

標準水素電極の絶対起電力

——水電池の理論——

濱田圭之助・Moktar Bin RASHID*)

長崎大学教育学部化学教室

(昭和62年10月31日受理)

Absolute Potential of Standard Hydrogen Electrode

——Theory of Water Cell——

Keinosuke HAMADA and Moktar Bin RASHID*)

Department of Chemistry, Faculty of Education

Nagasaki University, Nagasaki, Japan

(Received Oct. 31, 1987)

Abstract

The potential of a half cell has neither been obtained by calculation nor by experiment. The potential between a standard hydrogen electrode whose potential is assumed to be 0 V and a half cell whose potential is unknown is defined to be the potential of the half cell so that only a relative potential can be obtained. The potential of a standard hydrogen electrode is induced by the energy of reaction ($H^+ + e^- \rightarrow H$) which produces mechanical work $RT \cdot \ln V_1/V_0$, and equals to an electrical energy $F \cdot \Delta E^\circ$. Therefore, the absolute potential ΔE° of a standard hydrogen electrode is calculated to be 0.059 V from the equation $F \cdot \Delta E^\circ = RT \cdot \ln V_1/V_0$, and the value is confirmed experimentally.

It has been known that the potential of Daniell cell as well as Voltaic cell is caused by the energy of reaction of $M + 2nH^+ \rightarrow M^{2n+} + nH_2$. Therefore the water cell in which water is used instead of electrolyte solution is possible to be produced.

1. 序 論

半電池の起電力は、計算によっても実験によっても求めることができないので、標準水

※) Teacher's Training Student from Malaysia

素電極の起電力を 0V として、起電力未知の半電池とバッテリーを組み、このバッテリーの電圧をもって半電池の起電力とした。つまり相対的な起電力しか得られなかった。しかしながら半電池の起電力は、半電池内で起る反応によるエネルギーが、電気エネルギーに変換されることによって生ずる。このことから標準水素電極の起電力を計算して 0.059V を得た。またボルタ電池は勿論ダニエル電池も、反応 $M + 2nH^+ \rightarrow M^{2n+} + nH_2$ の反応エネルギーが電気エネルギーに転換されるものであることが分かった。したがって、電解液を水に代えた水電池も可能である。

2. 標準水素電極の起電力

2・1 水素電極の起電力と H^+ 濃度

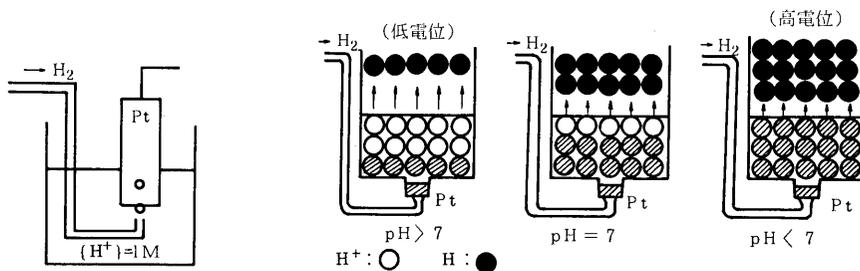


図1 標準水素電極

図2 H^+ 濃度と反応 $H^+ + e^- \rightarrow H$

水素電極は、白金黒を H^+ を持つ電解液中に漬け、これに水素ガスを流したものである(図1)。白金極において $2(H^+ + e^-) \rightarrow 2H \rightarrow H_2 \dots (1)$ の反応が起るが、電解液の H^+ 濃度により、上の反応 $H^+ + e^- \rightarrow H$ に遅速を生ずる。すなわち H^+ 濃度が大きたとえば H^+ の飽和溶液であれば、白金黒により解離してできた H^+ は直ちに反応して H を生ずるが、 H^+ 濃度が小さいときには H^+ が電解液中にとけ込み、液が H^+ で飽和した後はじめて反応がすすむ。すなわち電解液の H^+ 濃度が高い程、一定時間に反応 $H^+ + e^- \rightarrow H$ が速く起ることになり、生ずる電気エネルギーも大となる。つまり電解液の H^+ が高い程起電力は大となる。この関係を図2に模式的に示した。

2・2 標準水素電極の絶対起電力

2・2・1 計算

水素電極の起電力は、反応 $H^+ + e^- \rightarrow H$ によって生ずる。いまかりに 1モルの H^+ が 1モルの H になったとすると、流れる電流は 1F である。標準水素電極の起電力を ΔE° とすると、電気エネルギーは $F \cdot \Delta E^\circ$ クーロム・ボルトとなる。また 1モルの気体の生成による膨張の仕事は $P \Delta V = P f dV = RT \int_0^1 dV/V = RT \cdot \ln V_1/V_0 \dots (2)$ となる。(2)式の $\ln V_1/V_0$ は最初存在した気体の体積 V_0 (今の場合 $V_0 = 0$) と、生成した気体の体積 V_1 (今の場合 1モルの気体) の比であるので $\ln V_1/V_0 = \ln V_1 = \Delta n \dots (3)$ となる。 $\Delta n = 1$ であるので $\ln V_1 = 2.303 \times \log 10 \dots (4)$ でなければならない。発生する電気エネルギー

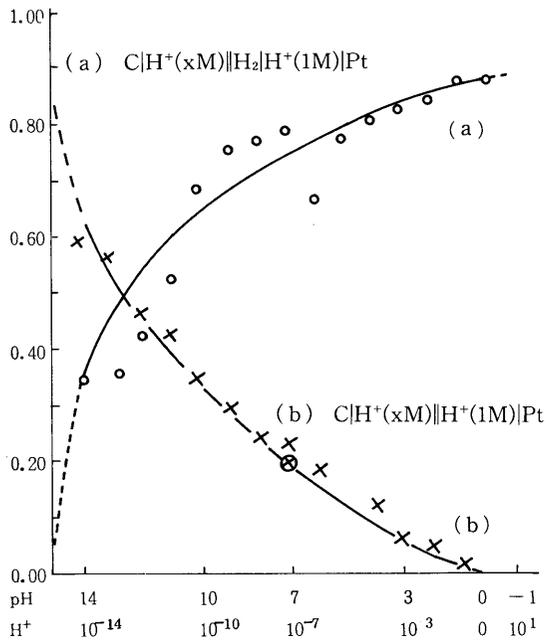


図3 標準水素電極の絶対起電力の測定

電池 (a) においては曲線 a の示すように $pH = \infty$ への外挿値は $\sim 0.06V$ である。これが反応 $H^+ + e^- \rightarrow H$ による起電力である。また電池 (a) の最高値 $\sim 0.88V$ と電池 (b) の最高値 $\sim 0.82V$ の差 $\sim 0.06V$ も反応 $H^+ + e^- \rightarrow H$ による起電力である。標準水素電極の絶対起電力の計算値 $0.059V$ とよく一致している。ちなみに $\sim 0.82V$ は Pt と H^+ との反応エネルギーによる起電力である^{*2)}。

3. ダニエル電池, ボルタ電池および水電池

3・1 ダニエル電池

ダニエル電池は、銅および亜鉛電極をそれぞれ Cu^{2+} および Zn^{2+} 水溶液に浸した電池である。 $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1M$, 液温 $25^\circ C$ のときのダニエル電池の標準起電力は $1.11V$ である。 Cu および Zn の標準酸化・還元電位がそれぞれ $+0.34V$ と $-0.77V$ であるので、その差 $\{0.34 - (-0.77)\} = 1.11V$ となる。ダニエル電池の電解液の Cu^{2+} および Zn^{2+} 濃度を変えて、標準水素電極の起電力を基準にして、銅極および亜鉛極の起電力を測定した結果を図4に示す。

各電極の酸化・還元電位は、それぞれのイオン濃度が、高い時と低い時に直線上に載り、

$F \cdot \Delta E^\circ$ と膨脹による機械エネルギーとは等しいので、標準水素電極 ($[H^+] = 1M$, 液温 $25^\circ C$) の起電力 ΔE° は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= RT/F \cdot \ln V_1/V_0 \\ &= RT/F \cdot \ln [H^+ = 1M] \\ &= RT/F \cdot 2.303 \times \log 10 \\ &\dots\dots(5) \end{aligned}$$

これより $\Delta E^\circ = 0.059V$ を得た^{*1)}。

2・2・2 実 測

—炭素電極と水素電極間の起電力—
標準水素電極の絶対起電力を測定するのであるから、標準水素電極と電池を組む相手の半電池の起電力は $0V$ でなければならない。この半電池として炭素電極を選び、電解液の H^+ 濃度を変えて、標準水素電極との間の起電力を測定した (図3)。

*1) 気体定数 $R = 8.314J/K \cdot mol$, 電気素量 $e = 1.062 \times 10^{-19} coulomb$, ファラデー定数 $F = 96,500 coulomb$, $1 \text{ ジュール} = 1 \text{ coulomb} \cdot \text{volt} = 0.23901 \text{ cal}$

*2) イオン化傾向が H より小さい元素は酸に溶解しないとされているが、白金さえも酸にとけるのである。イオン化傾向の大小は、元素の酸に溶解する傾向を示すものである。

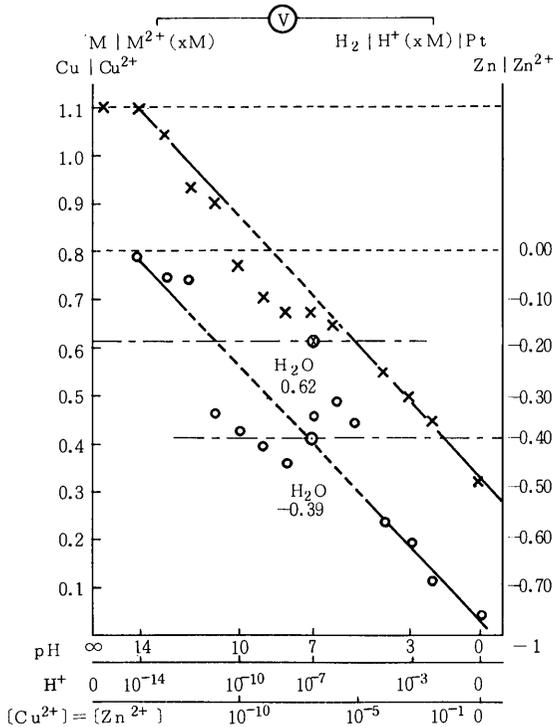


図4 CuおよびZnイオン濃度と酸化還元電位

および $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ の反応によるものである。

3・3 水電池—排水電池—

先にボルダ電池の起電力は、金属と H⁺ との反応によるエネルギーにより生ずるものであることを述べた。したがって、H⁺ と OH⁻ に解離する水の場合にも起電力を生ずるはずである。電解液を水とした場合、ダニエル電池の場合も起電力を生じ、予想されるところと一致した。したがって水電池の可能性が考えられる。すなわち水の中に、異種金属極を浸けるだけで電池ができる。両金属の酸化・還元電位の差が大きい程、起電力の大きい水電池が得られるはずである。各種金属を電極として、今後実験を重ねる積りである。

排水電池とは図5に示すように、工場排水中に多孔質アルミナ隔壁を挟んで電極(CとFe)を入れると、0.34Vの起電力を生じ液が次第に中性化されてくる。電流0.62mAが小さいので、電池としてはともかく工場排水の中和に役立つ、という特許記事(昭和62年6月 朝日新聞)がある。この排水電池も結局ボルタ電池と同じもので、Fe極では $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ の反応を生じて、排水が中和されるわけで

その差は大体 11.1V になる。イオン濃度の中央付近で酸化・還元電位が直線上に載らないのは、それぞれの電解液のイオン濃度を調製するとき水で稀釈してゆくが、水自身 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$ をもっているの、稀釈に際して高い $[H^+]$ あるいは $[OH^-]$ の領域では、水の持つ H⁺ あるいは OH⁻ の影響は現われないが、中間の領域ではこの影響が現われるためである。

ダニエル電池の起電力は $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ および $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ のように、金属の酸化反応によるエネルギーにより生ずる。

3・2 ボルタ電池

ボルタ電池は、銅および亜鉛を硫酸溶液に浸したものである。ボルタ電池の起電力のエネルギーは、明らかに $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$

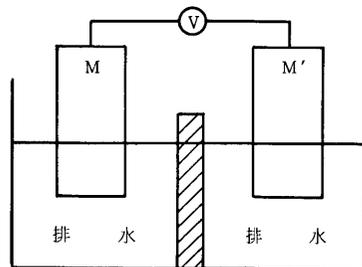


図5 排水電池

ある。C極は単に電子の通路であるので起電力は生じない。ボルタ電池と同じものであるので多孔質の隔壁は必要ない。極は電導性の物質であれば何でも構わないわけであるが、酸化・還元電位の差の大きい物質を極に選べば、高電位の電池を得ることができる。電解液としては、排水，酸，水，何でも H^+ を含んでおればよいわけである。

5. ま と め

電池は、化学反応の結果生ずるエネルギーを、電気エネルギーに変換するものである。水素電極については、反応 $H^+ + e \rightarrow H$ の結果生ずるエネルギーを基に、絶対起電力を計算して 0.059V を得ると共に、実験によりこれを確認した。ダニエル電池およびボルタ電池は共に、反応 $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + n/2H_2 + ne^-$ のエネルギーによるものであることが判明した。このことから水電池の可能性が予言できた。また塩橋を銅線で代えることができる、つまり塩橋は電子を流すアースの役目であることが分かった。