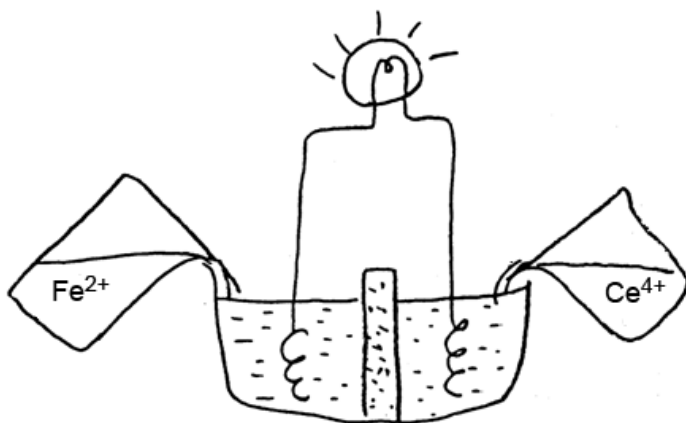
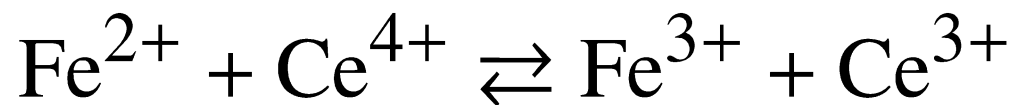


電気化学

垣内 隆

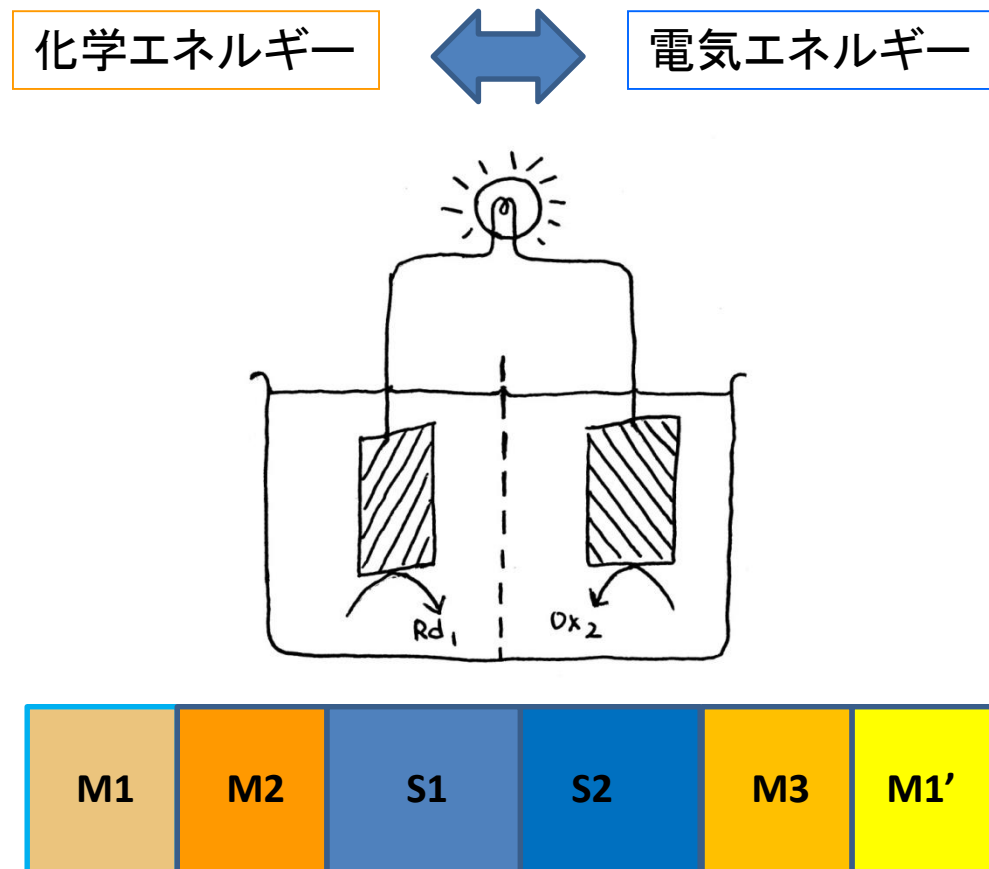
2. 電位1

電池のエネルギーはどこから？



1. 電極を2本使う。
2. 直接混じり合わないようしながら、電流は流す。

電池におけるエネルギー変換



電池は分離(隔膜)が必須

電池は界面だらけ

化学反応エネルギー

定温・定圧では、Gibbs エネルギー G

物理量の記号はイタリック(斜体)

物理量の単位はローマン(立体)

Gibbs 化学反応エネルギー



電気エネルギー

定量的にどう関係している？

物理量のおさらい

電気量 (Electric charge, Electrical charge)
SI 単位 Coulomb (C)

電気素量

電子の電荷

$$1.602176565 (35) \times 10^{-19} \text{ C}$$
$$1.602\,176\,6208(98) \text{ (CODATA2014)}$$

1 mol (Avogadro定数 $N_A = 6.02214129 (27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) 集まると
 $6.022\,140\,857(74) \text{ (CODATA2014)}$

Faraday 定数

$$F = 96485.3365 (21) \text{ C mol}^{-1} \text{ CODATA}$$
$$96\,485.332\,89(59) \text{ (CODATA2014)}$$

Wikipedia

96485.3315 (11/11/2012)

96485.3365 (21) (11/19/2013)

9.648533289(59) (11/22/2016)

CODATA (The Committee on Data for Science and Technology)
<http://www.codata.org/>

(注) : () は標準不確かさを表す。

たとえば

$6.6742(10) \times 10^{-11}$ は、

値が

6.6742×10^{-11}

その標準不確かさが

0.0010×10^{-11}

という意味。

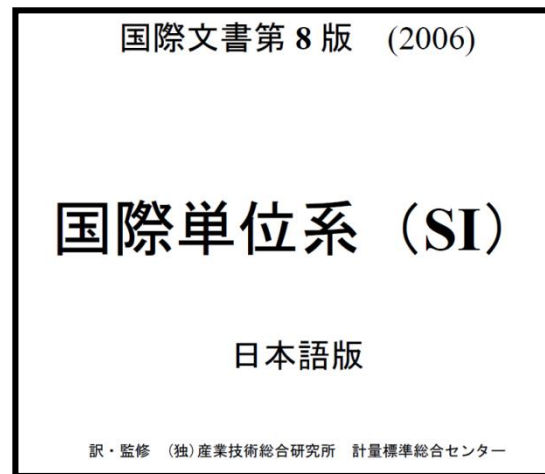
SI 単位

SI 単位系で採用されている単位

例 m (cal、inch、尺 などは、非SI)

SI単位系: 国際的に合意された単位系

Le Système International d'Unité の略。



2010年の調整による主な基礎物理定数の推奨値

NMIJ(計量標準総合センター)
<http://www.nmij.jp/library/codata/>

CODATA (The Committee on Data for Science and Technology)

(注)：() は標準不確かさを表す。例えば $6.6742(10) \times 10^{-11}$ は、値が 6.6742×10^{-11} 、標準不確かさが 0.0010×10^{-11} の意味である。

定 数	記 号	推奨値(注)	単 位	相対標準不確かさ(1 σ)
真空中の光速	c, c_0	299 792 458	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	(定義値)
真空の透磁率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ $= 12.566\,370\,614 \cdots \times 10^{-7}$	$\text{N} \cdot \text{A}^{-2}$	(定義値)
真空の誘電率	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2 = 8.854\,187\,817 \cdots \times 10^{-12}$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	(定義値)
万有引力定数	G	$6.673\,84(80) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$	1.2×10^{-4}
プランク定数	h	$6.626\,069\,57(29) \times 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$	4.4×10^{-8}
$\hbar/2\pi$		$1.054\,571\,726(47) \times 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$	4.4×10^{-8}
電気素量	e	$1.602\,176\,565(35) \times 10^{-19}$	C	2.2×10^{-8}
磁束量子	Φ_0	$2.067\,833\,758(46) \times 10^{-15}$	Wb	2.2×10^{-8}
コンダクタンス量子	G_0	$7.748\,091\,7346(25) \times 10^{-5}$	S	3.2×10^{-10}
電子の質量	m_e	$9.109\,382\,91(40) \times 10^{-31}$	kg	4.4×10^{-8}
陽子の質量	m_p	$1.672\,621\,777(74) \times 10^{-27}$	kg	4.4×10^{-8}
陽子・電子質量比	m_p/m_e	1836.152 672 45(75)		4.1×10^{-10}
微細構造定数	α	$7.297\,352\,5698(24) \times 10^{-3}$		3.2×10^{-10}
その逆数	α^{-1}	137.035 999 074(44)		3.2×10^{-10}
リュードベリ定数	R_∞	10 973 731.568 539(55)	m^{-1}	5.0×10^{-12}
アボガドロ定数	$N_A L$	$6.022\,141\,29(27) \times 10^{23}$	mol^{-1}	4.4×10^{-8}
ファラデー定数	F	96 485.3365(21)	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$	2.2×10^{-8}
気体定数	R	8.314 4621(75)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	9.1×10^{-7}
ボルツマン定数	k	$1.380\,6488(13) \times 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	9.1×10^{-7}
シュテファン・ボルツマン定数	σ	$5.670\,373(21) \times 10^{-8}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$	3.6×10^{-6}
原子質量定数	m_u	$1.660\,538\,921(73) \times 10^{-27}$	kg	4.4×10^{-8}
ジョセフソン定数	K_J	$483\,597.870(11) \times 10^9$	$\text{Hz} \cdot \text{V}^{-1}$	2.2×10^{-8}
フォン・クリッツィング定数	R_K	25 812.807 4434(84)	Ω	3.2×10^{-10}

CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014*

Peter J. Mohr[†], David B. Newell[‡], Barry N. Taylor[§]

National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8420, USA

(Dated: 25 June 2015)

This document gives the 2014 self-consistent set of values of the constants and conversion factors of physics and chemistry recommended by the Committee on Data for Science and Technology (CODATA). These values are based on a least-squares adjustment that takes into account all data available up to 31 December 2014. The recommended values may also be found at physics.nist.gov/constants.

TABLE I An abbreviated list of the CODATA recommended values of the fundamental constants of physics and chemistry based on the 2014 adjustment.

Quantity	Symbol	Numerical value	Unit	Relative std. uncert. u_r
speed of light in vacuum	c, c_0	299 792 458	m s^{-1}	exact
magnetic constant	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	N A^{-2}	
		$= 12.566\,370\,614\dots \times 10^{-7}$	N A^{-2}	exact
electric constant $1/\mu_0 c^2$	ϵ_0	$8.854\,187\,817\dots \times 10^{-12}$	F m^{-1}	exact
Newtonian constant of gravitation	G	$6.674\,08(31) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$	4.7×10^{-5}
Planck constant	h	$6.626\,070\,040(81) \times 10^{-34}$	J s	1.2×10^{-8}
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.054\,571\,800(13) \times 10^{-34}$	J s	1.2×10^{-8}
elementary charge	e	$1.602\,176\,6208(98) \times 10^{-19}$	C	6.1×10^{-9}
magnetic flux quantum $h/2e$	Φ_0	$2.067\,833\,831(13) \times 10^{-15}$	Wb	6.1×10^{-9}
conductance quantum $2e^2/h$	G_0	$7.748\,091\,7310(18) \times 10^{-5}$	S	2.3×10^{-10}
electron mass	m_e	$9.109\,383\,56(11) \times 10^{-31}$	kg	1.2×10^{-8}
proton mass	m_p	$1.672\,621\,898(21) \times 10^{-27}$	kg	1.2×10^{-8}
proton-electron mass ratio	m_p/m_e	1836.152 673 89(17)		9.5×10^{-11}
fine-structure constant $e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	α	$7.297\,352\,5664(17) \times 10^{-3}$		2.3×10^{-10}
inverse fine-structure constant	α^{-1}	137.035 999 139(31)		2.3×10^{-10}
Rydberg constant $\alpha^2 m_e c/2\hbar$	R_∞	10 973 731.568 508(65)	m^{-1}	5.9×10^{-12}
Avogadro constant	N_A, L	$6.022\,140\,857(74) \times 10^{23}$	mol^{-1}	1.2×10^{-8}
Faraday constant $N_A e$	F	96 485.332 89(59)	C mol^{-1}	6.2×10^{-9}
molar gas constant	R	8.314 4598(48)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	5.7×10^{-7}
Boltzmann constant R/N_A	k	$1.380\,648\,52(79) \times 10^{-23}$	J K^{-1}	5.7×10^{-7}
Stefan-Boltzmann constant $(\pi^2/60)\hbar^4/\pi^2 c^2$	σ	$5.670\,367(13) \times 10^{-8}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$	2.3×10^{-6}
Non-SI units accepted for use with the SI				
electron volt (e/C) J	eV	$1.602\,176\,6208(98) \times 10^{-19}$	J	6.1×10^{-9}
(unified) atomic mass unit $\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	u	$1.660\,539\,040(20) \times 10^{-27}$	kg	1.2×10^{-8}

物理量のおさらい

電圧 (Electric potential difference, Voltage)

電気化学では “electric” をつけないこととし

記号 : V ただし、電気化学では E

単位 : Volt (V)

$$V = J / C = Nm / C$$

電流 (Current, Electric current)

記号 I または i

単位 Ampere (A)

$$A = C / s$$

抵抗 (Resistance)

記号 R

単位 Ohm (Ω)

$$\Omega = V/A$$

物理量の記号はイタリック (斜体)

物理量の単位はローマン (立体)

電力 electric power

記号と定義（直流） $P = EI$

単位 $\mathbf{W = J\ s^{-1}}$

電力量 electric energy

単位 $\mathbf{W\ s = J}$

日常的には $\mathbf{Wh}$

電場の強さ E

単位 $\mathbf{V\ m^{-1}}$

物理量の記号はイタリック（斜体）

物理量の単位はローマン（立体）

ゲオルク・ジモン・オーム (Georg Simon Ohm,
[1789年3月16日](#) - [1854年7月6日](#))



アンドレ=マリ・アンペール (André-Marie
Ampère, [1775年1月20日](#) - [1836年6月10日](#))



アレッサンドロ・ジュゼッペ・アントニオ・アナスタ
タージオ・ヴォルタ伯爵 (Il Conte Alessandro
Giuseppe Antonio Anastasio Volta、[1745年2
月18日](#) - [1827年3月5日](#))



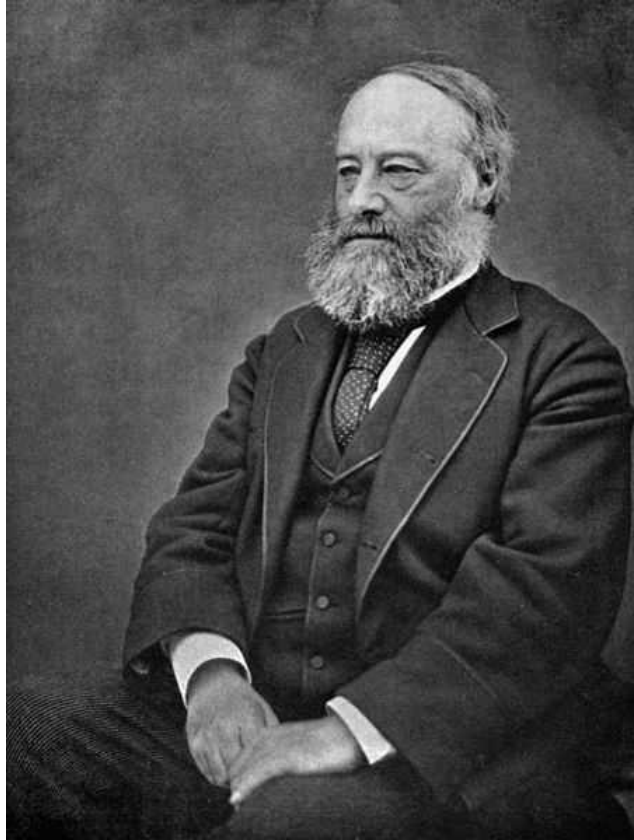
シャルル-オーギュスタン・ド・クーロン
(Charles-Augustin de Coulomb、[1736年6月14日](#) - [1806年8月23日](#))



マイケル・ファラデー (Michael Faraday, [1791年](#)
[9月22日](#) - [1867年8月25日](#))



ジェームズ・プレスコット・ジュール([英](#): James Prescott Joule、[1818年12月24日](#) - [1889年10月11日](#))



ジェームズ・ワット(英: James Watt, [FRS](#), [FRSE](#)、[1736年1月19日](#) - [1819年8月25日](#))



電位、電位差、電圧

電位 (electrical) potential

電位差 (electrical) potential difference

電圧 voltage

V の定義

ある点から別の点まで、1 C の電荷を動かすときの仕事（エネルギー）が 1 J である時、これらの点の間の電位差は1V である。

電位差 = 電圧

差なので、絶対的な値ではない。

差だけが問題なら、これで良い

電位 とは？

定義からして、絶対値ではあり得ない。

ある特定の（公認の）基準から測った電位差のこと

電気化学では、「****電位」が、たくさん登場する

電極電位

標準電極電位

表面電位

内部電位

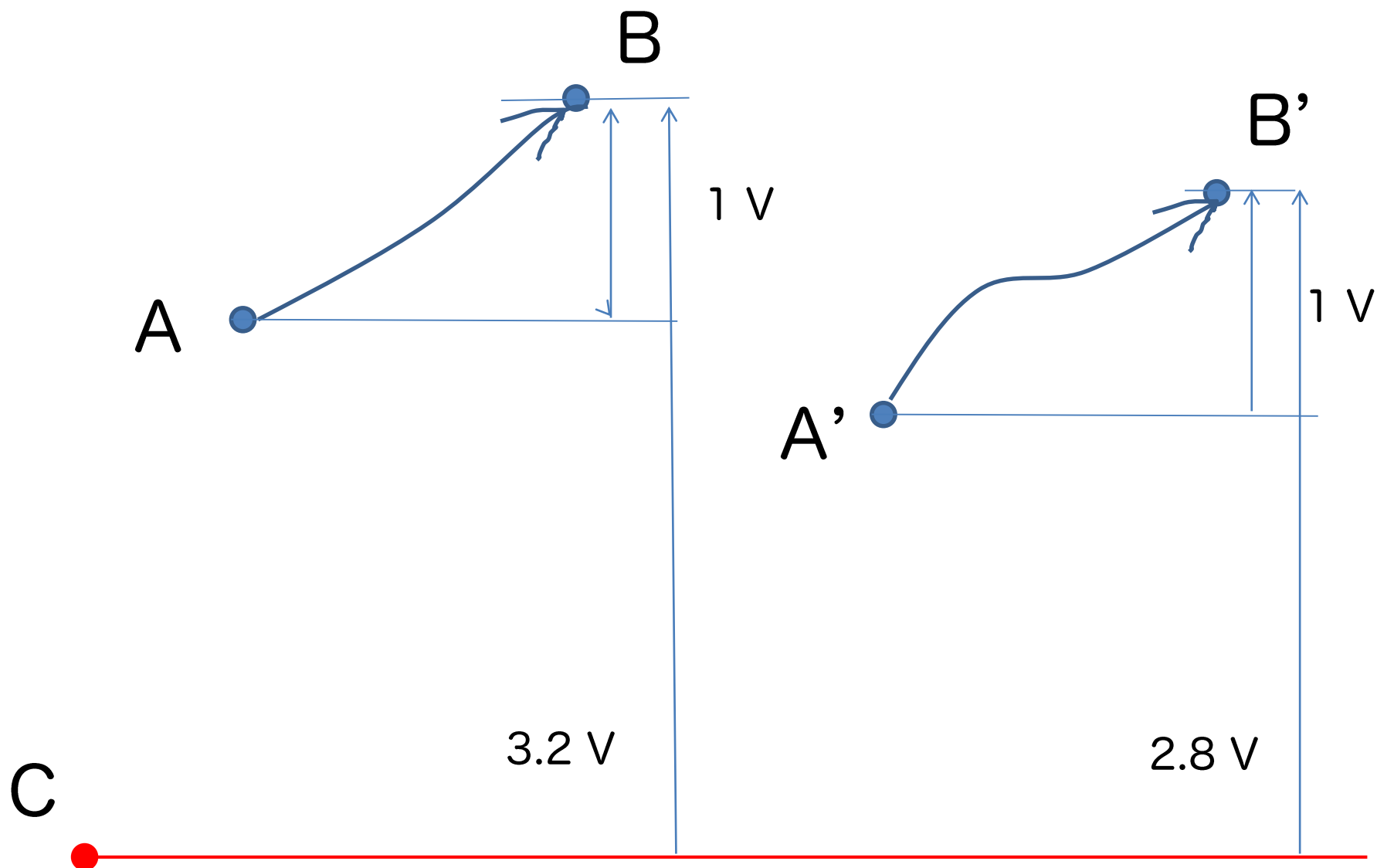
拡散電位

などなど

電位差 >>> 電位

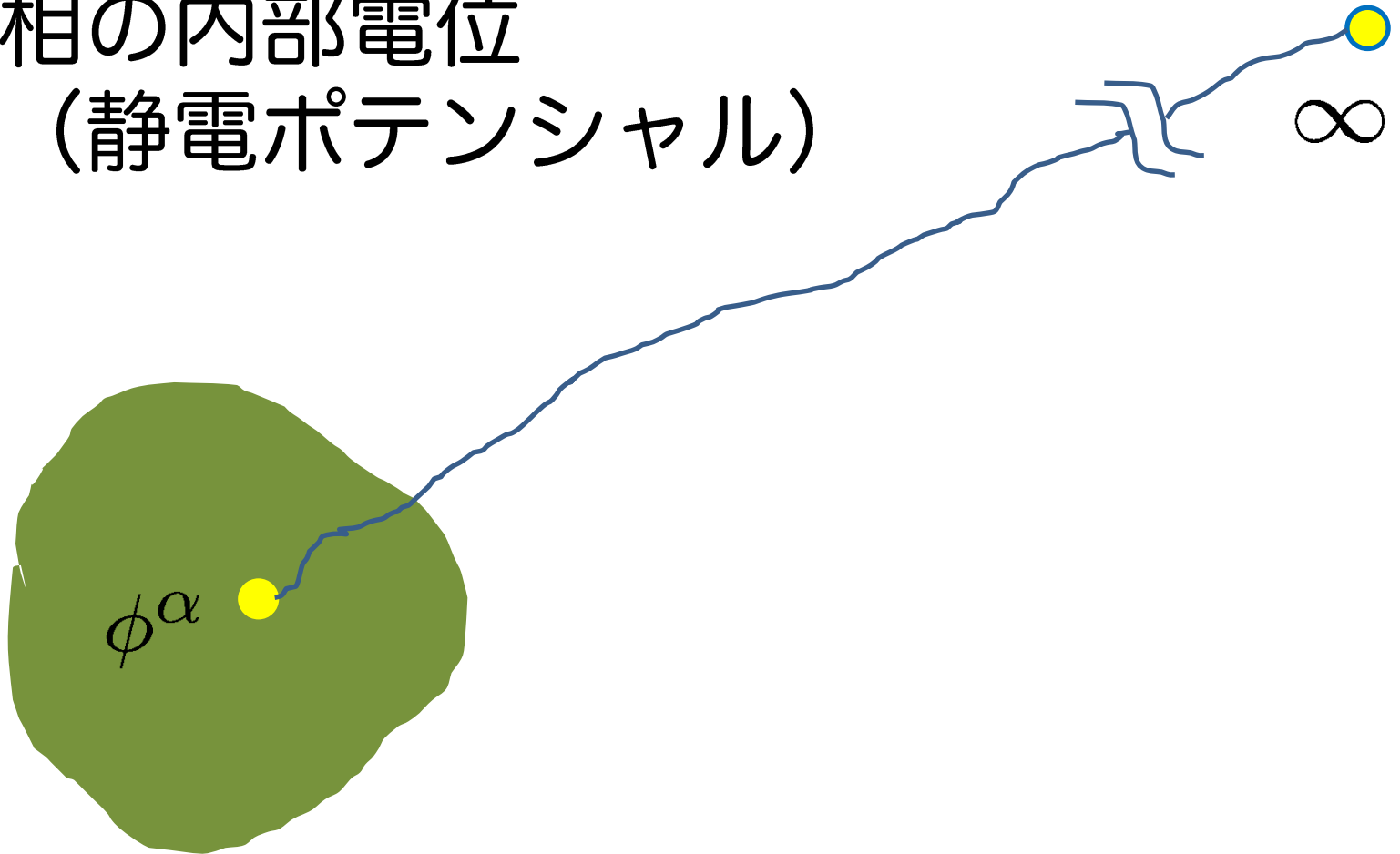
差はふつう、省かれている

電圧と電位、電位差



(物理: 真空中の無限遠; 電気化学: 参照電極または溶液の内部電位)

α 相の内部電位 (静電ポテンシャル)

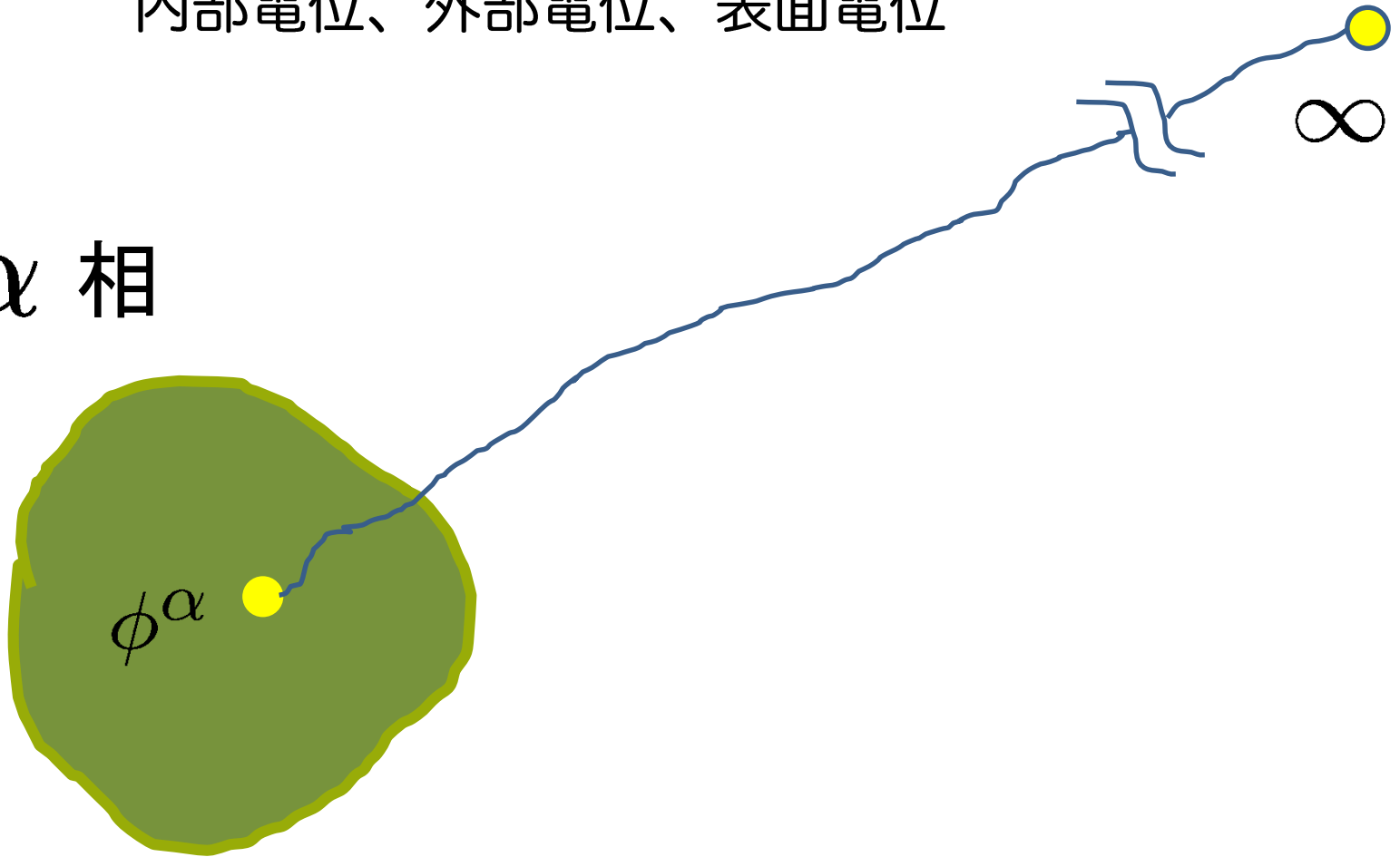


真空中の無限遠から α 相 に点電荷
を持ち込むのに要する仕事

点電荷が電子電荷（正の）を運び、要した仕事は 1 eV
なら、内部電位は 1 V である。

内部電位、外部電位、表面電位

α 相



$$\phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

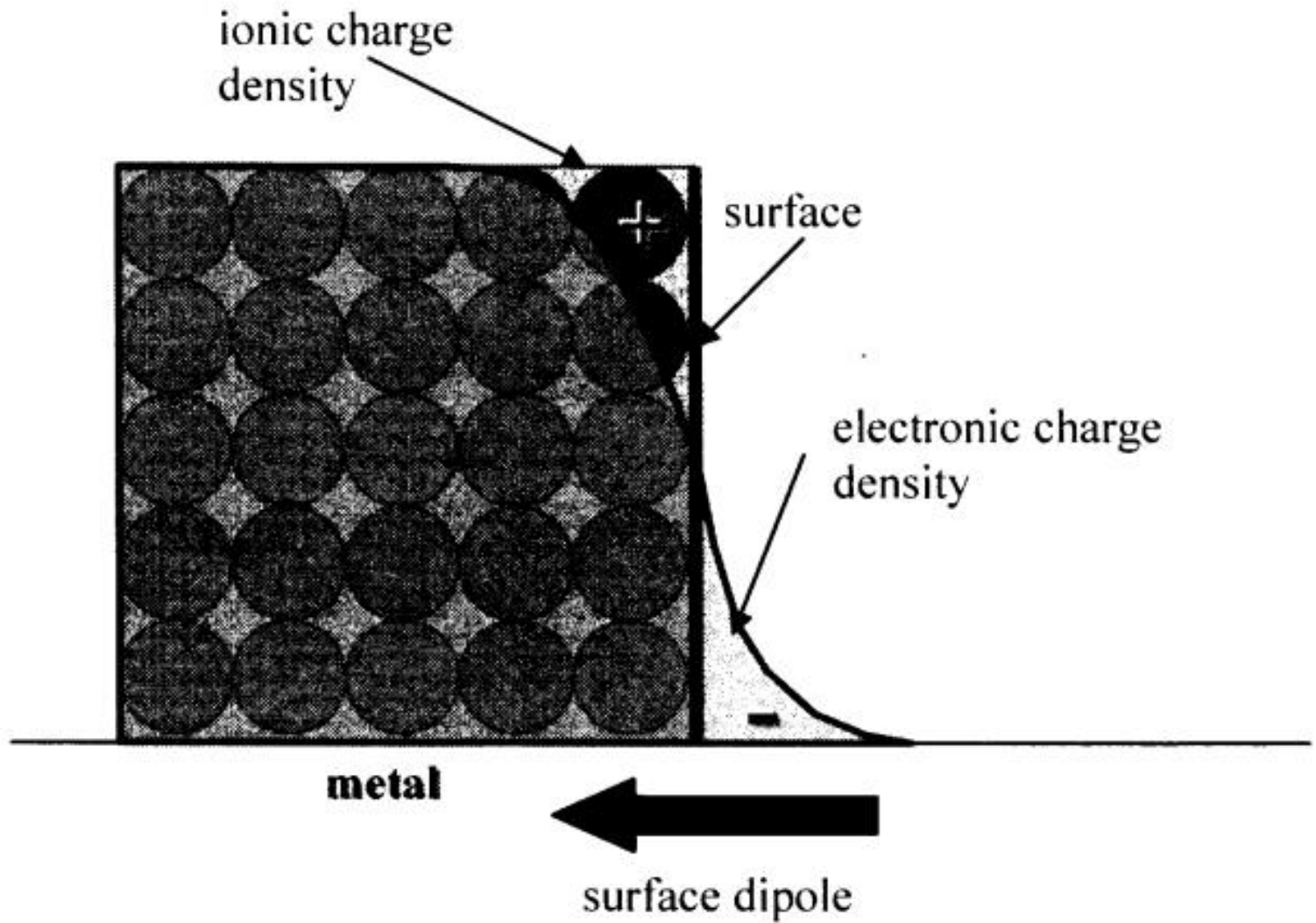
内部電位
Inner

外部電位
Outer

表面電位
Surface

表面電位の例

金属の切断面



電気化学(化学と電気の相互変換)では、

電子

イオン

中性物質

が、電気化学系でどのような振る舞いをするか。

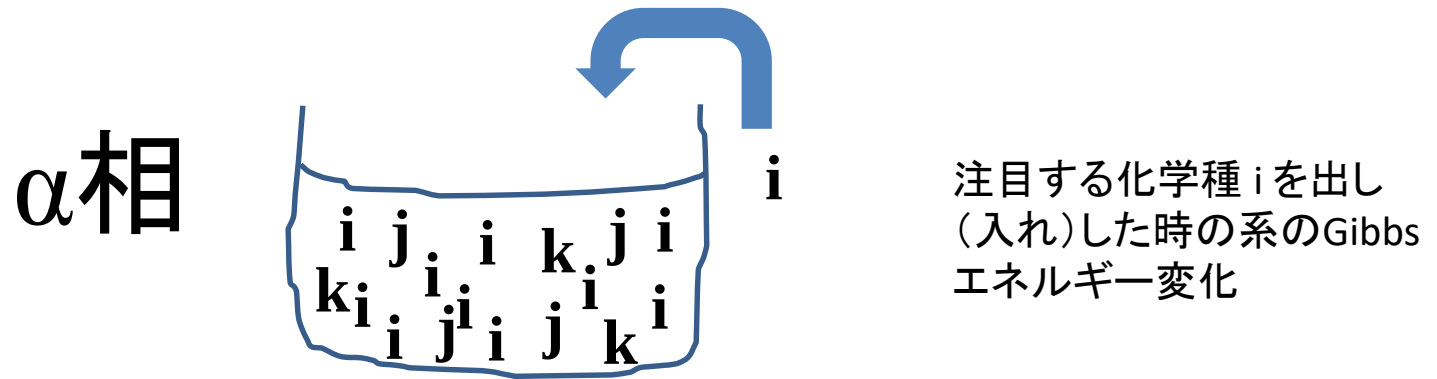
これらの化学種の、エネルギー (熱力学的なエネルギー) は？

i 種の化学ポテンシャル

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

系のギブズエネルギー

化学ポテンシャルとは？



上付き添え字で相を

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{h \neq i}^\alpha}$$

i 以外の化学
種の数(濃度)
を一定にする

下付き添え字で化学種を

偏微分の際に、これら
の変数を一定に保つ

i が帯電粒子(電子やイオン)なら そのエネルギーには静電エネルギーの部分が大きく寄与するだろうから、その部分だけ、別に書き出すと便利(だろう)。

化学的な部分と電氣的な部分を分けて考えても良いだろう. . . .

化学種 i の電荷(電子電荷
当たりの。符号を含む*)

Faraday 定数

系 α の内部電位 ϕ^α を使って

$$\mu_i^\alpha = \underbrace{\mu_{i,\text{chem}}^\alpha}_{\text{化学的寄与}} + \underbrace{z_i F \phi^\alpha}_{\text{電氣的寄与}}$$

電気化学ポテンシャルと呼ばれることがある。波形記号(tilde)をつけることもある。

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_{i,\text{chem}}^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

* z_i is the **charge** on ionic species i in **signed** units of **electronic charge**

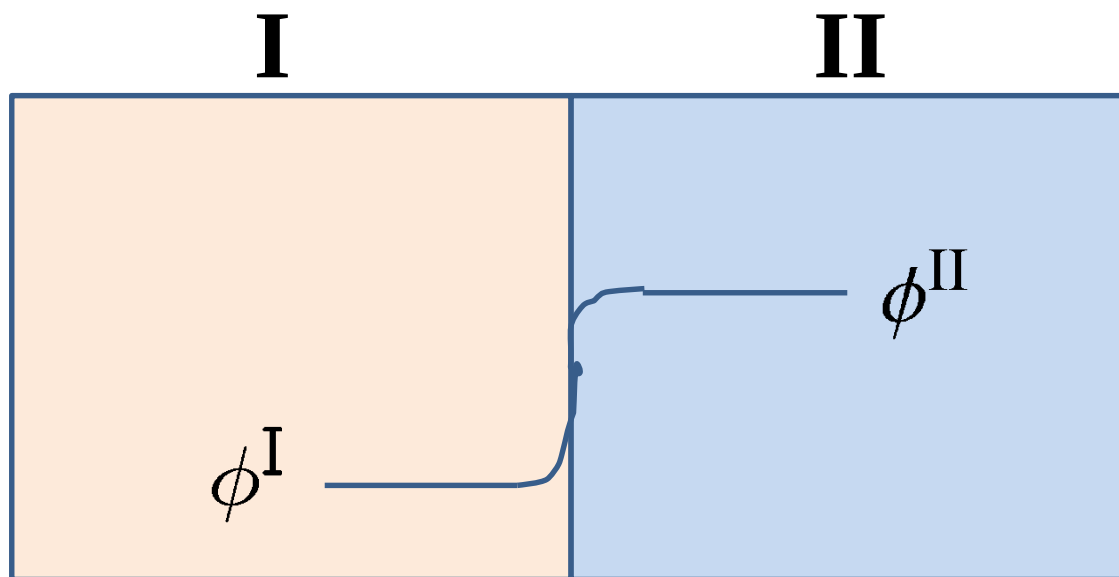
電子の化学ポテンシャル

i が相 α 中にある電子なら

$z_i = -1$ であるから

$$\mu_e^\alpha = \mu_{e,\text{chem}}^\alpha - F\phi^\alpha$$

二つの異なる金属 I とII が接触すると電位差が生じる



$$\mu_e^I = \mu_{e,\text{chem}}^I - F\phi^I \qquad \mu_e^{\text{II}} = \mu_{e,\text{chem}}^{\text{II}} - F\phi^{\text{II}}$$

平衡の時、 $\mu_e^I = \mu_e^{\text{II}}$

$$\phi^{\text{II}} - \phi^I = \frac{1}{F}(\mu_{e,\text{chem}}^{\text{II}} - \mu_{e,\text{chem}}^I)$$

ここで、哲学的（？！）問題

存在すること

熱力学的に測定可能

別物

```
graph BT; A[別物] --> B[存在すること]; A --> C[熱力学的に測定可能];
```

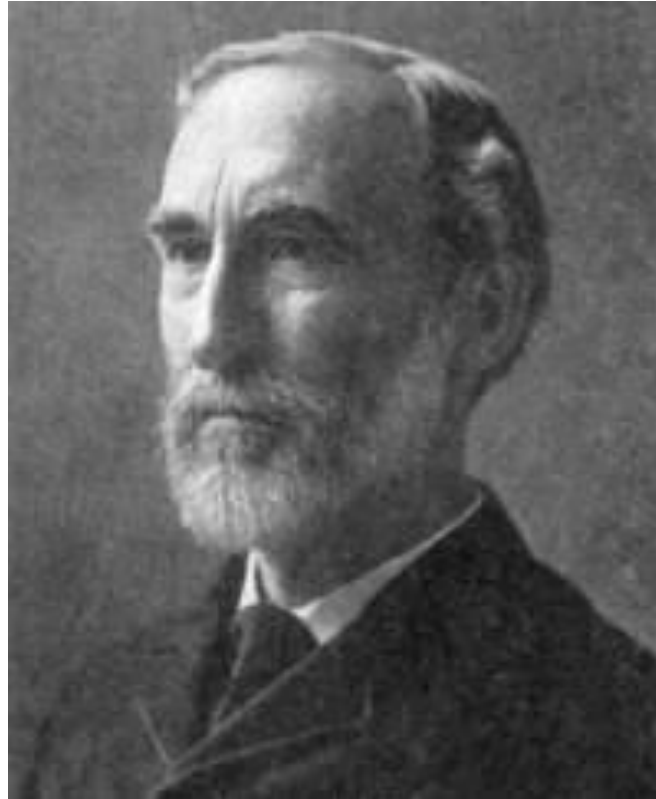
異なる 2 相間の電位差は（熱力学的には）測定不可

J. W. Gibbs (1899)

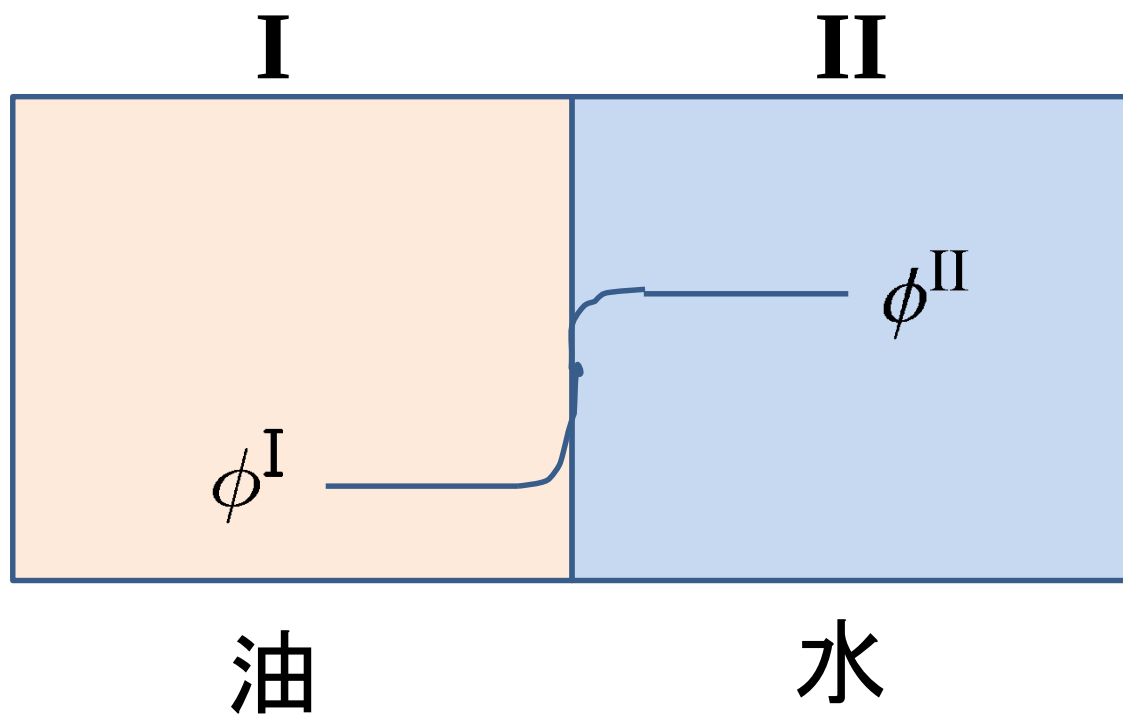
Professor W. D. Bancroft 教授への手紙

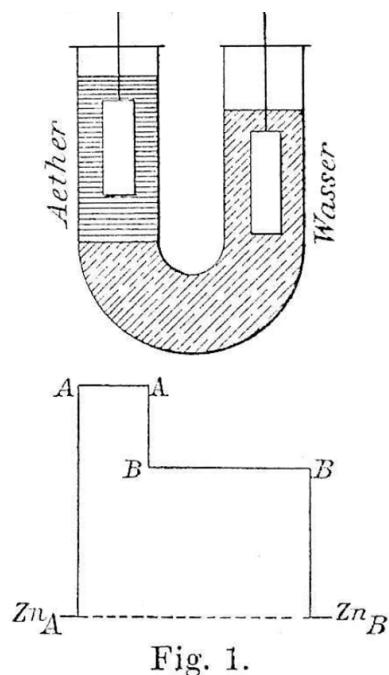
Again, the consideration of the electrical potential in the electrolyte, and especially the consideration of the difference of potential in electrolyte and electrode, involves the consideration of quantities of which we have no apparent means of physical measurement, while the difference of potential in “pieces of metal of the same kind attached to the electrodes” is exactly one of the things which we can and do measure.

ジョサイア・ウィラード・ギブズ (Josiah Willard Gibbs, [1839年2月11日](#) - [1903年4月28日](#))



二つの異なる(混じり合わない)電解質溶液が接触すると電位差





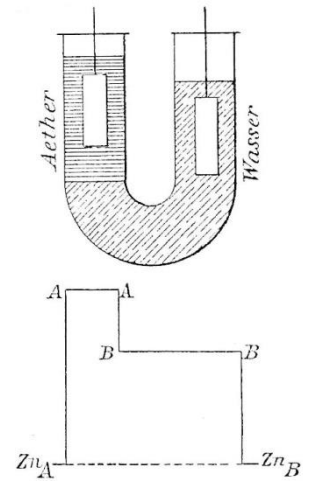
R. Luther, "Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht,"
Z. phys. Chem., **19**, 529-571 (1896).

Robert (Thomas Dietrich) Luther
(02.01.1868 [21.12.1867] Moskau - 17.04.1945 Dresden)

混じり合わない2相間の電位差は熱力学的には、測定できないことを明確に述べている。

Distribution potential across O|W interface

(R. Luther in 1896)



$$\bar{F}_A^+ + RT \ln c_A + E\pi_A = \bar{F}_B^+ + RT \ln c_B + E\pi_B$$

$$\bar{F}_A^- + RT \ln c_A - E\pi_A = \bar{F}_B^- + RT \ln c_B - E\pi_B.$$

Subtrahieren wir die untere Gleichung von der oberen, so erhalten wir

$$\bar{F}_A^+ - \bar{F}_A^- + 2E\pi_A = \bar{F}_B^+ - \bar{F}_B^- + 2E\pi_B$$

oder

$$\pi_A - \pi_B = \frac{(\bar{F}_B^+ - \bar{F}_B^-) - (\bar{F}_A^+ - \bar{F}_A^-)}{2E}.$$



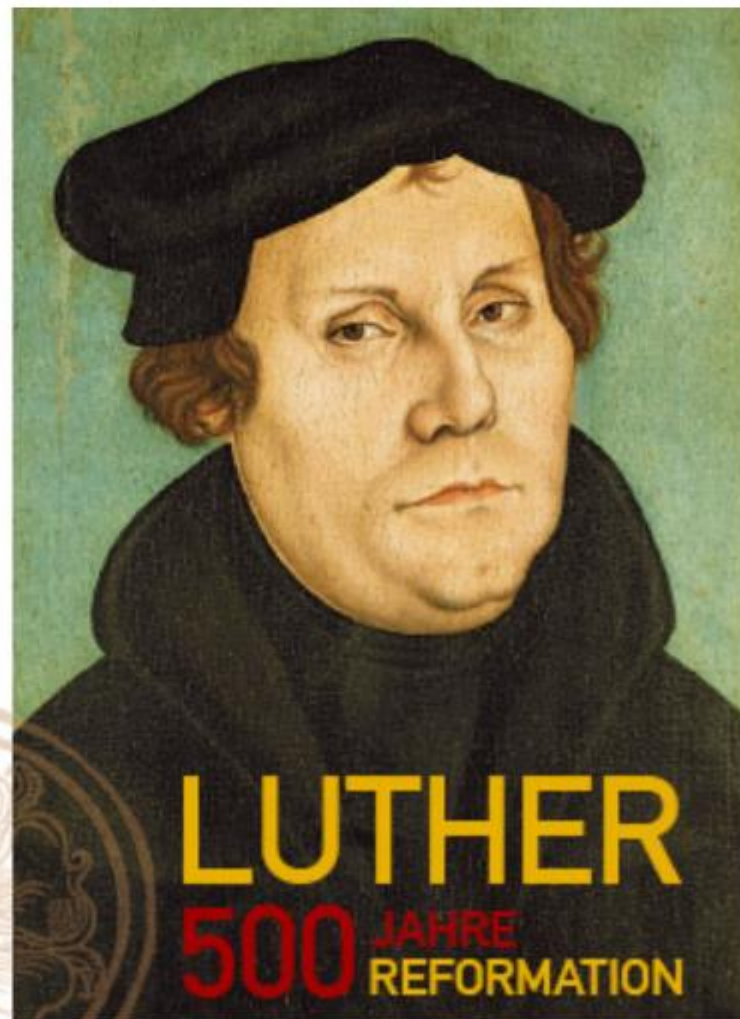
$$\phi^W - \phi^O = \frac{\Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus + \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{A^-}^W}{\gamma_{C^+}^W} \frac{\gamma_{C^+}^O}{\gamma_{A^-}^O}$$

17 Februar 2017 Nr.1044

「95か条の提題」から500周年 マルティン・ルターと 宗教改革

— 届け！ 聖書のことば、すべての人に —

1517年、神聖ローマ帝国。一人の修道士が教会へぶつけた怒りは人々を動かし、時の技術も味方につけてキリスト教に新しい宗派を生んだ。後に連邦制のドイツほか近代国家の成立にも繋がる、対立と和解の物語。500周年を迎える今年、宗教改革の日（10月31日）はドイツ全州で祝日となる。

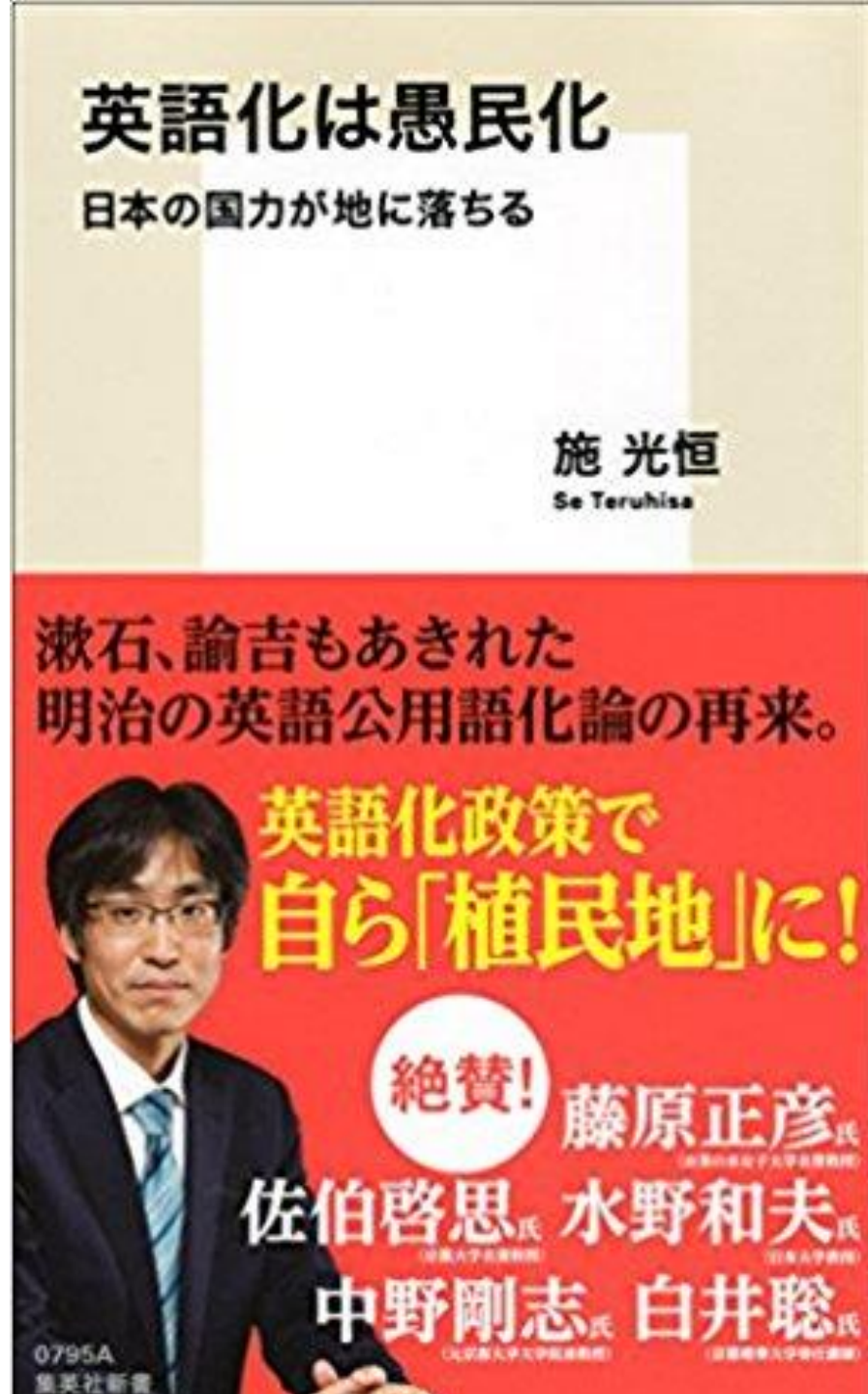


右) ルーカス・クラナッハ (父) が描いたマルティン・ルター (1529年)



Martin Luther (* [10. November 1483](#) in [Eisleben](#), [Grafschaft Mansfeld](#); † [18. Februar 1546](#) ebenda)

英語化は愚民化 日本の国力が地に落ちる (集英社新書) 新書 - 2015/7/17
[施 光恒](#) (著)



「熱力学的に測れない」？

とは、そもそも、

存在しない(まぼろし、幻想、想像上の産物、、、?!)

Single ion activity is not measurable with thermodynamic certainty.

a_{H^+} was likened to the emperor's new clothes

R. de Levie in his Tutorial lecture in ISE (2012).



Wikipedia

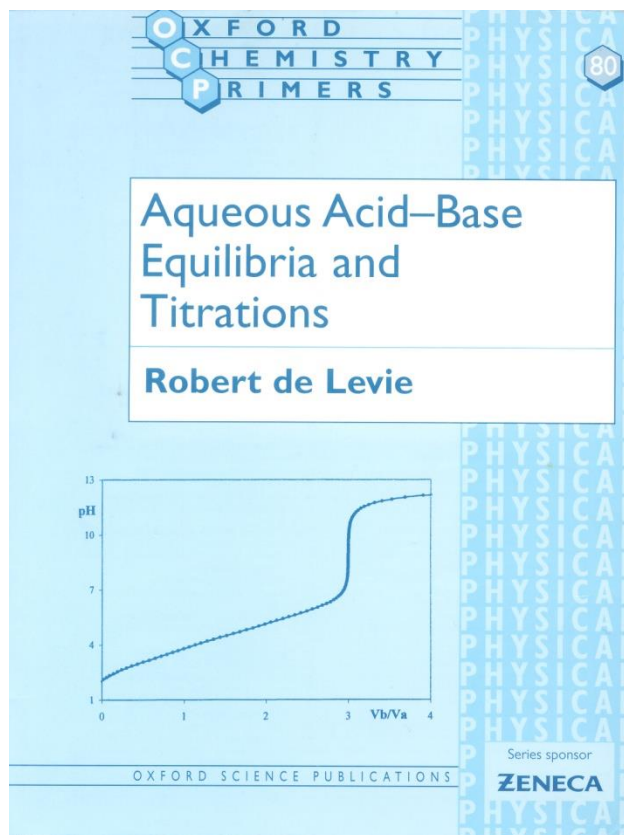
A Philosophical Note

“Using Popper’s criterion, the hydrogen ion activity as defined by IUPAC is not falsifiable and therefore falls outside the demarcation that separates science from non-science.

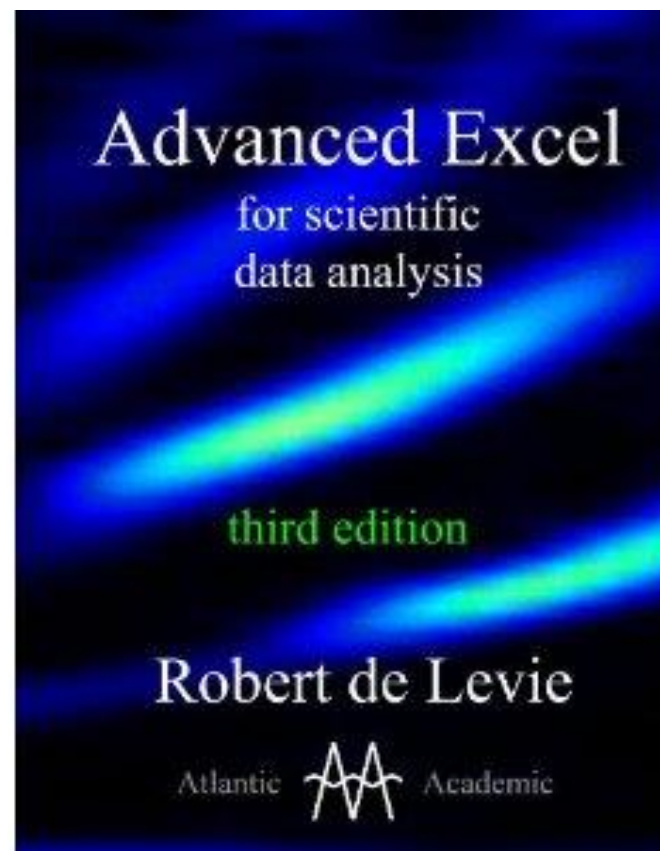
R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, **87**, 1188-1194 (2010);

Electrochim. Acta, **135**, 604-639 (2014).

a_{H^+} is in the realm of non-science.



(1999)



(2012)



Bob and Bob, Rudolfinum, Prague, August 23, 2012

R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, **87**, 1188-1194 (2010).

A Philosophical Note

“Using Popper’s criterion, the hydrogen ion activity as defined by IUPAC is not falsifiable and therefore falls outside the demarcation that separates science from non-science.”

科学と非科学を分ける基準 (?!)

Falsifiability
(反証可能性) Karl Raimund Popper

「これに照らせば、単極電位や単独イオン活量はnot falsifiable」

「測れないものは存在しないし、必要もない。Fairies にすぎない」

R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, **87**, 1188-1194 (2010).

A Philosophical Note

“Using Popper’s criterion, the hydrogen ion activity as defined by IUPAC is not falsifiable and therefore falls outside the demarcation that separates science from non-science.

反証可能性(はんしょうかのうせい、[英](#): Falsifiability)とは、[科学哲学](#)で使われる[用語](#)で、検証されようとしている[仮説](#)が[実験](#)や[観察](#)によって[反証](#)される可能性があることを意味する。

科学哲学者の[カール・ポパー](#)が提唱。平易な意味では「どのような手段によっても間違っている事を示す方法が無い仮説は科学ではない」と説明される。

Wikipedia(7/23/2013)

「測れない」とは？

超熱力学的 (extrathermodynamic) な仮定を使わないと、その量の
値を得ることができない。

これは物理量？

「物質そのもの、あるいはそれが持つ性質のうち、客観的に、つまりその性質の記述がわれわれの主観に頼らず(個人差なく)定量的になしえるもの、およびそれらの組み合わせから導かれるものをいう」(「分析化学 — 定量的アプローチ」(2012))

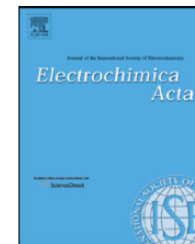


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta



A pH centenary

Robert de Levie*

Bowdoin College, Brunswick ME 04011, USA



ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 November 2013

Accepted 1 April 2014

Available online 18 April 2014

Keywords:

Acidity

Ionic activity

pH

ABSTRACT

The activity coefficients (and therefore the activities) of *single* ionic species are concepts tentatively introduced by G. N. Lewis, which he could not define thermodynamically because of electroneutrality requirements. Guggenheim subsequently gave their formal, pseudo-thermodynamic definitions, while warning that they were imaginary constructs without physical significance. Consequently, the hydrogen ionic activity, as a purely conceptual but immeasurable quantity, cannot serve as the basis of the pH, the globally accepted *experimental* measure of acidity.

Various aspects of this mismatch are described, based on the original literature sources as well as on experimental data used by their proponents. An especially pernicious but apparently widespread misconception is that the hydrogen ion concentration cannot be determined by thermodynamic means, despite the extensive work of Harned, Robinson and coworkers who showed otherwise.

A pathway is indicated to facilitate a smooth return to the original, thermodynamically sound definition of Sørensen in terms of the hydrogen ion *concentration*

We also describe a useful formalism based on the imaginary nature of single ionic activities.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

講座：ポイント解説

あいまいな電気分析化学

Obscurity in Electroanalytical Chemistry

垣内 隆

Takashi Kakiuchi

Received August 21, 2014

The criticism to the concept and use of single ion activity raised by de Levie (2010) has been examined. The lack of falsifiability in the concept of single ion activity, which he claims, led him to categorize the single ion activity as one of non-falsifiables, typified by the emperor's new clothes (2012). However, his criticism is overeager, because the single ion activity can be estimated with a reasonable certainty, whose degree varies with a nonthermodynamic assumption employed, though. Electrochemistry is intrinsically nonthermodynamic, although in many of electrochemistry textbooks its cell voltage is correlated with the Gibbs energy of a redox reaction that would proceed in a homogeneous solution between the two redox couples, which are employed in the electrochemical cell. Ironically, such oversimplified understanding or picture of the nature of electrochemical cells partly justifies the criticism raised by de Levie. The obscurity associated with nonthermodynamic nature of electrochemical cells translates to the obscure interpretation of the Nernst equation in the form, $E = E^0 + (RT/F)\ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Rd}})$, which has long been applied to a working electrode in electroanalytical chemistry. By focusing on this obscurity, it is possible not only to make our understanding of electroanalytical chemistry clearer but to design an electrochemical cell for less obscure, more reliable estimation of single ion activities.

Electroanalytical obscurity: an alternative view

Robert de Levie, Chemistry Department,
Bowdoin College, Brunswick ME 04011
email: rdelevie@bowdoin.edu

An alternate view is presented of some of the origins of what Prof. Kakiuchi recently called “obscurity in electroanalytical chemistry”.

1. Introduction

In the same issue of Reviews of Polarography in which Prof. Kenji Kano [1] announced the award of the Heyrovský Medal of the Electrochemical Society of Japan to Prof. Takashi Kakiuchi, its recipient commented [2] on my recent review [3] of the historical development of pH, from the groundbreaking publications of Friedenthal [4] and Sørensen [5] to the present. My review had been triggered by comments in the official IUPAC magazine by one of the twelve co-authors of the latest IUPAC-recommended definition of pH [6], Prof. Camões [7], who wrote that the pH is

Rev. Polarogr., **63**, 69-87 (2017)

Polemik is highly welcome for enlivening science

Comments to "Electroanalytical Obscurity: An Alternative View" by Robert de Levie

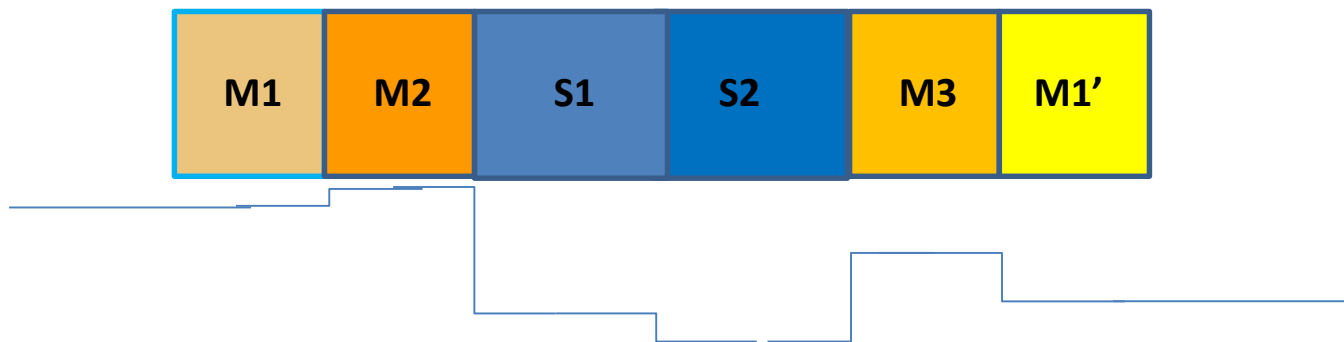
Takashi Kakiuchi

pH Science and Technology Laboratory¹

Received on September 5, 2017

1 Introduction

First of all, “Polemik” is one of the things that have been almost extinct in recent scientific publications. In that sense, the article, “Electroanalytical obscurity: an alternative view,” by Prof. de Levie [1] which is written in response to my reflection, or essay or note, entitled “Obscurity in Electroanalytical Chemistry” [2, 3], is highly welcome. Unfortunately, however, his comments in [1] miss the main points I raised in my reflection [2, 3].



「平衡の時、」 $\mu_e^I \neq \mu_e^{II}$

液間電位差が無視出来るなら

$$\phi^{II} - \phi^I = -\frac{1}{nF} \Delta G_r$$

溶液内の酸化還元反応のGibbsエネルギー

電池の端子間電圧は電池内の酸化還元反応で決まる

(ここでは、アプリオリ(a priori) [先験的]に)

$$\phi^{\text{Right}} - \phi^{\text{Left}} = E = -\frac{\Delta G_{\text{r}}}{nF}$$

ΔG_{r} は、電池反応の反応Gibbsエネルギー

E は、電池の端子間電圧

n は、反応電子数

F は、ファラデー定数

電池の電圧は、いろいろ。 電池のタイプで電圧は決まっている。

マンガン電池 1.5 V

アルカリ電池 1.5 V

ダニエル電池 1.1 V

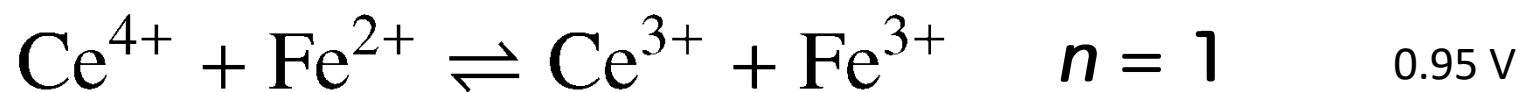
鉛蓄電池 2.1 V

ニッケル水素電池 1.2 V

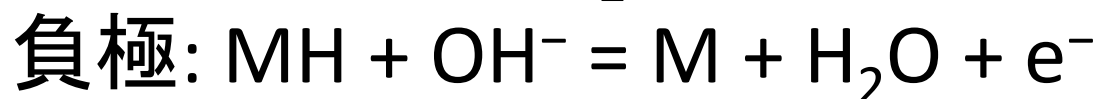
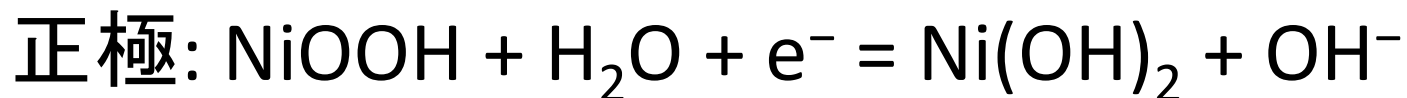
ニッケルカドミウム電池 1.2 V

ニッケル亜鉛電池 1.7 V

リチウムイオン電池 3.6 V

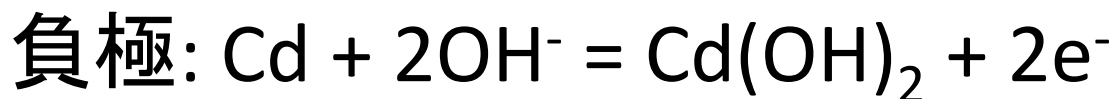
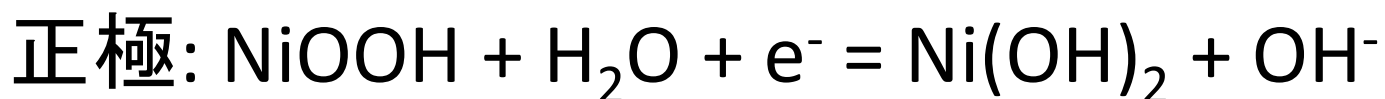


ニッケル・水素電池



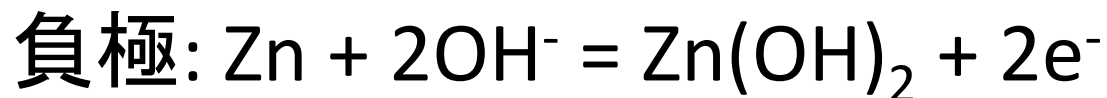
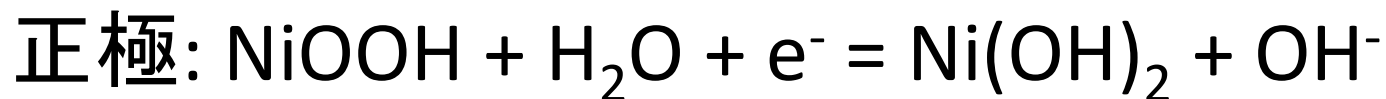
1.2 V

ニッケル・カドミウム電池



1.2 V

ニッケル・亜鉛電池



1.7 V

電池は、溶液を素焼きの板で仕切ったりして怪しそうだが、その電圧の再現性と安定性は、驚くべきもの

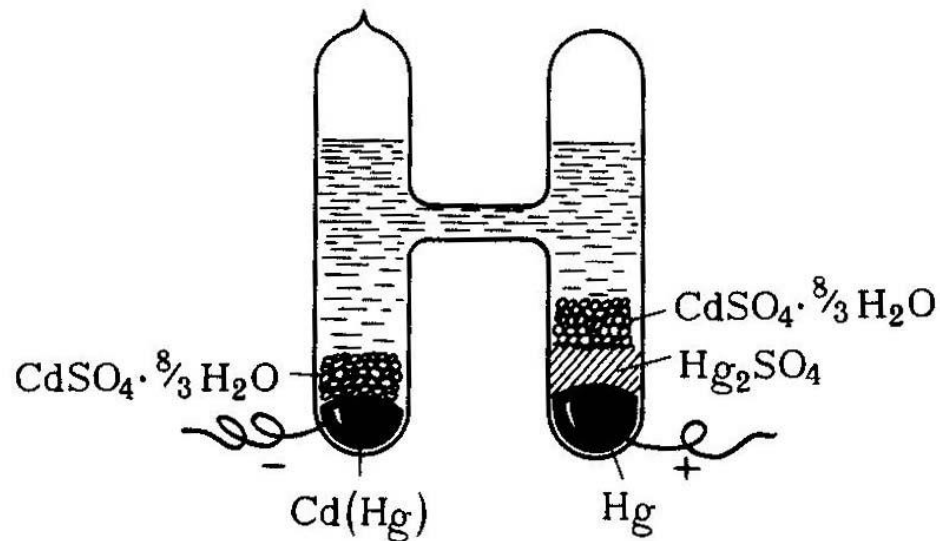


の構成を持つカドミウム標準電池（ウェストン電池）の起電力 E_t は、

$$E_t(V) = 1.01864 - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2 + 10^{-8}(t - 20)^3$$


で表される。ここで、 t は温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。この電池の電圧の個体差は $\pm 10 \mu\text{V}$ ，年間の変動は数 μV 以内。

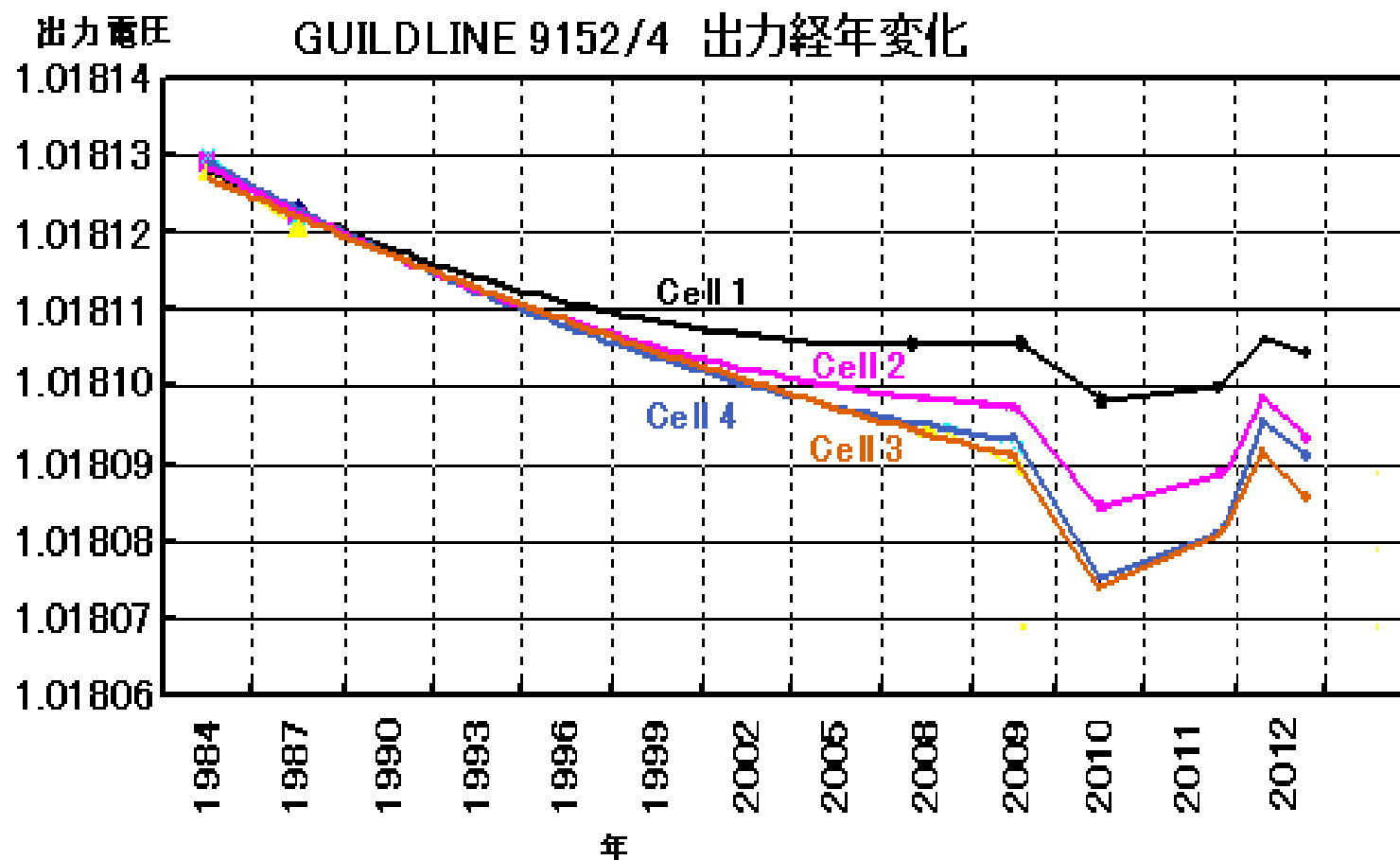
ウェストン電池

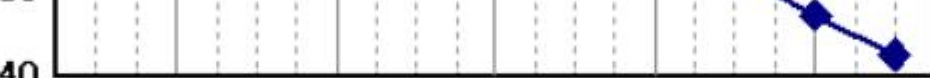


1990年にジョセフソン素子に取って代わられるまで、電圧の基準として使われた



横河電機
直流電圧標準 不飽和形カドミ
ウム電池 (JIS C-1021 UB 級)





—計測結果—

出力電圧経年変化

製造から25年以上を経過。発生電圧は $40\mu\text{V}$ 程度低下

出力電圧 GUILDLINE 9152/4 出力経年変化

