

G049ボルタの電池

化学で習ったボルタの電池を物理的に考えた以下の文章の①～②の[]に文字が指定している場合はその文字を用いた式を、[数値]とある場合は当てはまる数値を入れよ。

<電子の移動と発熱量>

原子の周りをまわっている電子は運動エネルギーと ∞ を基準とした基準のクーロン力による位置エネルギーを持っている。Zn原子のN殻の電子の力学的エネルギーを $E(\text{Zn}, \text{N})$ と表すことにする。 $E(\text{H}, \text{K})$ はH原子のK殻の力学的エネルギーである。図1は電子殻(K, L, M, N)をまわっている電子の力学的エネルギーの低い方から順番に図示したものである。下にあるほどエネルギーが低くて、上にあるほどエネルギーが高い。図1にある通り、 $E(\text{Zn}, \text{N}) > E(\text{H}, \text{K})$ なので、Zn原子のN殻からH原子のK殻に電子が移動すると、 $E(\text{Zn}, \text{N}) - E(\text{H}, \text{K})$ のエネルギーが余ることになる。このエネルギーが放出される。これが反応熱である。

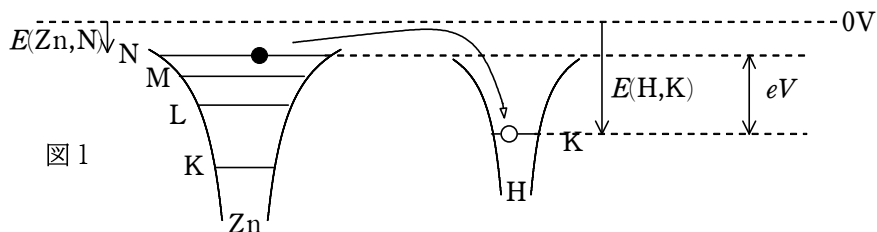
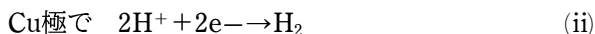
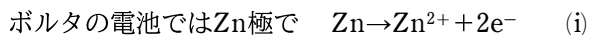


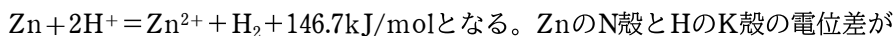
図1

熱化学方程式 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + Q$ において $Q = 146.7\text{kJ/mol}$ と測定されている。この式は1molのZnが Zn^{2+} になったときの発熱量を意味している。これをもとに、ZnのN殻とHのK殻の電位差 V を求めてみよう。アボガドロ数を N_0 とすると、Zn原子1molは N_0 個である。Zn原子1個当たりの発熱量 q は $q = \text{①}[Q, N_0]$ で表される。電子1個の電気量を $-e[\text{C}]$ とすると、電子2個が移動しているの、電子が原子からされた仕事は $\text{②}[e, V]$ となる。この仕事の分だけ発熱するので、 $\text{①} = \text{②}$ が成立する。この式より、 $V = \frac{Q}{2eN_0}$ となり、 $e = 1.60 \times 10^{-19}[\text{C}]$ 、 $N_0 = 6.02 \times 10^{23}$ 個/molを代入すると、 $V = 0.76\text{V}$ となる。

<内部抵抗と起電力>



の反応が起こっている。(i)(ii)を合わせると、



となる。ZnのN殻とHのK殻の電位差が $\text{③}[数値]V$ であり、この電位差で電子が移動するので、ボルタの電池の起電力は $\text{③}V$ と考えられる。

G049ボルタの電池

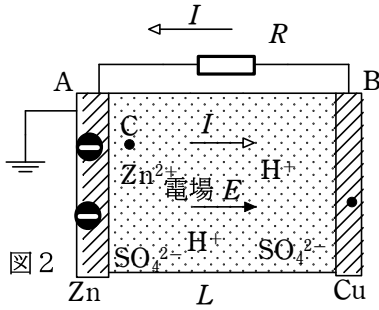


図2

図3

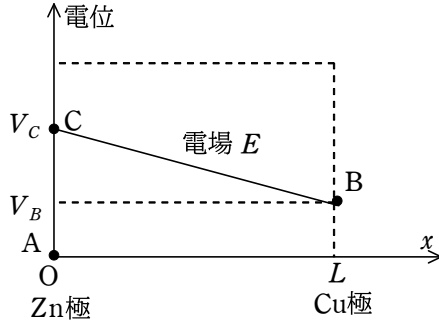


図2のように幅 L の容器内をモル濃度 n の希硫酸で満たした。左端に断面積 S のZn極板A、右端に断面積 S のCu極板Bを設置しボルタの電池を作り、A極板とB極板との間を抵抗 R の抵抗Rでつないだ。

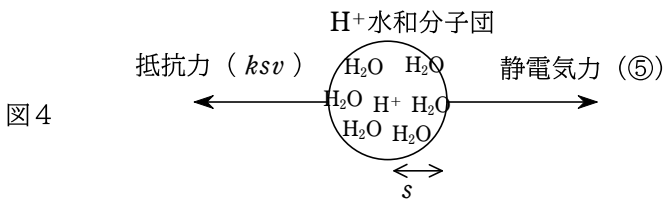
A極では、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ B極では $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応が起こる。図2のC点はA極表面近くの溶液中の点である。A極から電離した Zn^{2+} イオンが多数存在しているC点では、電子が増加しているA点より電位が高くなっている。この電位 V_C は $V_C = (3) V$ である。B極付近には H^+ イオンがA極から抵抗 R を経由してきた自由電子と結合し H_2 分子を形成する。自由電子が抵抗 R を経由するとき電位がAより上がり、Bでの電位を V_B とする。この時の電位の変化を示したのが図3である。その結果、溶液中に電場が生じる。この電場の強さは一様と仮定する。B極で1秒間に反応した H^+ イオンの電気量が電流である。これを I とする。

<ボルタの電池の起電力と内部抵抗>

B付近の希硫酸のモル濃度は n であり、すべて電離していると仮定して計算する。 H^+ のモル濃度は $2n$ (単位は mol/m^3) となる。 $1m^3$ 中の H^+ イオン数は N_0 を用いて、 $2nN_0$ であり、電気素量を e とすると、 $1m^3$ 中のイオンの持つ電気量の総数は $2enN_0$ となる。 H^+ イオンの移動速度を v とし、 H^+ イオンの移動による電流を I とすると、

$$I = (4)[e, n, N_0, v, S] \quad (iii)$$

となる。



電場の強さを E とすると、 H^+ イオンが電場から受ける力の大きさは $(5)[e, E]$ である。 H^+ イオンは水分子と水和しており、一つの大きな粒子の形で移動している。その半径を s とすると、水中を移動する粒子が水から受ける抵抗の大きさは、水和粒子の移動の速さ v と半径 s に比例し、その比例定数を k とすると、 ksv で表される。水和分子団は一定の速さで動いていると考えられるので、力のつり合いが成立している。よって、

G049ボルタの電池

$$(5) = ksv \quad (iv)$$

(iv)を用いて(iii)の v を消去すると、 $I = 2n \frac{e^2 N_0}{ks} SE$ となる。この式中 $\frac{e^2 N_0}{ks}$ の値はモル伝導率と呼ばれ、各イオンごとに測定されている。H⁺イオンのモル伝導率を λ と置くと $\lambda = \frac{e^2 N_0}{ks}$ である。よって、

$$I = 2n\lambda SE \quad (v)$$

電場によるSO₄²⁻のイオンの移動も考えられるが、B極でH₂となり、消滅するH⁺イオンに対して、SO₄²⁻イオンは消滅しない。そのため、A極付近でSO₄²⁻イオン濃度が高くなりイオン濃度に勾配が生じる。この勾配により、SO₄²⁻イオンに拡散しようとする力が生じ、やがてクーロン力と釣り合う。その結果、SO₄²⁻イオンは移動しないと考えられる。

電流はH⁺イオンによるもののみと考えてよい。(v)より $E = \frac{I}{2\lambda nS}$ となるので、CBの電位差 $V_C - V_B$ は

$$V_C - V_B = (6)[E, L] = \frac{L}{2\lambda nS} I \quad (vi)$$

となる。この電池の内部抵抗 r は

$$r = (7)[\lambda, L, n, S] \quad (vii)$$

であり、水溶液の抵抗率 ρ は

$$\rho = (8)[\lambda, n] \quad (viii)$$

となる。

$\lambda = 3.50 \times 10^{-2} \text{A/V}\cdot\text{mol}\cdot\text{m}$ と測定されているので、(viii)は

$$\rho = \frac{14.3}{n} [\Omega\text{m}]$$

となる。電流により n が小さくなるにつれ内部抵抗が大きくなることが分かる。

3.0cm×5.0cmの同じ大きさ形のCu金属板とZn金属板を3.0cm離して2.0mol/LのH₂SO₄水溶液中に平行に入れてボルタの電池を作った。金属板の片面だけ希硫酸に触れているとすると、 $S = 1.5 \times 10^{-3} \text{m}^2$ 、 $L = 3.0 \times 10^{-2} \text{m}$ 、 $n = 1.0 \times 10^3 \text{mol/m}^3$ となるので、これらの値を代入すると

$$r = \rho \frac{L}{S} = 0.29 \Omega$$

となる。これが、このボルタの電池の内部抵抗値である。ここで、Cu極にはH₂が発生し、極板との間に空洞を作り、 S の値が小さくなるが、酸化剤を入れることで発生したH₂を除去することにより、 S の値を一定に保つものとする。

ボルタの電池の起電力は(3) Vとなる。時間が経過すると、H⁺イオン濃度 n が減少するので、それに反比例して内部抵抗が大きくなることが分かる。

<電池の電力消費>

この電池に図5のように豆電球を取り付けることを考える。この豆電球は比 Ω 抵抗である。その電流と電圧の関係が図6で示されている。豆電球の両端にかかる電圧 $V = V_B$ 、

G049ボルタの電池

電流 I を用いて、キルヒホッフの法則を用いると

$$(3) = (9[r, V, I])$$

成立する。この一次関数を図6に書き込むことにより、この豆電球に流れる電流と、端子電圧を求めることができる。

図5

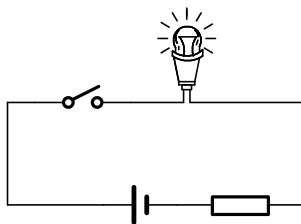
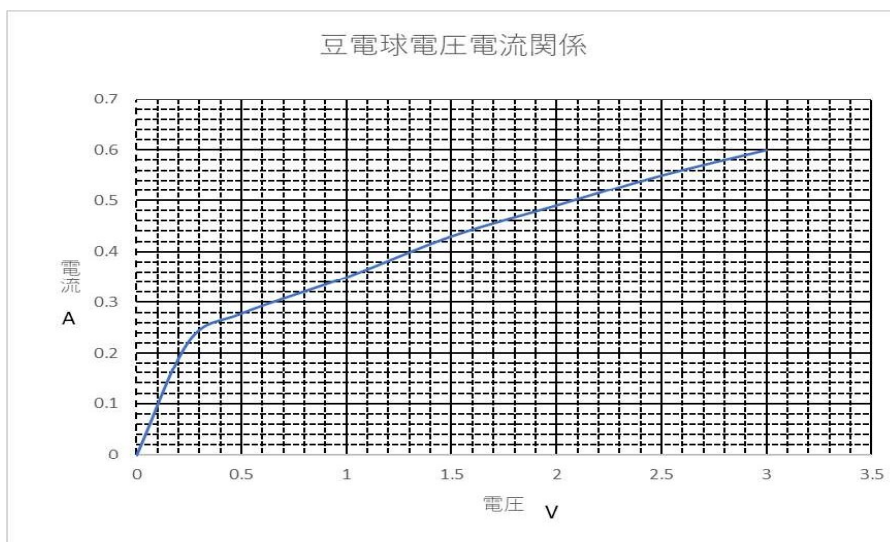


図6

その結果、電圧は $V = (10[\text{数値}])$ V、電流は $I = (11[\text{数値}])$ A であることが分かる。



この豆電球を1分 ($T=60\text{s}$) つけておき、その間一定電流 I が流れているとすると、この電池から流れた電気量 Q は $Q = IT$ の電荷が移動したことになる。1分後のモル濃度の減少量を Δn とすると、減少したボルタ電池内の H^+ イオンによる電気量は

(12[$e, \Delta n, L, S, N_0$]) であり、両者は等しいので、数値を代入すると、

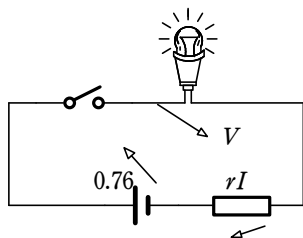
$$\Delta n = \frac{IT}{eLSN_0} = 25 \text{ mol/m}^3$$

減少することになる。この時の H^+ イオンモル濃度は $1.0 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ だったので、モル濃度が2.5%減少しており、内部抵抗が2.5%大きくなっている。その分電流も減少している。

G049ボルタの電池

解説

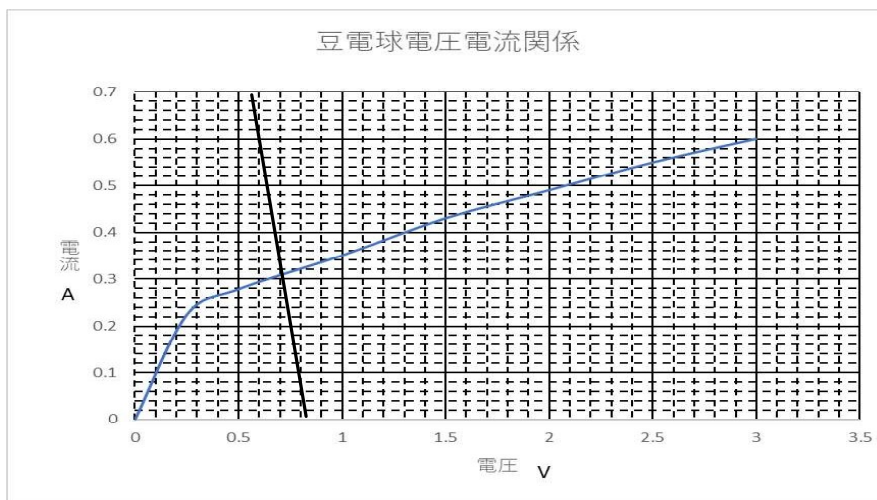
- ① $\text{Zn}1\text{mol} = N_0$ 個で Q [C]の発熱があるので、1個あたりは $\frac{Q}{N_0}$
- ② 1個 e [C]の電荷が電位差 V で受けるエネルギーは eV [J]、この場合2個移動するので、 $2eV$
- ③ $V=0.76\text{V}$ なので、ZnとHの電位差は 0.76V
- ④ 1m^3 中のイオンの持つ電気量の総数は enN_0 となり、1s間に移動する体積は vS [m^3]なので、1s間に移動した電気量は $2enN_0vS$
- ⑤ 1個 e [C]の電荷が電場 E [N/C]より受ける力なので、 eE
- ⑥ 電場 E [V/m]で距離 L 移動する間の田いさなので、 EL
- ⑦ $V_1 = \frac{L}{2\lambda nS} I$ なので、オームの法則より $r = \frac{L}{2\lambda nS}$
- ⑧ $r = \rho \frac{L}{S}$ なので、 $r = \frac{L}{2\lambda nS}$ より、 $\rho = \frac{1}{2\lambda n}$
- ⑨



キルヒホッフの法則より $0.76 - V - rI = 0$

よって、 $0.76 = V + rI$ $V + rI$

⑩⑪



⑨の一次関数を図6に重ねると上図のようになるので、グラフとの交点を読みばよい。よって、

$$V = 0.60\text{V} \quad I = 0.30\text{A}$$

- ⑫ 減少 H^+ モル濃度が Δn なので、 1m^3 中の減少した H^+ イオン数は $\Delta n N_0$ 。その中にある電気量は

G049ボルタの電池

$e\Delta nN_0$ 。極板間体積は LS なので、極板間の減少した H^+ による電気量は $e\Delta nLSN_0$