

§ 9 電気化学ポテンシャル

電子の移動も Gibbs 流の化学ポテンシャルを用いて記述すると判り易い。しかし、Gibbs の化学ポテンシャルを用いた通常の熱力学の記述では、電氣的に中性な移動粒子が想定されている。電子のような荷電粒子の移動は外場としての電場にも強く依存する。準静的な変化を考える場合には、外場としての静電ポテンシャル（電位）も考慮する。これは**電気化学ポテンシャル**(electrochemical potential)と呼ばれる。電子の電気化学ポテンシャルを考えると、異種金属の接触電位の問題をはじめ、電気化学の様々な問題の理解も容易になる。

1) 電子の電気化学ポテンシャル

§ 8 での接触電位差に関する議論では、電子のポテンシャルエネルギー $(-e)\phi$ が高い金属 A の内部から、低い金属 B 内部に電子が移動し、これがその電子の移動を抑制する電気二重層を成長させ、両効果が均衡するまで電子の移動は続き、平衡項状態に至ると考えた。電子の移動を抑制する電気二重層の効果を別にとすると、「電子なる粒子」がポテンシャルエネルギー $(-e)\phi$ の高い所から、低い所に移動するとの理解は、熱力学での Gibbs の化学ポテンシャルの考え方に対応している。等温等圧条件のもとでの二相間の物質移動は、二相における**化学ポテンシャルの差**を用いて議論される。移動可能成分は、その化学ポテンシャルが大きな相から、小さな相へ移動し、両者の化学ポテンシャルの差が無くなるまで、その移動は続き平衡状態に至ると考える。

Gibbs の化学ポテンシャルは次のような意味を持つ。系の物質が組成可変である時、等温等圧条件の下、その物質を構成する成分 k を n_k モルだけ、外界から可逆的（準静的）に系に持ち込んだとする。その時、系の Gibbs free energy (G) は変化するが、その G の変化量(ΔG)を持ち込んだ n_k モル数で割ったものが、成分 k の化学ポテンシャルである。成分 k 以外の物質、 P , T は固定して考えるので、実際は以下の偏微分

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_j)}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_i (i \neq k)} \quad (1)$$

で表現する． n_k モルの成分物質 k を外界から可逆的（準静的）に系に持ち込むのだから，この過程で外界が行う可逆的（準静的）仕事を系は受け取っている．この外界から得た仕事は G の変化量 ΔG である．従って，これを，持ち込んだ n_k モルで割って 1 モル当たりの ΔG にするから， μ_k は $[\text{J/mol}]$ の単位を持つ．だから，「化学ポテンシャル μ_k とは，物質成分 k の 1 モルを，等温等圧条件で系に持ち込む際に，外界が行わねばならない可逆的（準静的）仕事である」と言っても良い．

この Gibbs の化学ポテンシャル μ_k は，これまで述べて来た電子のポテンシャルエネルギー $-(-e)\phi$ に対応している．ただし，両者の間には以下の違いもあることに注意が必要である．

i) 粒子一個当りで考えるか，それとも 1 モル当りで考えるか？

これまで使って来た電子のポテンシャルエネルギー $-(-e)\phi$ は，電子一個についての値だから，粒子 1 モル当りで考える化学ポテンシャル μ_k に対応させるには，電子のポテンシャルエネルギーも 1 モル当たりに直さねばならない．§ 1-1 で述べたように，1 モルとはアボガドロ数 ($N_A = 6.0221 \times 10^{23}$) のことで，ファラデー定数を $F = 9.6485 \times 10^4$ クーロン (C/mol) とすると， $\pm n$ 価の正又は負イオンの一個は， $\pm ne = (\pm n) (F/N_A) = (\pm n) \times 1.60218 \times 10^{-19}$ C の電荷を持っている．電子一個の電荷は $(-e) = -F/N_A$ であるから，1 モルの電子の電荷はこれをアボガドロ数倍したもので， $-F$ クーロン (C) である．1 モルの電子のポテンシャルエネルギーは， $\phi = 0$ の電位基準点での値を 0 とすると， $\phi \neq 0$ の場所では $(-F)\phi$ となる．一般に， $\pm n$ 価の正又は負イオン(荷電粒子) 1 モルの静電ポテンシャルエネルギーは，

$$\pm nF\phi = zF\phi \quad (2)$$

と書くことが出来る． z は $z = \pm n$ のことで，正負の価数を表すパラメーターとして用いる．電子の場合は $z = -1$ として扱う． $\pm nF\phi = zF\phi$ の単位は， $[\text{C/mol}] \cdot [\text{V}] = [\text{CV/mol}] = [\text{J/mol}]$ である．

化学ポテンシャルは常に 1 モル当りで考えないと誤りと言う訳ではない．物質粒子 1 個当りで考えても良い．例えば，ランダウ・リフシッツの統計力学の

教科書¹⁶⁾では1粒子当たりの化学ポテンシャルが使われている。しかし、SI単位系では、単位の物質量は1モルであるから、これを使うのが普通である。

ii) 外場として静電場のポテンシャルを考えるか考えないか？

Gibbs の化学ポテンシャル μ_k を使う場合は、通常は、外力場を考えていない。地球上の物質系を考える限り、系は重力場の下にあるが、特別な場合を除きその影響は無視している。また、物質やその成分も、正味の電荷は0である中性粒子と考えている。(1)の Gibbs の化学ポテンシャルは通常そのように理解して使用される。しかし、正負のイオンや電子などの荷電粒子を含む系では、外力場としての電場が大きな意味をもつ。そのような静電場のポテンシャルエネルギーが (2) である。異種金属の接触電位差の場合も、電子のポテンシャルエネルギー差に駆動される金属 A→金属 B の電子の移動は、これを抑制する電位差の増大を同時に伴っていた。従って、電場 ϕ が存在する時の荷電粒子 i の実効的な化学ポテンシャルは、電場 $\phi=0$ であるとした時の(1)の化学ポテンシャルと静電場のポテンシャルエネルギー (2)の和であると考えるのが合理的である。

$$\tilde{\mu}_i \equiv \mu_i + z_i F \phi \quad (3)$$

これを電気化学ポテンシャル (electrochemical potential) と呼び、荷電粒子 i の実効的な化学ポテンシャルとして使用する。電場のなかで移動可能な荷電粒子の平衡分布は、この電気化学ポテンシャルが場所に依らず一定であるとの条件、

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \text{const.} \quad (4)$$

により決まる¹⁵⁾。これは前節で議論した平衡状態としての接触電位も該当している。これについては次節で再論する。

我々は、水溶液中の化学種として、正負のイオンや錯体のように電荷を持つ粒子を考えて、(1)の化学ポテンシャルをそのまま用いた議論を行っている。しかし、これは、中性の塩が溶解したものとしてイオンの平均化学ポテンシャルを考えること、溶液全体としては電気的中性であるとの条件で(3), (4)を使うこと、水素イオン規約を採用することで、個別イオンの相対的な熱力学量しか扱わな

いこと、などの工夫がある為に許される。(3)の**電気化学ポテンシャル**を毎回持ち出す必要がないように条件整備された土俵での議論である(具体例と共に § 12 で議論する)。

しかしながら、化学電池により起電力が生じる現象を取り扱う場合は、(3), (4)の**電気化学ポテンシャル**を電子について考えると、電子が負極側から外部回路を経て正極側に自発的に移動すること、即ち、「外部回路+化学電池」系での「電子の動き(外部回路)」と「電極-電解質溶液系での反応の進行」の対応関係が判り易くなる。電気化学の基礎である電極電位の議論^{18, 19, 20)}の理解も容易になる。**電子の電気化学ポテンシャル**

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\phi \quad (5)$$

を用いて、電子の平衡分布が場所に依らず一定であること、

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\phi = \text{const.} \quad (6)$$

を考えることは大変重要である。

等温等圧条件で化学電池が外界に行う最大仕事は準静的な電気的工作で、**電子の電気化学ポテンシャルの減少量**である。これは電池内部で自発的に起こり得る正味の化学反応の ΔG の符号を変えた($-\Delta G$)に等しい。電子の授受が関与する酸化還元反応についても、授受に関与する電子を、化学電池で電子の電気化学ポテンシャルを考えるように、外部に取り出して、準静的な電子の授受に置き換えて考えてみれば、酸化還元反応の平衡電位の意味も明解になる。§ 8-6で議論した金属の接触電位についても、次節に記すように、電子の電気化学ポテンシャルを用いて議論できる。

$$A^{(1)}|B|S|C|A^{(2)} \quad (13)$$

このような電解質溶液 (S) を金属電極に接触させたものは、**ガルバニ電池** (galvanic cell) と呼ばれる。起電力が生じる化学電池のことである。現実には、金属 B、金属 C は電解質溶液 (S) に浸された状態で電解質溶液と接触する。このような金属 B、金属 C は**電極**(electrode) と呼ばれる。電極と電解質溶液の表面で化学反応が起こり、この平衡状態が続く限り起電力が得られる。

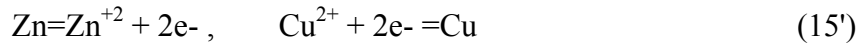
B と C の間に挿入される「B, C のイオンを含む電解質溶液 (S)」は、通常は隔壁などにより二つの電解質溶液に分離されている。電極(1)の金属 B が接触する B のイオンを含む電解質溶液 S_1 と、電極(2)の金属 C が接触する C のイオンを含む電解質溶液 S_2 の二つである。従って、(13)は次のようになる。

$$A^{(1)}|B|S_1|S_2|C|A^{(2)} \quad (14)$$

具体例として、**ダニエル電池**の場合を考えると、

$$A^{(1)}|Zn|ZnSO_4|CuSO_4|Cu|A^{(2)} \quad (15)$$

である。ZnSO₄ 溶液と CuSO₄ 溶液間の境界は、実際は、塩橋(salt bridge)で接続されるなどして、溶液間の界面に電位差が発生しないように工夫される。以後の議論では、この二つの**電解質溶液間の電位差は 0** とする。実際の電極で起こる反応を考えると、



である。電子は金属電極にあり、 Zn^{+2} 、 SO_4^{2-} 、 Cu^{+2} 、 SO_4^{2-} が電解質溶液に存在するから、上記の電極反応が起これば、ZnSO₄ の電解質溶液では SO_4^{2-} が不足し、CuSO₄ の電解質溶液では SO_4^{2-} が過剰になる。過剰な SO_4^{2-} が不足する側に速やかに移行してくれて、かつ、この移行に必要な外界からの仕事は 0 であることを考えている。

以上の(14)の状況で、両端の導線金属 $A^{(1)}$ と $A^{(2)}$ での電子の電気化学ポテンシャルを考えると、

$$\tilde{\mu}_e^{(A1)} = \mu_e^{(A1)} - F\phi^{(A1)}, \quad \tilde{\mu}_e^{(A2)} = \mu_e^{(A2)} - F\phi^{(A2)} \quad (16)$$

である。導線金属 $A^{(1)}$ と $A^{(2)}$ は同一金属 A であるから、電位 $\phi = 0$ の時の電子の化学ポテンシャルは等しい、即ち、仕事関数が同じであるから、

$$\mu_e^{(A1)} = \mu_e^{(A2)} = \mu_e^{(A)} \quad (17)$$

である．この条件を，(16)を使って書けば次のようになる．

$$\mu_e^{(A1)} = \tilde{\mu}_e^{(A1)} + F\phi^{(A1)} = \tilde{\mu}_e^{(A2)} + F\phi^{(A2)} = \mu_e^{(A2)} \quad (18)$$

中央の等式を使えば，

$$\phi^{(A1)} - \phi^{(A2)} = -(\tilde{\mu}_e^{(A1)} - \tilde{\mu}_e^{(A2)})/F \quad (19)$$

一方，平衡状態では，導線金属 A⁽¹⁾と電極金属 B，電極金属 C と導線金属 A⁽²⁾では電子の電気化学ポテンシャルは等しいから，

$$\tilde{\mu}_e^{(A1)} = \tilde{\mu}_e^{(B)}, \quad \tilde{\mu}_e^{(C)} = \tilde{\mu}_e^{(A2)} \quad (20)$$

である．これを(19)に代入して，

$$\phi^{(A1)} - \phi^{(A2)} = -(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)})/F \quad (21)$$

となる．これは，二つの電極 B，C における電子の電気化学ポテンシャルの差を (-F) で割ったものが両端の導線金属 A の電位差であることを意味する．

$(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)})$ が 0 でなければ，両端の導線金属 A⁽¹⁾ と A⁽²⁾の間の電位差も 0 ではない．

この(21)が成立する前提が，(17)であることに注意しよう．電位を計測する金属端子は同一金属 A でなければならない．我々は，通常，Cu 線や Cu 端子を介して電位差を測定するので，この条件は満足されている．金属電極に Cu 導線を接続することは，このような意味も含んでいることに注意しよう．

(21)は次のようにも書ける．

$$(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)}) = (-F)(\phi^{(A1)} - \phi^{(A2)}) \quad (22)$$

二つの電極 B と C における電子の電気化学ポテンシャルの違いが，端子金属の電位差に対応することを表す．この違いは，二つの電極表面における金属の溶解・沈殿（析出）の反応に結びつく． $(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)})$ が，金属と電解質溶液におけるイオンの化学ポテンシャルの違いで表現できることを次節で示そう．その為には，金属と電解質溶液イオンの化学ポテンシャルの説明が必要である．

5) 電池内での正味の化学反応の ΔG と起電力

<金属と金属イオンの電気化学ポテンシャル>

価数 z の金属 M 1 モルは、1 モルのイオン M^{z+} と z モルの電子 (e^-) から作られるから、金属 M の化学ポテンシャルは、イオン M^{z+} と電子の化学ポテンシャルを用いて次のように書くことが出来る。

$$\mu_M^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{(M)} + z\mu_e^{(M)} \quad (23)$$

上付きの(M)は金属相 M を表す。右辺は、1 モルのイオン M^{z+} と z モルの電子 (e^-) を、化学ポテンシャルが 0 の基準状態 (0 K の希薄気体) から準静的に金属相 M の状態に持ち込んだ時のそれぞれの化学ポテンシャルの和で、金属 M の化学ポテンシャルを表現している。イオン M^{z+} と電子は電荷を持っているから、電気化学ポテンシャルで表現すると、

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{(M)} + zF\phi^{(M)}, \quad \tilde{\mu}_e^{(M)} = \mu_e^{(M)} - F\phi^{(M)} \quad (9-24)$$

これを(9-23)に代入すれば、

$$\mu_M^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} - zF\phi^{(M)} + z\{\tilde{\mu}_e^{(M)} + F\phi^{(M)}\} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} + z\tilde{\mu}_e^{(M)} \quad (25)$$

金属 M の化学ポテンシャルは、構成荷電粒子の化学ポテンシャルの和でも、電気化学ポテンシャルの和でも、同様に表現できる。金属 M 自体は電氣的に中性であることを意味する。

電極金属が電解質溶液に浸されれば、イオン M^{z+} は電極表面と溶液の間を移動できるから、平衡状態にある時には、イオン M^{z+} の電気化学ポテンシャルは、電極金属と溶液で等しい。

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} \quad (26)$$

これを(25)右辺に代入すれば、

$$\mu_M^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} + z\tilde{\mu}_e^{(M)} \quad (27-1)$$

となる。

電極金属 M での電子の電気化学ポテンシャルを左辺におけば、平衡状態では、

$$\tilde{\mu}_e^{(M)} = \{\mu_M^{(M)} - \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)}\}/z \quad (27-2)$$

となる。

＜二つの溶液間の電位差＞

議論の前提としている(14)の「端子／電池／端子」は、

$$A^{(1)}|B|S_1|S_2|C|A^{(2)}$$

であり、二つの電極 B, C があるから、これらについて(27-2)は、

$$\tilde{\mu}_e^{(B)} = \{\mu_B^{(B)} - \tilde{\mu}_{B^{z_B}+}^{(S1)}\}/z_B, \quad \tilde{\mu}_e^{(C)} = \{\mu_C^{(C)} - \tilde{\mu}_{C^{z_C}+}^{(S2)}\}/z_C \quad (27-3)$$

となる．これから $(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)})$ を作れば、

$$(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)}) = \{\mu_B^{(B)} - \tilde{\mu}_{B^{z_B}+}^{(S1)}\}/z_B - \{\mu_C^{(C)} - \tilde{\mu}_{C^{z_C}+}^{(S2)}\}/z_C \quad (28)$$

である．電解質溶液のイオンの電気化学ポテンシャルは、通常の化学ポテンシャルと電位を用いて、

$$\tilde{\mu}_{B^{z_B}+}^{(S1)} = \mu_{B^{z_B}+}^{(S1)} + z_B \cdot F \cdot \phi^{(S1)}$$

$$\tilde{\mu}_{C^{z_C}+}^{(S2)} = \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)} + z_C \cdot F \cdot \phi^{(S2)}$$

であるから、これを(28)右辺に代入すれば、

$$\begin{aligned} & \{\mu_B^{(B)} - \mu_{B^{z_B}+}^{(S1)}\}/z_B - F\phi^{(S1)} - \{\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)}\}/z_C + F\phi^{(S2)} \\ &= \{\mu_B^{(B)} - \mu_{B^{z_B}+}^{(S1)}\}/z_B - \{\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)}\}/z_C + F(\phi^{(S2)} - \phi^{(S1)}) \\ &= \{\mu_B^{(B)} - \mu_{B^{z_B}+}^{(S1)}\}/z_B - \{\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)}\}/z_C \end{aligned}$$

最後の等式は、液間での電位差 $(\phi^{(S2)} - \phi^{(S1)})$ は 0 と考えることに依る．これは、ダニエル電池電解質溶液の硫酸イオン (SO_4^{2-}) について考えれば判り易い． SO_4^{2-} の電気化学ポテンシャルは二つの溶液で等しいはずであるから、

$$\tilde{\mu}_{SO_4^{2-}}^{(S1)} = \mu_{SO_4^{2-}}^{(S1)} + (-2) \cdot F \cdot \phi^{(S1)} = \mu_{SO_4^{2-}}^{(S2)} + (-2) \cdot F \cdot \phi^{(S2)} = \tilde{\mu}_{SO_4^{2-}}^{(S2)}$$

である．二つの溶液を隔てる膜を SO_4^{2-} は自由に出入りでき、液間電位差はないと考えているから． $\mu_{SO_4^{2-}}^{(S1)} = \mu_{SO_4^{2-}}^{(S2)}$ で、 $\phi^{(S1)} = \phi^{(S2)}$ である．

以上のようにして、電極間の電子の電気化学ポテンシャルの差 $(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)})$ は、電極金属 B, C, とそのイオン $B^{z_B}+$, $C^{z_C}+$ の化学ポテンシャルで与えられる．

$$(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)}) = \{\mu_B^{(B)} - \mu_{B^{z_B}+}^{(S1)}\}/z_B - \{\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)}\}/z_C \quad (29)$$

<電池内の正味の化学反応とその ΔG >

既に(21)で議論したように、二つの電極 B, C における電子の電気化学ポテンシャルの差を $(-F)$ で割ったものが、両端の導線端子金属 A の電位差であったから、(21)に(29)を代入して、

$$\begin{aligned}\phi^{(A1)} - \phi^{(A2)} &= -(\tilde{\mu}_e^{(B)} - \tilde{\mu}_e^{(C)})/F \\ &= -\{[\mu_B^{(B)} - \mu_{B^{z_B}+}^{(S1)}]/z_B - [\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)}]/z_C\}/F\end{aligned}\quad (30)$$

ファラデー 定数を掛けて考えれば、

$$-F(\phi^{(A2)} - \phi^{(A1)}) = \tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)} = (\mu_{B^{z_B}+}^{(S1)} - \mu_B^{(B)})/z_B + (\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C}+}^{(S2)})/z_C \quad (31)$$

となる．第一の等式で左辺を $(-F)$ で括ったのは、電位と電子の電気化学ポテンシャルの関係が逆になることを常に表現しておきたいからである．

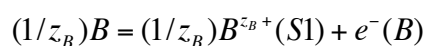
(31)の二番目の等号の意味を考えよう．平衡状態にある時には、イオン M^{z+} の電気化学ポテンシャルは、電極金属と溶液で等しいから、

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} \quad (26)$$

が成立している．これは (27-2)の形に書けるから、電極 B とこれが接する溶液 S 1 の間では、

$$(1/z_B)\mu_B^{(B)} = (1/z_B)\tilde{\mu}_{B^{z_B}+}^{(S1)} + \tilde{\mu}_e^{(B)} \quad (31-1)$$

の平衡条件が成立している．これは、次の反応



に関する電気化学ポテンシャルの平衡が成立していると言うことが出来る．金属は中性物質であるから、化学ポテンシャルがその電気化学ポテンシャルに等しい．

同様に電極 C とこれに接する溶液 S 2 の間でも、



に関する電気化学ポテンシャルの平衡が成立しており、

$$(1/z_C)\mu_C^{(C)} = (1/z_C)\tilde{\mu}_{C^{z_C}+}^{(S2)} + \tilde{\mu}_e^{(C)} \quad (31-2)$$

である．これら二つの平衡の式から、(31)の中央の $(\tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)})$ を作れば、

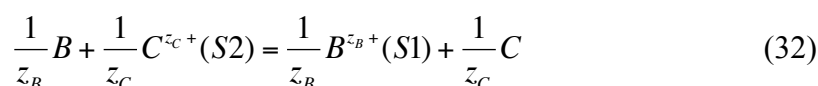
$$\tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)} = (\tilde{\mu}_{B^{z_B}+}^{(S1)} - \mu_B^{(B)})/z_B + (\mu_C^{(C)} - \tilde{\mu}_{C^{z_C}+}^{(S2)})/z_C$$

である。溶液イオンの電気化学ポテンシャルを化学ポテンシャルと電位に直し、液間電位差を 0 と考えれば、

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)} &= (\mu_{B^{z_B+}}^{(S1)} - \mu_B^{(B)})/z_B + (\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C+}}^{(S2)})/z_C + F(\phi^{(S1)} - \phi^{(S2)}) \\ &= (\mu_{B^{z_B+}}^{(S1)} - \mu_B^{(B)})/z_B + (\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C+}}^{(S2)})/z_C\end{aligned}\quad (31-3)$$

となり、(30)の第二の等式に一致する。即ち、(30)の第二の等式は、(31-1)と(31-2)の電気化学ポテンシャルの平衡関係を、電子の電気化学ポテンシャルは左辺側、溶液中の化学種の化学ポテンシャルは右側に置いた等式であり、溶液側での化学ポテンシャルの差が、電極側での電子の電気化学ポテンシャルの差に等しいことを意味している。

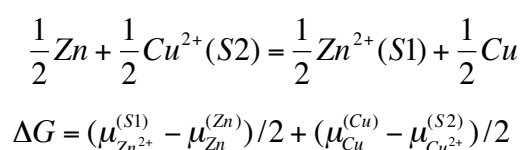
(31)右辺、即ち、(31-3)右辺は、電子 1 モルを相殺する形で書いた二つの電極表面／電解質溶液での正味の化学反応、



の ΔG に他ならない。だから、

$$\Delta G = (\mu_{B^{z_B+}}^{(S1)} - \mu_B^{(B)})/z_B + (\mu_C^{(C)} - \mu_{C^{z_C+}}^{(S2)})/z_C \quad (33)$$

と表現できる。(32)右辺の生成化学種(products)の化学ポテンシャルの係数は、化学量論係数も含めて正、左辺側の反応する化学種(reactant)では負である。Daniell 電池の場合も併記すると、



である。従って、(31)に戻れば、

$$-F(\phi^{(A2)} - \phi^{(A1)}) = (\tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)}) = \Delta G \quad (34)$$

である。また、ファラデー定数[F=9.6485x10⁴ C/mol]で割って「電極 A(2)の電極 A(1)に対する電位差」の等式にすれば、

$$(\phi^{(A2)} - \phi^{(A1)}) = -(\tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)})/F = -\Delta G/F \quad (35)$$

である。(34),(35)の何れの場合も、電位と電子の電気化学ポテンシャルは逆符号の関係にあることを示す為に、差を作る順番は同じにして、二つの差の間にマ

イナスの係数を付けている。(34)は、関与する電子を1モル当りで考えた式であり、その次元は[J/mol]である。(35)は(34)を電子1モル当りの電荷(-F)で割った結果で、その次元は、[J/mol]/[C/mol]=[J/C]=[VC/C]=[V]で、単位正電荷の静電ポテンシャルの差である。1モルの電子は $F=9.6485 \times 10^4$ Cの負電荷を持つから、単位正電荷の静電ポテンシャルで表現する電位差に直すには、(-F)で割らねばならない。

このようにして、 $A^{(1)}|B|S_1|S_2|C|A^{(2)}$ の電極構成における電位差、電極での電子の電気化学ポテンシャルの差、(32)の正味の化学反応の ΔG 、の三者の関係式が得られた。(35)の左辺がこの電池の起電力(electromotive force)である。

(35)の電池の起電力の記述方法、「電極 A(2)の電極 A(1)に対する電位差」は、電気化学での起電力に関する約束、「右側電極の左側電極の相対電位を電池の起電力とする」に対応している。この約束は、標準電極電位の値を利用する際に意味を持つが、ここでは問題ではない。

(34)、(35)での三者の関係については、もう一つ考えねばならない重要なことが残っている。

<開回路，閉回路，準静的変化>

重要なこととは、 $A^{(1)}|B|S_1|S_2|C|A^{(2)}$ では、両端の導線金属は結ばれていないことである。開回路の状態にあると言う。電極 B の電子は電極 C に移動できないのだから、(32)の正味の化学反応もこの状態では全く進行しない。正味の反応の進行は、電極 B の電子が外部回路を通して、電極 C に移動し、そこで消費されることではじめて実現するからである。電子が溶液中を移動できると考えてはいけない。電子が移動できるのは金属導体の中だけである。溶液中を移動するのは溶液のイオンだけであり、イオンは金属導体を移動できないと考えること。

そこで、もし両端の導線金属 $A^{(1)}$ 、 $A^{(2)}$ を短絡したとする(短絡した閉回路)。自発的变化が短時間で起って、その過程で電子は移動し、正味の化学反応も進行する。しかし、可逆的な準静的な変化ではないので、(34)の等号は成立

しない。これは熱力学の第一法則，第二法則の教えるところである。

このような事情から，(34)の等号を事実上保持する為には，閉回路にして外部から電圧 V' を掛けて電位を釣り合わせ，この釣り合いを僅かに破って，電極 B の極少量の電子 δn モルを外部回路を通して電極 C に，十分時間をかけてゆっくりと移動させることを考えねばならない。即ち，外力によって，電極 B の極少量の電子に対し準静的仕事をして，これを電極 C まで運ぶ過程を考える。極少量の電子の移動であるから，流れる電流も極微小量である。この時，外力が準静的になす仕事を負であれば，外界の外部回路は，電子が移動することで，電池系から正のエネルギーを得たことになる。しかし，この外力の仕事が正であれば，電池系が外部回路から正のエネルギーを得たことになる。いずれにせよ，この外力の仕事を δn 割って，電子 1 モルあたりの値に換算すれば，この仕事 (w) が電極 B の電子 1 モルを電極 C に準静的に移動させる際に外力が行った仕事になる。極少量の電子 δn モルの準静的移動を考えて，これを電子 1 モル当りに換算している。だから，無限小の電流しか流れていないので，この変化を通じて，(34)の等号（平衡関係）は実質的に成立している。

一方，熱力学の第一，第二法則からすると，等温等圧条件で自発的に起こる化学反応の ΔG には， $\Delta G \leq 0$ との制限がある。等号が成立するのは，前述のように準静的可逆変化に限られる。故に，(9-34)の等号から，電子の電気化学ポテンシャルの変化も，外部回路が電池系の自発的反応に追随して行った準静的仕事 w も， ΔG に等しく，その値は負である。 $\Delta G = w \leq 0$ だから，

$$\text{「外部回路の得たエネルギー」} = -w = -\Delta G > 0 \quad (36)$$

となる。電池系の正味の化学反応の G の減少量 ($-\Delta G$) が，電極 B の電子を，外部回路経由で，電極 C まで移動させ，これを通じて，外部回路は電気エネルギーを獲得する。等温等圧下の化学反応が生み出すエネルギー ($-\Delta G$) が，外界が利用できる最大の電気エネルギーとなる。(35)は，この過程が準静的な可逆変化である場合を表現している。

＜起電力の測定＞

電池の起電力を測定する場合は、ポテンショメーターを用いて、無限小の電流を検流計で検知しながら、(34)、(35)の等号を事実上維持して、基準電池の起電力からのずれとして電位差を決める。準静的変化可逆の条件を満足する形で、電池の起電力は実際に測定できる。これは、Poggendorff (1796-1877)の考案した補償法に基づく（図 9-3）。ポテンショメトリーの測定原理として今日でも重要である。

図 9-3 は、この測定原理を模式的に示したものである。まず、起電力が既知である基準電池にスイッチをセットして、検流計の針が振れない位置 B を決める。この状態では、基準電池の起電力と AB 間の電位差が釣り合っているが、B の位置が僅かに C 寄り、A 寄りにずれば、電流の流れる方向が逆になる。

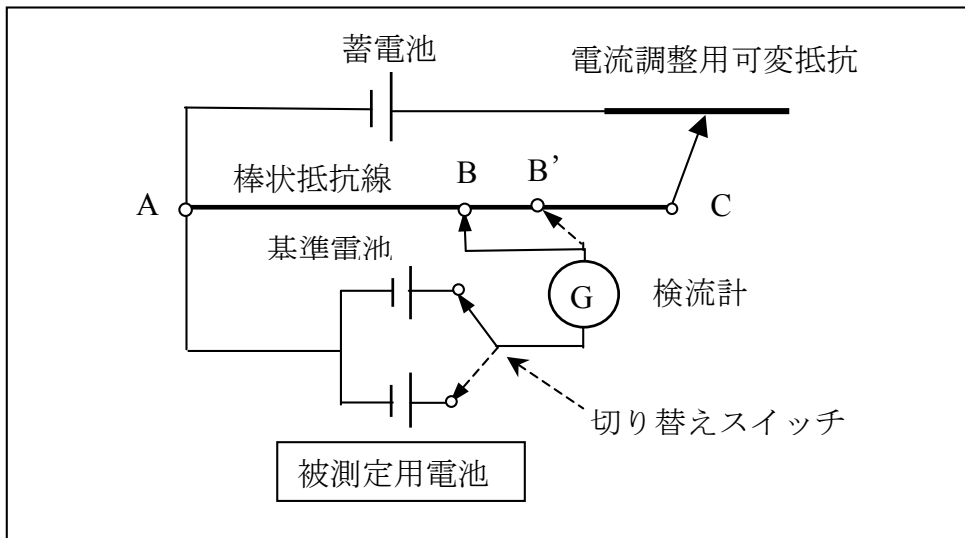


図 9-3. 電池の起電力を測定する方法

次に、スイッチのみを起電力未知の電池に切り替える。その状態で、検流計の針が触れない位置 B' を決める。未知起電力は AB' 間の電位差と釣り合っている。棒状抵抗線の長さは抵抗値に比例するので、

$$\text{未知起電力} = (\text{基準電池の起電力}) \times (\text{AB' の長さ} / \text{AB の長さ})$$

として未知の起電力を決定できる。電位の釣り合い位置を決める際には、極少

量の電流が検流計を流れるが、釣り合った後には電流は流れてない．このようにして、未知起電力の値を、事実上電流を流すことなく、準静的な釣り合いを維持した状態で測定できる．