

半電池の起電力発生メカニズム

—— pH と起電力 ——

濱田圭之助, モクター・ビン・ラシッド^{#)}

長崎大学教育学部化学教室

(昭和63年10月31日 受理)

Mechanism of Potential Occurrence of Half-Cell

—— pH and Potential ——

Keinosuke HAMADA and Moktar Bin RASHID^{#)}

Department of Chemistry, Faculty of Education

Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan

(Received Oct. 31, 1988)

Abstract

It becomes clear that the potentials of a Daniell cell do not occur due to electrons which come from oxidation reaction $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ and reduction one $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, but due to electrons which come from the following oxidation reaction $\text{M}(\text{Zn}, \text{Cu}) + n\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + n/2 \cdot \text{H}_2 + n\text{e}^-$. Therefore a Daniel cell should be expressed by $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) || \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$ instead of $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(\text{xm}) || \text{Zn}^{2+}(\text{xm}) | \text{Zn}$. This shows that a voltaic cell $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$ is same as a Daniell cell $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) || \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$, because a salt bridge is only used as circuit of electrons. Accordingly a water cell $\text{Cu} | \text{H}_2\text{O} | \text{Zn}$ is possible, because a water cell is the voltaic cell with solution of 10^{-7}m H^+ .

The equation $\text{pH} = \Delta E / 0.059 - 1$, where ΔE is the potential of the cell $\text{Pt} | \text{H} | \text{H}^+(1\text{m}) || \text{H}^+(\text{xm}) | \text{H} | \text{Pt}$ and $\text{pH} = -\log \text{H}^+(\text{xm})$, is theoretically obtained, based upon the above-mentioned mechanism of potential occurrence.

1. 緒 言

ダニエル電池は銅半電池 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(\text{xm})$ と亜鉛半電池 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{xm})$ を組み合わせて電池としたもので、その起電力は酸化反応 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ と還元反応 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ によ

^{#)} 昭和62年度教員研修留学生

る電子 e^- の流れによるとされている。しかしながら、ボルタ電池 $\text{Cu} | \text{H}^+ (\text{xm}) | \text{Zn}$ の起電力は、前記の酸化・還元反応により生ずるとは考えられない。ボルタ電池の場合電子 e^- を生ずる化学変化としては、酸化反応 $\text{M} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + n/2 \cdot \text{H}_2 + ne^-$ 以外は考えられない ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$)。この酸化反応による電子により起電力を生ずるとすれば、ボルタ電池は勿論ダニエル電池の起電力発生、pH 値と起電力の関係も見事に説明できる。また水の中に異極を挿入しただけの水電池も可能であることが予測できる。

2. 実験

半電池を組み合わせて電池を組み、その電極物質あるいは溶液を種々かえて起電力を測定した。測定は常法に従って、ポテンシオメーターを使用し、補償法により行なった。その結果をそれぞれ図 1～図 4 に示した。

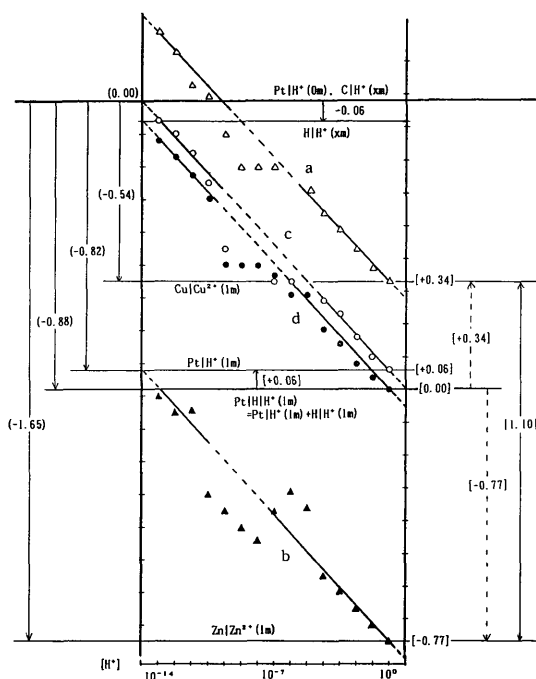


Fig. 1 Potentials of Cells (a), (b), (c) and (d)

3. 結果および考察

3-1 標準水素電極 (標準白金水素ガス電極)*1) の絶対起電力

3・1・1 絶対起電力の測定値

次の電池(a), (b), (c)および(d)を組み、起電力(電圧)の測定を行なった。その結果を図 1 に示した。図 1 の $[\text{H}^+]$ ($=10^{-5} \sim 10^{-11}$ モル) の起電力が直線に載らないのは、この付近では H^+ 濃度の差が非常に小さく、 H^+ 濃度の影響の相違が表われなかったものと思われる。なお [] 内の数字は標準水素電極を基準とした場合の相対起電力を、() 内の数字は絶対 0V の半電池を基準とした場合の絶対起電力を表わす。

- | | |
|--|---------|
| (a) $\text{Cu} \text{Cu}^{2+} (1\text{m}) \text{H} \text{H}^+ (\text{xm}) \text{Pt}$ | } (図 1) |
| (b) $\text{Zn} \text{Zn}^{2+} (1\text{m}) \text{H} \text{H}^+ (\text{xm}) \text{Pt}$ | |
| (c) $\text{Pt} \text{H}^+ (1\text{m}) \text{H} \text{H}^+ (\text{xm}) \text{Pt}$ | |
| (d) $\text{Pt} \text{H} \text{H}^+ (1\text{m}) \text{H} \text{H}^+ (\text{xm}) \text{Pt}$ | |

ただし $\text{M} | \text{M}^{2+} (1\text{m})$; $[\text{M}^{2+}] = 1$ モルの金属電極, M^{2+} を水で溶解して作製
 $\text{Pt} | \text{H} | \text{H}^+ (1\text{m})^{*1}$; 標準水素電極 (標準白金水素ガス電極)
 $\text{Pt} | \text{H}^+ (1\text{m})^{*1}$; 標準白金電極
 $\text{H} | \text{H}^+ (1\text{m})^{*1}$; 標準水素ガス電極

図1の直線aおよびbは、標準銅電極 $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(1\text{m}), [0.34\text{V}]$ あるいは標準亜鉛電極 $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1\text{m}), [-0.77\text{V}]$ を基準にしたところの、白金水素ガス電極 $\text{Pt}|\text{H}|\text{H}^+(\text{xm})$ の起電力を表わしている。また直線cおよびdは、標準白金電極 $\text{Pt}|\text{H}^+(1\text{m}), [0.06\text{V}]$ 、標準白金水素ガス電極 $\text{Pt}|\text{H}|\text{H}^+(1\text{m}), [0.00\text{V}]$ を基準にしたところの $\text{Pt}|\text{H}|\text{H}^+(\text{xm})$ の起電力を表わしている。すなわちa, b, cおよびdとも基準はそれぞれ異なるが、半電池 $\text{Pt}|\text{H}|\text{H}^+(\text{xm})$ の起電力を表わしているのである。直線aが絶対 $0\text{V}^{*2)}$ を越えているのは、 $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(1\text{m}), [0.34\text{V}]$ を基準にしているためである。 $\text{Pt}|\text{H}|\text{H}^+(\text{xm})$ と $\text{Pt}|\text{H}^+(\text{xm})$ の起電力の差が $|0.06|\text{V}$ であるということは、水素ガス電極 $\text{H}|\text{H}^+$ の絶対起電力が (-0.06V) であるということになる。

3・1・2 絶対起電力の計算値

これまで、半電池の絶対起電力は計算も測定も不可能であるとされていた。しかし前節3・1・1に述べたように、電池(c), (d)の測定から水素ガス電極 $\text{H}|\text{H}^+(\text{xm})$ の絶対起電力が測定できた。起電力を生ぜしめるにはエネルギーを必要とする。この電極反応により生ずるエネルギーから、起電力を次のようにして計算した。

水素ガス電極においては、白金黒を触媒として水素は $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^- \cdots (1)$ のように電離する。いま絶対起電力0ボルト^{*2)}の半電池と水素ガス電極とで電池を組んだとすると、1モルのHの電離により1モルの e^- が流れる。そのときの起電力を ΔE° ボルトとすると、nモルのHの電離によりnモルの e^- すなわちnFクーロムの電流が生じるのであるから、電気エネルギーは $nF \cdot \Delta E^\circ$ クーロム・ボルト $\cdots (2)$ となる。このとき気体の水素が消滅して H^+ と e^- に電離する。この消滅による仕事エネルギーは次のようになる。

$$P\Delta V = n(RT) = P \int_0^n dV = RT \int_0^n dV/V = RT \cdot \ln[V]_0^n = RT \cdot \ln(nV_0/V_0) \\ = RT \cdot \ln n = \ln n \times (RT) \quad \cdots (3)$$

$$(3)\text{式より } P\Delta V = n(RT) = \ln n \times (RT) \quad \cdots (4) \text{ となる。}$$

$$(4)\text{式より } n = \ln n = 2.303 \log 10^n \quad \cdots (5) \text{ でなければならない。}$$

電気エネルギー $nF \cdot \Delta E^\circ$ と気体の消滅に相当するエネルギー $RT \cdot \ln n$ とは等しくなければならないので、 $nF \cdot \Delta E^\circ = RT \cdot \ln n = RT \times 2.303 \log 10^n \cdots (6)$ が成立しなければならない。

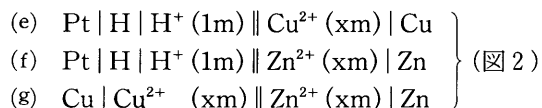
いま1モルのHの電離があったとすると、 $n=1$ であるので(6)式より

$$\Delta E^\circ = 2.303 \cdot RT/F \times \log 10^1 \cdots (7) \text{ を得る。}$$

(7)式に $R=8.314\text{ジュール/K} \cdot \text{モル}$, $F=96,500\text{クーロム}$, $T=273+25=298\text{K}$ を代入して $\Delta E^\circ = |0.059|\text{V}$ を得た。この値は、先に測定した $|0.06|\text{V}$ と極めて良い一致を示すものである。

3-2 起電力発生メカニズム

次の電池を組み、起電力(電圧)の測定を行なった。



ただし、 $\text{M}^{2+}(\text{xm})$ の溶液は M^{2+} を水で稀釈して作成した。

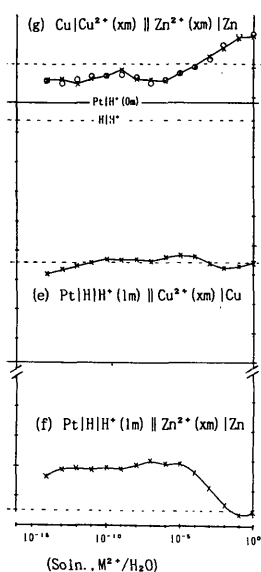


Fig. 2 Potentials of Cells (e), (f) and (g)

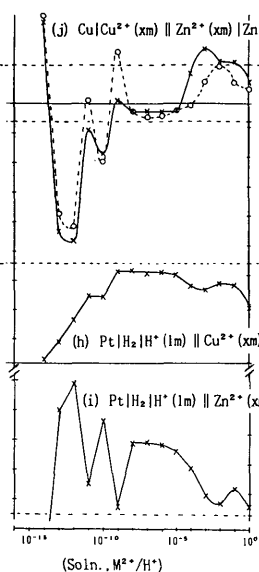


Fig. 3 Potentials of Cells (h), (i) and (j)

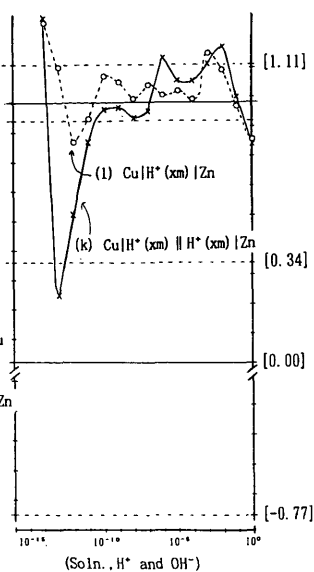
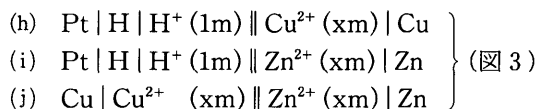
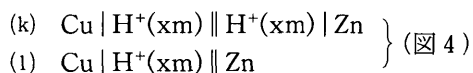


Fig. 4 Potentials of Cells (k) and (l)



ただし $\text{M}^{2+}(\text{xm})$ の溶液は, $\text{M}^{2+}(\text{xm})$ と同じ濃度の $\text{H}^+(\text{xm})$ で M^{2+} イオンを稀釈して作成した。



ただし溶液は Cu^{2+} および Zn^{2+} を含まない。

それぞれの測定結果を図 2, 図 3 および図 4 に示した。

ダニエル電池 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(\text{xm}) || \text{Zn}^{2+}(\text{xm}) | \text{Zn}$ を例にとると, それぞれの半電池の起電力は, 酸化反応 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ および還元反応 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ による電子 e^- の流れによるとされていた。しかしながら先の実験 (3・1・1) においては, 半電池 $\text{Pt} | \text{H} | \text{H}^+(\text{xm})$ の溶液中には Cu^{2+} および Zn^{2+} は勿論 Pt^{2+} も全く存在しない。また電池(e), (f) (図 2) においては, Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} の濃度が変化しても起電力は殆ど変化しない。また電池(k), (l) (図 4) の電解液中には Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} は全く存在せず, H^+ のみであるが起電力を生じている。これらの事実は, 電池(e)および(f)の起電力は Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} の濃度に関係なく, 水から電離して生じた H^+ による酸化反応 $\text{M} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + n/2 \cdot \text{H}_2 + n\text{e}^-$ からの電子により生ずると考えれば説明できる。何となれば $[\text{M}^{2+}]$ が 10^{-5} モル以下の水溶液は殆ど水に等しく, H^+ は水の電離によるものでその濃度はすべて同じと考えてよい。したがって, 前記酸化反応により生ずる電子の量は同じと考えられるからである。 $[\text{M}^{2+}]$ が 10^{-5} 以上では, 電池(e)および(f)の起電力が若干(一)側に变化しているが, これは $[\text{M}^{2+}]$ の増加により内部抵抗が減少したためと考えられる*³)。電池(e)および(f)の起電力の差を図 2 の(g)

の×印で表わし、電池(g)の起電力の測定値を○印で表わす。両者大体1.10V 付近で良い一致を示している。

図3の電池(h)は、pH=7 前後では起電力は大体 0.34V となり、図2の電池(e)の起電力に等しい。このことから $M|M^{2+}$ の起電力は M^{2+} 濃度には関係なく、 H_2O の電離により生じた H^+ 濃度に依存していることが明らかである。図3の電池(h)および(i)の起電力が pH の高いところで(－)側に大きくなっているのは、Cu あるいは Zn が OH^- と反応 $M(Cu, Zn) + nOH^- \rightarrow M(OH)_n + ne^-$ を起して、生ずる電子により起電力を生じていることを示している。図3の電池(i)の起電力が図2の電池(f)の起電力と大きく異なり、かつ電池(i)自身の起電力が pH により大きく変動するのは、Zn が H^+ と OH^- とともに可成り激しく反応するためであると考えられる。

結局半電池の起電力は、酸化・還元反応 $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$ によるものではなく、M の H^+ または OH^- による酸化反応より生ずる電子によることが明らかになった。



したがって半電池の絶対0 ボルト^{*2)}は H^+ が存在せず OH^- と反応しない $Pt|H^+(0m)$ か、あるいは H^+ と OH^- とともに反応しない炭素極 $C|H^+(xm)$ ということになる。

3-3 pH と起電力

実験3・1・1の電池(d)の起電力(電圧)は、いわゆる標準白金水素ガス電極の起電力を基準 [0V] にしたときの $Pt|H|H^+(xm)$ の起電力である。この起電力は、半電池の溶液の H^+ 濃度に比例して(－)側に大きくなっている (図1)。このことは半電池 $Pt|H|H^+(xm)$ の起電力は、化学反応 $Pt + 2H^+ \rightarrow Pt^2 + H_2 + 2e^-$ により生ずる電子 e^- によってのみ生ずるもので、Cu 極や Zn 極の場合のように OH^- による酸化反応とは関係ないことを示している。このため $Pt|H|H^+(xm)$ の電解液を被検液に変えた場合、被検液の H^+ 濃度に起電力が比例するので、起電力の測定により被検液の H^+ 濃度すなわち pH を知ることができる。

水素ガス電極 $H|H^+$ の絶対起電力の計算値は、 n モルの H の電離により生ずる電子 e^- による電気エネルギーと、 n モルの H の消滅に相当する機械エネルギーを等置して求められた。一方白金電極 $Pt|H^+(xm)$ においては、溶液の H^+ 濃度が高い程酸化反応 $Pt + 2H^+ \rightarrow Pt^2 + H_2 + 2e^-$ が盛んになり、より多くの電子 e^- を生ずると共により多くの H_2 を発生する。つまり pH が起電力を測定することによって得られる所以である。したがって標準水素電極 ($[H^+]_1 = 1$ モル) における Pt の H^+ による酸化による起電力と、被検液 ($[H^+]_n = n$ モル) による起電力の差 ΔE を測定することによって pH を求めることができる。すなわち標準白金電極 $Pt|H^+(1m)$ において、1 モルの H^+ と Pt の反応により 1 モルの e^- が発生したとすると、そのときの起電力 ΔE_1 は(6)式より次のようになる。

$$\Delta E_1 = 2.303 \cdot RT/F \times \log 10^1$$

また被検液 ($[H^+]_n = n$ モル) 側の起電力 ΔE_n は、(6)式より

$$\Delta E_n = 2.303 \cdot RT/F \times \log 10^n \quad \text{となる。}$$

したがって、その起電力の差 ΔE は

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_1 - \Delta E_n = 2.303 \cdot RT/F \times (\log 10^1 - \log 10^n) \\ &= 0.059 \times (1 - n) \end{aligned} \quad \cdots(10)$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]_n = -\log n = -\log 10^n = -n \quad \text{であるので}$$

$$(10)\text{式より} \quad \Delta E = 0.059 - 0.059 \cdot n = 0.059 + 0.059 \cdot \text{pH}$$

$$\therefore \text{pH} = (\Delta E - 0.059) / 0.059 = \Delta E / 0.059 - 1 \quad \dots\dots(11)^{*)4)}$$

白金水素ガス電極を用いた pH メーターは、 H^+ による Pt の酸化反応 $\text{Pt} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pt}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$ により生ずる電子 e^- が H^+ 濃度に比例する、すなわち白金水素ガス電極の起電力が H^+ 濃度に比例することを利用したものである。(11)式に得られた 0.059 は図 1 の各直線の勾配で、pH の差が ± 1 のときの起電力の差であると同時に、水素ガス電極 $\text{H} | \text{H}^+$ の絶対起電力である。

なお、起電力を測定することにより pH を求める際、被検液中に H^+ 以外の如何なるイオンが含まれていても、pH 値が影響されることがない。このことは起電力が $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ によるものではなく、 $\text{M} + n\text{H}^+ = \text{M}^{n+} + n/2\text{H}_2 + n\text{e}^-$ によるものであるからである。

3-4 ネルンスト式の検証

ダニエル電池 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(\text{xm}) || \text{Zn}^{2+}(\text{xm}) | \text{Zn}$ をネルンスト式に適用すると、その起電力は

$$\Delta E = \Delta E^\circ(1.10\text{V}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad \dots\dots(12) \quad \text{となる。}$$

$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]$ の場合第 2 項が常に 0 となるので ($\because \ln 1 = 0$)、 ΔE はダニエル電池の標準起電力 $\Delta E^\circ(1.10\text{V})$ に等しくなる。実験的には図 2-(g) に示すごとく、 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]$ のとき起電力はほぼ直線になるので Nernst 式を満足させているように思える^{*)5)}。しかし図 2-(g) に示す起電力は、先に述べたようにすべて $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ から生ずる H^+ および OH^- と電極との酸化反応によるもので、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の濃度には無関係である。

ネルンスト式は先の式(10)に示すように、電極と H^+ との反応により起電力を生ずる場合、起電力と発生した水素の体積比との関係を示すもので、溶液のイオン濃度には適用できない。このことは、ネルンスト式に必ず気体定数 R が入ることからも明らかである。したがって(12)式のように溶液中のイオン M^{2+} が対象になることはない。このことは先の実験において、ダニエル電池の起電力が Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} の濃度に関係なく、 H^+ 濃度に依存することが明らかになったこととも一致する (図 2)。なおダニエル電池の標準起電力 ΔE° が 1.10V であるとされているが、これはネルンスト式から計算されたものではなく実測されたものである。ダニエル電池はネルンスト式には適用されない。

3-5 ダニエル電池・ボルタ電池および水電池 ——腐蝕棒——

先の実験においてダニエル電池の起電力は、溶液中の Cu^{2+} あるいは Zn^{2+} の濃度には無関係で、 H^+ 濃度にのみに依存することが分った。そうすると、電池の溶液を酸あるいはアルカリにしたダニエル電池 $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) || \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$ と、ボルタ電池 $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$ とは本質的には変わらない。事実図 4 に電池 $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) || \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$ と $\text{Cu} | \text{H}^+(\text{xm}) | \text{Zn}$ の起電力を示しているが、両者共相似した傾向を示している。起電力の若干の相違は、塩橋の有無による内部抵抗の違いによるものと思われる。結局、ボルタ電池の起電力もダニエル電池のそれと同じく、電極と H^+ あるいは OH^- による酸化反応により生ずる電子 e^- によるものである。

ボルタ電池の溶液を水に変えた場合、起電力は図 4-(1)に見られるように約 1.0V である。つまり水に異種の電極を浸しただけの水電池、たとえば $\text{Cu} | \text{H}_2\text{O} | \text{Zn}$ が可能であると

いうことである。このように見てくると、金属は電流が流れるから腐蝕するのではなく、腐蝕が起るから電流が流れるように思える。したがって腐蝕棒たとえば電気温水器の本体保護のための Mg 棒、船舶の推進器保護のための Zn ブロックなどの効果はなく、単に Mg 棒や Zn ブロックを腐蝕させ浪費しているだけのように思える。

3-6 イオン化傾向-酸化・還元電位-

イオン化傾向は標準水素電極の起電力を基準[0V]としたときの、金属の酸化 ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) 電位の大きさの順番である。したがって標準白金水素ガス電極の起電力を基準[0V]としたとき、金属の酸化電位が正でその値が大きい程、イオン化が困難であるのでイオン化傾向が小さい。逆に金属の酸化電位が負すなわち還元 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) 電位の絶対値の大きい程、イオン化が容易であるのでイオン化傾向が大である、たとえば Cu の酸化・還元電位は+0.34V で Zn のそれは-0.77V であるので、Znの方が Cu よりイオン化傾向は大であると言われてきた^{*6)}。

しかしながら、本研究により次のことが明らかになった。絶対0Vの半電池は $Pt | H^+(0m)$ であり^{*2)}、これを基準(0V)としたときの酸化電位はすべて負となり、その絶対値が大きい程イオン化傾向が大であるということである。絶対起電力0Vを基準にした場合酸化電位は、 $Pt(0.00V)$ [ただし $[H^+] = 0m$]、 $H(-0.06V)^{*7)}$ 、 $Cu(-0.55V)$ 、 $Ni(-0.61V)$ 、 $Pt(-0.82V)$ [ただし $[H^+] = 1m$] および $Zn(-1.65V)$ となる。標準白金水素ガス電極は $Pt | H^+(1m)(-0.82V)$ と $H | H^+(1m)(-0.06V)^{*7)}$ の合併したものであるので、起電力は $(-0.82) + (-0.06) = (-0.88V)$ である^{*1)}。このように $Pt | H^+(0m)$ を0Vとすれば、酸化電位の小さい程イオンになり易い。つまり酸化電位の小さい程イオン化傾向は大となる。これまで半電池の起電力は、酸化・還元反応 $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$ の電子によるものとされていたが、実際には $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + n/2 \cdot H_2 + ne^-$ または $M + n(OH)^- \rightarrow M(OH)_n + ne^-$ (ただし Pt のように OH^- により酸化されないものもある) の電子によることが分った。つまり半電池は $M | M^{n+}(xm)$ ではなく $M | H^+(xm)$ で表わされなければならない。

4. 結 論

白金水素ガス電極 $Pt | H | H^+(xm)$ は白金電極 $Pt | H^+(xm)$ と水素ガス電極 $H | H^+(xm)$ との複合電極であり、 $Pt | H^+(xm)$ の起電力は Pt の H^+ による酸化反応、一般的には $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2} \cdot H_2 + ne^-$ による電子により、 $H | H^+(xm)$ は H の電離反応 $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H \rightarrow H^+ + e^-$ による電子により生ずることが明らかになった。水素ガス電極の電気エネルギーと気体消滅による機械エネルギーを等置することにより、その起電力 $|0.059|V$ を計算により求めた。また半電池 $Pt | H^+(xm)$ と $Pt | H | H^+(xm)$ の起電力の差は $H | H^+(xm)$ の起電力であるが、その測定値は $|0.06|V$ であり計算値 $|0.059|V$ と極めて良い一致を示した。

白金水素ガス電極の起電力 ΔE を測定して pH を求めることができるのは、Pt が H^+ により酸化 ($Pt + 2H^+ \rightarrow Pt^{2+} + H_2 + 2e^-$) されて電子を放出するからである。このことより、起電力 ΔE と pH との関係式 $pH = \Delta E / 0.059 - 1$ を理論的に誘導することができた。この式の誘導にあたって用いられた式は、酸化反応 $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + n/2 \cdot H_2 + ne^-$ により生ずる電気エネルギーと気体の消滅により機械エネルギーを等置することによって得られた

(6)式 $nF \cdot \Delta E^\circ = \Delta E_n = 2.303RT/F \times \log V_n/V_1$ である。実は此の(6)式がネルンスト式なのである。したがってネルンスト式の対数項は、両電極反応により生ずる H_2 の体積比の対数を表わすもので、電解液中の金属イオンの濃度比の対数を表わすものではない。

半電池の起電力は極と H^+ との反応によって生ずる。したがって、これまで酸には溶解されないとされていた重金属といえども、酸には勿論水にも溶解することが分った。つまり、異種電極を水中に浸した水電池が可能であることが分った。事実 $Cu | H_2O | Zn$ は約1.0Vの起電力を生ずる。なおこの水電池はボルタ電池の溶液を水にしたものである。したがって、ボルタ電池の起電力発生メカニズムもダニエル電池のそれと同じである。

絶対起電力0Vの半電池は H^+ または OH^- と反応しない極を持つ $Pt | H^+(0m)$ あるいは $C | H^+(xm)$ である。

- * 1) いわゆる (標準) 水素電極 $Pt | H | H^+(1m)$ は、白金黒 (触媒) に水素ガスを通したとき起る反応 $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ のエネルギーを、電気エネルギーに変換する (標準) 水素ガス電極 $H | H^+(1m)$ と、白金 (黒) と H^+ との反応 $Pt + 2H^+ \rightarrow Pt^2 + H_2 + 2e^-$ のエネルギーを、電気エネルギーに変換する (標準) 白金電極 $Pt | H^+(1m)$ とが合併された電極である。したがって (標準) 白金水素ガス電極と呼ぶのが適切であると思われる。なお水素ガス電極 $H | H^+(xm)$ の起電力は、常に $Pt | H | H^+(xm)$ として測定されるので $Pt | H^+(xm)$ を基準としたものが測定される (図1)。
- * 2) 半電池の起電力は電子の流れによるので、電子を生じない半電池 $Pt | H^+(0m)$ *¹ が絶対 0V である。この絶対 0V を基準にすれば、すべての半電池の起電力は (-) である。ちなみに $Cu | Cu^{2+}(1m)$, $Pt | H^+(1m)$ および $Zn | Zn^{2+}(1m)$ の絶対起電力は、それぞれ (-0.54V), (-0.82V) および (-1.65V) である (図1)。
- * 3) 酸化反応(8)の反応が速い程極はより (-) となる。ダニエル電池では、Cu 極より Zn 極においてより反応(8)が進み易いので Zn 極が (-) 極となる。
- * 4) 標準水素電極の起電力は -0.059V であるのに、これを 0V として基準にしている。したがって被検液の $[H^+]$ が $10^0=1$ モル ($pH=0$) のとき、標準水素電極そのものとなるので、両者間の起電力の差は 0 となり測定できない。被検液の $[H^+]$ が $10^{-1}=0.1$ モル ($pH=1$) のとき、両者間の起電力の差は 0.059V となる。この 0.059V は実際には $pH=0$ の被検液の起電力である。したがって起電力より測定された pH は 1 を引かなければならない。
- * 5) 電池 (g) の起電力がネルンスト式より求めた 1.10V より変動するのは、活量の代りに濃度を用いたためと言う人もあるが、たとえば活量 1 の溶液はどのようにして作るのだろうか。
- * 6) 酸化 ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) 電位が正に対して、負の場合は還元 ($M^n + ne^- \rightarrow M$) 電位となる。酸化・還元電位と呼ばれる所以である。絶対0Vを基準にすると起電力はすべて (-) となるので、酸化電位と称すればよい。
- * 7) Hの電離 $H \rightarrow H^+ + e^-$ からの e^- による起電力であるが、この電離は Pt (黒) が触媒となって起こる。触媒が存在しないときはこの電離は起こらない。