加を抑えるため、塩橋中の$NO_3^-$が Zn 槽へ移動する。 一方、Cu 極側では、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ により$Cu^{2+}$が減少する。

そのため、Cu 側溶液で電荷の偏りを抑えるため、$K^+$が Cu 槽へ移動する。 これは電荷中性を保つためのイオン移動であり、電子が塩橋を通るわけではない。

**例題 2**

常温、主要反応のみを考える放電中のダニエル電池について考える。条件は、Zn 板/$ZnSO_4$水溶液、Cu 板/$CuSO_4$水溶液、$KNO_3$塩橋で接続され、液量はほぼ一定、十分な$Cu^{2+}$が存在するものとする。

半反応式は実際の進行方向を左から右へ示す。 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

1. 放電による Zn 電極の質量変化と、$Zn^{2+}$濃度の変化を半反応式と関連づけて説明せよ。
2. 放電による Cu 電極の質量変化と、$Cu^{2+}$濃度の変化を半反応式と関連づけて説明せよ。

**解答・解説**

**1.**
Zn では、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ という酸化反応が進む。 Zn 金属が溶液中の$Zn^{2+}$になるため、Zn 電極の質量は減少する。 また、溶液中へ$Zn^{2+}$が増えるため、$Zn^{2+}$濃度は増加する。

これは Zn が電子を外部回路へ送り出すことで進む変化である。

**2.**
Cu では、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ という還元反応が進む。 溶液中の$Cu^{2+}$が電子を受け取り、Cu 金属として析出するため、Cu 電極の質量は増加する。 一方、溶液中の$Cu^{2+}$は消費されるため、$Cu^{2+}$濃度は減少する。

Cu 側では電子を受け取る反応が起こり、Zn 側から移動した電子が利用される。

**例題 3**

常温、主要反応のみを考える放電中のダニエル電池について考える。条件は、Zn 板/$ZnSO_4$水溶液、Cu 板/$CuSO_4$水溶液、$KNO_3$塩橋で接続され、液量はほぼ一定、十分な$Cu^{2+}$が存在するものとする。

1. 塩橋を外した場合、電流の持続が妨げられる理由を説明せよ。
2.「電子は塩橋を通って移動し、溶液中で電荷を運ぶ」という説明を訂正し、電子とイオンの役割を説明せよ。

**解答・解説**

**1.**
塩橋を外すと、各溶液で生じる電荷の偏りを調整するイオン移動ができなくなる。 Zn 側では、$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ によって$Zn^{2+}$が増加し、Cu 側では、 $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ によって$Cu^{2+}$が減少する。 この状態では電荷中性を保つ条件が崩れ、反応を継続することが難しくなる。

塩橋は電子の通路ではなく、イオン移動によって電荷の偏りを抑える役割を持つ。

**2.**
「電子は塩橋を通って移動する」という説明は誤りである。 電子は外部導線を通り、Zn 極から Cu 極へ移動する。 一方、溶液中や塩橋ではイオンが移動して電荷の偏りを調整する。

つまり、外部回路では電子が電荷を運び、電解質中ではイオンが電荷を運ぶという役割の違いがある。

## 演習問題

常温、主要反応のみを考える放電中のダニエル電池について考える。条件は、Zn 板/$ZnSO_4$水溶液、Cu 板/$CuSO_4$水溶液、$KNO_3$塩橋で接続され、液量はほぼ一定、十分な$Cu^{2+}$が存在するものとする。半反応式は実際に進行する方向を左から右へ示す。

$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$

**演習 1**

ダニエル電池の電子とイオンの移動について考える。

1. 外部導線を流れる電子の方向と、慣用電流の方向を答え、それぞれがその向きになる理由を説明せよ。
2. $KNO_3$塩橋中の$K^+$と$NO_3^-$の移動方向を答え、各イオンが移動する理由を電荷中性と関連づけて説明せよ。

**演習 2**

放電中の Zn 極と Cu 極の変化について考える。

1. Zn 電極で起こる半反応式をもとに、Zn 板の質量と $Zn^{2+}$濃度がどのように変化するか説明せよ。
2. Cu 電極で起こる半反応式をもとに、Cu 板の質量と $Cu^{2+}$濃度がどのように変化するか説明せよ。また、$CuSO_4$水溶液の色の変化について述べよ。

©ミライコーチング

**演習 3**

塩橋の役割について考える。

1. ダニエル電池で塩橋を外した場合、なぜ電子の流れが持続しにくくなるか説明せよ。
2.「塩橋は電子を通す道であり、塩橋中の$K^+$が電子を受け取って金属 K になることで電流を維持している」という説明を訂正せよ。

**演習 4**

ダニエル電池の電荷移動について考える。

1. Zn 側で$Zn^{2+}$が増加し、Cu 側で$Cu^{2+}$が減少するとき、塩橋のイオン移動が必要になる理由を説明せよ。
2.「電極や溶液は放電によって一方的に大きな正または負の電荷を持つ」という説明を、電池内の電荷の扱いと関連づけて訂正せよ。

**演習 5**

ダニエル電池の反応と電子移動について考える。

1. Zn 極と Cu 極の半反応式を用いて、全反応式を作れ。電子数をそろえ、電子が反応式から消えることを確認せよ。
2.「Zn 極から Cu 極へ電子が流れるのは、塩橋内のイオンが電子を運んでいるからである」という説明を訂正し、外部回路と電解質中で電荷を運ぶ粒子の違いを説明せよ。

## 演習問題の解答・解説

### 解答 1

**1.**
Zn 極では、 $Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$ が進み、電子が生成する。 そのため、外部導線では電子は Zn 極から Cu 極へ移動する。 慣用電流は電子の移動方向と逆向きに定義されるため、Cu 極から Zn 極へ向かう。

電子は外部回路を流れるものであり、水溶液や塩橋を通って移動するわけではない。

**2.**
Zn 極では$Zn^{2+}$が増加するため、溶液中の正電荷の増加を抑える必要がある。 そのため、塩橋中の$NO_3^-$が Zn 側へ移動する。 Cu 極では、 $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ により$Cu^{2+}$が消費され、溶液中の正電荷が減少する。

そのため、塩橋中の$K^+$が Cu 側へ移動する。 ただし、各イオンの移動量は輸率や拡散などにも関係するため、本講では反応式の係数から決めることはできない。

## 解答 2

**1.**
Zn 電極では、$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ という酸化反応が進む。 Zn 金属が溶液中の$Zn^{2+}$になるため、Zn 板の質量は減少する。 また、溶液中へ$Zn^{2+}$が放出されるため、$Zn^{2+}$濃度は増加する。

**2.**
Cu 電極では、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ という還元反応が進む。 $Cu^{2+}$が電子を受け取って Cu 金属として析出するため、Cu 板の質量は増加する。 一方、溶液中の$Cu^{2+}$は消費されるため、$Cu^{2+}$濃度は減少する。

$CuSO_4$水溶液では、青色の原因である$Cu^{2+}$が減少するため、条件によって青色が薄くなる傾向を示す。

## 解答 3

**1.**
塩橋は、電子を運ぶためではなく、溶液中の電荷の偏りを抑えるために存在する。 放電中は、Zn 側で$Zn^{2+}$が増加し、Cu 側では$Cu^{2+}$が減少する。このままでは溶液中の電荷バランスが変化し、反応を継続しにくくなる。

塩橋からイオンが移動して電荷補償を行うことで、電池反応が続く条件が保たれる。塩橋を外すと、このイオンによる補償が途切れ、外部回路の電流を持続できなくなる。

**2.**
「塩橋は電子を通す道であり、$K^+$が電子を受け取って金属 K になる」という説明は誤りである。 電子は外部導線を通って Zn 極から Cu 極へ移動する。 塩橋では$K^+$や$NO_3^-$などのイオンが移動し、溶液中の電荷バランスを調整する。

$K^+$は塩橋中で電荷を運ぶイオンであり、放電条件では電子を受け取って金属 K になるわけではない。

## 解答 4

**1.**
Zn 側では、$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ によって$Zn^{2+}$が増加する。 Cu 側では、$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ によって$Cu^{2+}$が減少する。 その結果、各溶液で電荷の偏りが生じるため、塩橋中のイオンが移動して電荷中性を保つ。

このイオン移動によって、電子の流れを継続できる状態が維持される。

**2.**
「電極や溶液が一方的に大きな正または負の電荷を持つ」という説明は正しくない。 電池では、反応によってイオン濃度の変化は起こるが、溶液全体が大きく帯電し続けるわけではない。 塩橋のイオン移動などによって電荷の偏りが調整され、電池反応が続く条件が保たれる。

## 解答 5

**1.**
半反応式は、$Zn \to Zn^{2+} + 2e^-$、$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$ である。 電子数はすでに 2 でそろっているため、そのまま加えることができる。 電子を消去すると、$Zn + Cu^{2+} \to Zn^{2+} + Cu$ となる。

左右で Zn、Cu、電荷が一致しており、原子数と電荷が保存されている。

**2.**
「塩橋内のイオンが電子を運ぶ」という説明は誤りである。 外部回路では電子が Zn 極から Cu 極へ移動する。 一方、電解質中では電子ではなくイオンが移動し、溶液中の電荷バランスを調整する。

つまり、外部導線では電子が電荷を運び、溶液や塩橋ではイオンが電荷の移動を担う。