

前回、「電極電位」を、何らかの参照電極に対して、必要な場合には塩橋を介して、もう片方の電極が持つ電池電圧として定義した。この定義には、電極 | 溶液界面を横切る電位差がいくらであるか、その電極 | 溶液界面近傍での空間的分布がどうであるか、などは出てこない。電池を利用する際、たとえば、ダニエル電池の端子間電圧 1.1 V が、どここの界面にどれだけ存在するかを知らなくても、豆電球を灯すことはできる。いくらがんばって構造設計を改良しても、その端子間電圧を 2 V にはできないことは、標準電極電位の一覧表を見ればわかる。しかし、電位差がどこにどれだけあるかということは、Nernst 以来¹、興味を持たれてきた。また、電極構造や電極反応の研究が進むに従って、界面電位差の大きさやその位置変化の具合を知る必要が出てきた。電極電位を電位差の在処を考える立場からは、前回にも触れたように、電極と溶液との間の電位差を電極電位と定義している。これら二つの電極電位の定義の差は、細かいことのように見えるし、「流派の違い」と見えるかもしれないが、その差は電気化学の本質に関わることなので、少し詳しく考えておくことにしよう。

1. 電気化学ポテンシャルと物理的電位差

電池は、性質の異なるいくつかの相を接続して構成される。その両端は電子伝導体であり、それらの間には少なくとも一つのイオン伝導体が介在する。それら異なる相間の界面には、それを横切る電位差が必ず存在する。異なる相間の電位差を一般に相界面電位差 (phase-boundary potential) という。電池の中にある各界面での電位差を足し合わせると電池の端子間電圧になるはずである。相界面電位差を定量的に扱う際に重要な概念は、イオンあるいは電子の化学ポテンシャルである。その大きさには静電相互作用エネルギー (⇒注1) が大きく寄与するので、とくに、電気化学ポテンシャルと呼ばれる。

1.1 電気化学ポテンシャル

まとまった大きさを持った (⇒注2) 均質な物体、たとえば 1 mol dm^{-3} の塩化ナトリウム水溶液 10 mL とか、直径 1 mm、長さ 5 cm の白金線を考える。この系の構成要素である物質 i の化学ポテンシャル μ_i とは、この系に少量の i を加え (あるいは、それから取り去つ) た際の、系の Gibbs エネルギー G の変化量として定義される。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} \quad (1)$$

ここで、 N_i は物質 i の数である。右辺の右側括弧の下付の添え字は、この偏微分が温度 T 、圧力 p 、 i 以外の構成要素の数を一定に保って行われることを意味する。

温度、圧力が一定の時、 i の化学ポテンシャルは、 i の数密度に依存するので、それをあらわに書くと、

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i + RT \ln c_i \quad (2)$$

と書くことができる。 μ_i^0 は標準化学ポテンシャル、 R は気体定数、 T は絶対温度、 a_i は i の活量、 γ_i は i の活量係数、 c_i は i の濃度 (⇒注3) である。

物質 i が電荷を帯びている、つまり電子やイオンである場合も同様に書くことはできる。

たとえば、NaCl 水溶液の場合だと、 Na^+ の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln \gamma_{\text{Na}^+} + RT \ln c_{\text{Na}^+} \quad (3)$$

また、 Cl^- についても

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln \gamma_{\text{Cl}^-} + RT \ln c_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

μ_{Na^+} や μ_{Cl^-} の大きさは、その化学種が存在する相が持つ電位に大きく影響される。それを明示的に

$$\tilde{\mu}_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} + z_{\text{Na}^+} F \phi \quad (5)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} + z_{\text{Cl}^-} F \phi \quad (6)$$

と書き、電気化学ポテンシャルと呼ぶのが良いと提案したのは、Guggenheim である²。(5) 式の右辺で、 $\mu_{\text{Na}^+}^0$ は、(3) 式右辺の $\mu_{\text{Na}^+}^0$ のうち、静電相互作用にかかわる部分を差し引いたもの、つまり化学的な相互作用にかかわるエネルギーである。右辺の第3項は、 Na^+ が存在する相が一般的な媒質であると考え、その媒質中の電位が ϕ である点において、電荷 $z_{\text{Na}^+} e$ を持つ点電荷が持つポテンシャルエネルギーを表している。 z_{Na^+} は Na^+ の価数、 e は電気素量である。左辺の μ の上に「 $\sim$ 」を付けたのは、イオンの化学ポテンシャルであること、それへの静電的寄与を分かち書きして考えていることに注意を促すためである。 ϕ は、この水溶液の電位で、より正確にはこの水溶液の内部電位 (inner potential) である。これについては、次節で定義する。(6) 式についても同様である。

ここで注意すべきは、(5) 式、(6) 式右辺の化学ポテンシャルの化学的な項と静電的な項とへの分割は便宜的なものだということである。化学的エネルギー相互作用といってもその中身はつまるところ電気的な相互作用であ

(注1) ある均一媒体中である電位をもつ点に置かれた点電荷が持つエネルギー。

(注2) 熱力学が適用できる程度の大きさ。アボガドロ定数ぐらゐの数の粒子が集まった物体を考えればよい。

(注3) 濃度尺度は、いろいろ。それによって活量係数と標準化学ポテンシャルの値が変わる。

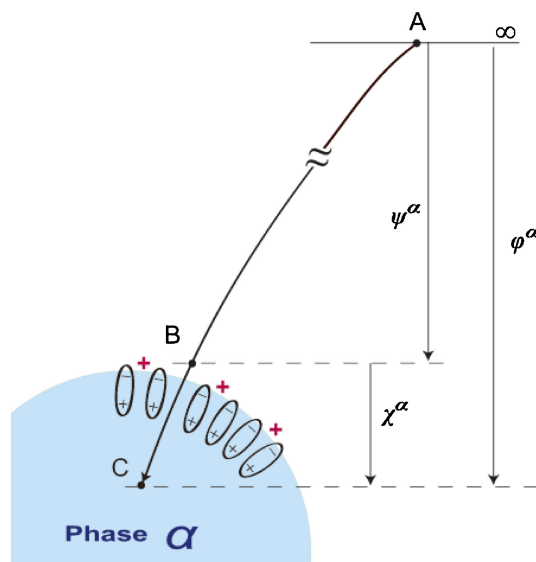


Figure 1. (Color online) 内部電位，外部電位，表面電位の定義。

る以上，これらをあいまいさなく分割することはできない（⇒注4）。

1.2 電気化学ポテンシャルの有用性

イオン種や電子の化学ポテンシャルを熱力学的に測定することはできない。たとえば，NaCl水溶液の場合，この溶液に，Na⁺だけを加えたりと取り去ったりすることはできない。Na⁺だけを加えるのは技術的に困難であるし，できたとしても溶液がたちまち正に帯電して，系のエネルギー状態が測定操作によって大きく変化して*G*の変化の測定どころではなくなるからである。しかし，測定できなくても(5)，(6)式のようにイオン種の化学ポテンシャルを電気化学ポテンシャルとして表すことは，界面を扱う上で有用である。それを見るために，相界面に存在する電位差をもう少し詳しく見ておこう。

1.3 内部電位，外部電位，表面電位

(1) 式の化学ポテンシャルの定義を荷電粒子*i*について形式的に適用してみる。*i*の電気化学ポテンシャルは，*i*を真空中の無限遠（Fig. 1の点A）から物体α内部まで運び込むのに要するエネルギーと考えることができる（⇒注5）。この仕事は，電気化学ポテンシャルの考え方からすると，二つの寄与からなると考えることができる。

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha,0} = \mu_{i,\text{chem}}^{\alpha,0} + z_i F \phi^{\alpha} \quad (7)$$

ここで $\mu_{i,\text{chem}}^{\alpha,0}$ は*i*をα中に持ち込む仕事のうち，静電的な

寄与以外の部分（化学的成分）である。 z_i は，イオンの価数（⇒注6）， F はファラデー定数である（⇒注7）。 ϕ^{α} は，α内部の点（Fig. 1の点C）における電位で，これを相の内部電位と言う（⇒注8）。この ϕ^{α} は，真空中無限遠を基準として測った値である。

内部電位は，外部電位 ψ と表面電位 χ の二つの成分に分けることができる^{3,4}。

$$\phi^{\alpha} = \psi^{\alpha} + \chi^{\alpha} \quad (8)$$

相αが正味の過剰電荷（⇒注9）を帯びているときは，αの外側に電場ができる。それに対する仕事に対応するのが外部電位である。これは，真空中無限遠から物体表面まで帯電粒子を運ぶ際の仕事に対応する電位で，同じ相の2点間の電位差であるから，測定可能である。表面電位は，物体表面に存在する双極子層（Fig. 1参照）が作る電位差である。Figure 1に示すように，物体の外側から物体側を見た電位差である。この電位差は相界面に存在するので，前回の冒頭に述べたように，定理1により熱力学的に測定できない量である。

(7)式と(8)式より，

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha,0} = \mu_{i,\text{chem}}^{\alpha,0} + z_i F \chi^{\alpha} + z_i F \psi^{\alpha} \quad (9)$$

右辺の最後の項は上述のように測定可能であるのに対し，最初の二つの項は，直接測定できない。

この二つ項をまとめて，実ポテンシャル (real potential) という新しい量 α_i^{α} を次のように定義する。

$$\alpha_i^{\alpha} = \mu_{i,\text{chem}}^{\alpha,0} + z_i F \chi^{\alpha} \quad (10)$$

α_i^{α} は，相αが正味で帯電していないときに，*i*を真空中無限遠から相αの内部に持ち込むのに要する仕事である。*i*が電子で相αが金属の場合，金属の仕事関数 ϕ ，つまり金属のフェルミ準位から電子を引き抜いて金属表面のすぐ外側に置く（⇒注10）のに要する仕事の符号を変えたものに等しい。 $z_e = -1$ なので

$$\Phi = -\alpha_e^{\alpha} = -(\mu_{e,\text{chem}}^{\alpha,0} - F \chi^{\alpha}) \quad (11)$$

ϕ は，熱電子放出などの手法で測定できる。この値は，(11)式からわかるように金属のフェルミエネルギーと表面電位で決まる。いくつかの金属（多結晶）の ϕ の実測値を，Table 1に示す（⇒注11）。また，直接測定できない量である，電子の化学ポテンシャルの化学的成分（ $\mu_{e,\text{chem}}^{\alpha,0}$ ），表面電位（ χ^M ），フェルミエネルギー（ ϵ_F ），金属バルク相における電子のポテンシャルエネルギー（ V_c ）の各計算値も示す。

表面電位は，Table 1からもわかるように，金属の電子密度が高いほど大きくなり，数V程度になる。また，結晶面に依存する。

(注4) たとえば，静電相互作用エネルギーを点電荷と電位の積とするのは，一つの近似に過ぎない。

(注5) ここでは，標準化学ポテンシャルを考えている。

(注6) *i*が帯びる電気量を電気素量で除した値。

(注7) エネルギーは*i*の物質1モル当たりで，表してある。

(注8) 表面近傍（金属では数オングストローム以内，電解質溶液では1 nm以内程度）を除く物体内部では，場所によらず一様であると巨視的には考える。

(注9) Figure 1では，+記号で表している。実際には物体外側ではなく，物体表面に局在する。

(注10) すぐ外側とは，その点からさらに真空中無限遠まで運ぶためには，外部電位差に対して仕事をしなければならないが，それを考慮していない値である，ということを意味する。金属表面から1 μm程度⁴。

(注11) Table 1とFig. 2の諸物理量では，相と標準状態を示す記号上付き記号は煩雑であるので省いた。

Table 1. 多結晶金属の仕事関数(Φ)の実験値と電子の化学ポテンシャルの化学的成分($\mu_{e,chem}$), 真空側から金属に向かって測った表面電位(χ^M), フェルミエネルギー(ϵ_F), 金属バルク相における電子のポテンシャルエネルギー(V_e)の各計算値である⁵. 1 eV/粒子のエネルギーは, 1 mol 当たり 96.485 kJ に相当する.

金属	Φ (eV)	$-\mu_{e,chem}$ (eV)	χ^M (V)	ϵ_F (eV)	$-V_e$ (eV)
Li	3.10	1.80 ± 0.3	1.45 ± 0.2	4.72	7.8
Na	2.70	2.06 ± 0.1	0.75 ± 0.1	3.23	5.9
K	2.30	2.10 ± 0.1	0.30 ± 0.05	2.12	4.4
Rb	2.20	2.09 ± 0.1	0.26 ± 0.05	1.85	4.0
Cs	1.90	1.97 ± 0.2	0.10 ± 0.1	1.58	3.5
Zn	4.30	1.7 ± 0.4	2.2	9.39	13.7
Cd	4.12	2.2 ± 0.3	1.7	7.46	11.6
In	4.08	2.0 ± 0.3	1.5	8.60	12.7

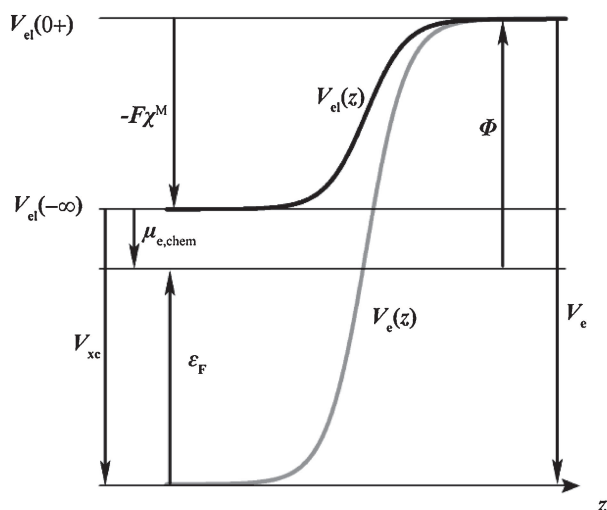


Figure 2. 金属 (jellium モデル) 表面近傍における静電ポテンシャル ($V_{el}(0+) - V_{el}(-\infty) = -F\chi^M$), 金属の表面電位 (χ^M), 仕事関数 (Φ), 電子の化学ポテンシャルの化学部分 ($\mu_{e,chem}$), 電子のポテンシャルエネルギー (V_e , 電子の交換・相関エネルギー (V_{xc})), フェルミ準位 (ϵ_F) の関係.

Figure 2 に, 金属表面近傍における静電ポテンシャル ($V_{el}(0+) - V_{el}(-\infty) - F\chi^M$), 金属の表面電位 (χ^M), 仕事関数 (Φ), 電子の化学ポテンシャルの化学部分 ($\mu_{e,chem}$), 電子のポテンシャルエネルギー (V_e , 電子の交換・相関エネルギー (V_{xc})), フェルミ準位 (ϵ_F) の関係の, jellium モデル (⇒ 注 12) による説明を示す. 金属が過剰電荷を持たない場合を考えているので, 電子の化学ポテンシャルへの静電ポテンシャルの寄与としては, 表面電位の項だけを考えている. $V_{el}(0+)$ の “0+” $V_{el}(-\infty)$ の $-\infty$ は, それぞれ, 金属表面のすぐ外側と, 金属表面の双極子層より幾分, 内側を意味する.

1.4 ガルバニ電位差と相界面電位差

二つの異なる相 α , β が接触する場合を考える. 一般的

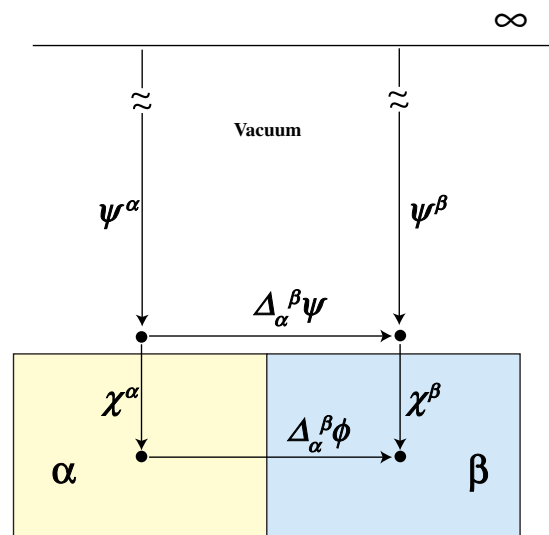


Figure 3. (Color online) α と β 接触平衡にある 2 相系の電位関係.

に, 二つの相が接するときの電位の関係を, まとめて Fig. 3 に示す.

内部電位の差

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha} \quad (12)$$

は, ガルバニ電位差 (Galvani potential difference) と呼ばれる.

両相に共通に存在する何らかの化学種があれば, この 2 相系の定温定圧における平衡条件は,

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (13)$$

ここで i は共通化学種である. i がイオンや電子など帯電化学種であれば,

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \tilde{\mu}_i^{\beta} \quad (14)$$

これより, ガルバニ電位差は, 共通化学種が電子であれば,

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \frac{1}{F}(\mu_{e,chem}^{\beta,0} - \mu_{e,chem}^{\alpha,0}) \quad (15)$$

価数が z_i のイオンであれば,

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = -\frac{1}{z_i F}(\mu_{i,chem}^{\beta,0} - \mu_{i,chem}^{\alpha,0}) - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \quad (16)$$

で「化学的な」項と結びついている. ここで, 共通帯電種がイオンの分配の場合 ((16) 式) では, イオンの濃度も変化できるので, その活量 a_i を考慮した. イオンが共通である場合は, 平衡を分配平衡 (distribution equilibrium) と言い, 内部電位を分配電位差 (distribution potential difference) という.

相界面電位差は, 異なる組成を持つ 2 相間の電位差であるので, 前回の冒頭に述べた定理 1 により, 熱力学的厳密さでは測定できない. そもそも, 定理 1 の根拠は,

(注 12) 金属は一様な正電荷のジェリウムと, その場を受ける自由電子からなるというモデル.

電気化学ポテンシャルの静電的な部分と化学的な部分をあいまいさなく分けることができない、ということにある。もし、これらをあいまいさなく分割できるなら、接触平衡にある異なる二相の、 $\mu_{\text{e,chem}}^{\alpha,0}$ と $\mu_{\text{e,chem}}^{\beta,0}$ をそれぞれ評価することによって、(15) 式より、2 相間の内部電位差を測定できることになる。

これに対して、同じ相の中の異なる 2 点間の電位差は、測定可能である。同じ相（同じ化学組成）であれば、電気化学ポテンシャルの差のうち、化学的な寄与の部分は両方の点で同じであるので、その値を知らなくても、電気化学ポテンシャルの差をとると、異なる 2 点間の電位差がわかる。電池の場合、両端の化学組成をたとえば銅など、同じものにすることにより、正確に電位差を測定することができる。

1.5 接触電位差あるいはボルタ電位差

二種類の金属 A と B を接触させると、両金属相での電子の化学ポテンシャルの違いがあれば、それが等しくなるように、電子が両相間に再分布する。その結果、上述のように両相間にガルバニ電位差が生じる。この時、両金属相にはガルバニ電位差に対応する電荷分離が発生している。その過剰電荷は、各金属相の外部電位、それぞれ、 ψ^A , ψ^B をもたらす (Fig. 3 参照)。これら外部電位の大きさは、双方の金属では当然異なる。これら外部電位の差、

$$\Delta_A^B \psi = \psi^B - \psi^A \quad (17)$$

を接触電位差 (contact potential) という。また、ボルタ電位差 (Volta potential difference) とも呼ばれる。Figure 3 からわかるように、 $\Delta_A^B \phi$ と $\Delta_A^B \psi$ の間には、

$$\Delta_A^B \phi = \Delta_A^B \psi + \chi^B - \chi^A \quad (18)$$

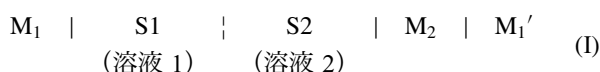
の関係がある。

$\Delta_A^B \psi$ は、二つの相が接触して発生する電位差ではあるが、接触している界面を横切るガルバニ電位差とは違うこと、また、接触平衡が成立している時は、真空無限遠を基準とする電子の化学ポテンシャルが両相で等しくなるので、フェルミ準位が両相で等しくはならないことに注意しよう。

外部電位は測定できるから、その差 $\Delta_A^B \psi$ も測定できる^{4,6,7}。金属同士の接触だけでなく、金属と電解質溶液、二つの異なる電解質溶液、金属と半導体などの接触させた 2 相系についても、ボルタ電位差を測定することができる。金属と電解質溶液間のボルタ電位差測定は、後述する絶対電極電位の推定に重要である。

2. 物理的電位差としての電極電位

もっとも簡単な電池はたとえば



のように書ける。右端に M_1' を付け加えたのは、端子間電圧が同種の金属間の内部電位差 $E = \phi^{\text{M}_1'} - \phi^{\text{M}_1}$ として測定できるようにするためである。

左の端子 (M_1) に対して測った右の端子 (M_1') の持つ電池電圧 E を、各界面を横切る内部電位差の和として書くと、

$$E = \phi^{\text{M}_1'} - \phi^{\text{M}_1} = (\phi^{\text{M}_1'} - \phi^{\text{M}_2}) + (\phi^{\text{M}_2} - \phi^{\text{S}_2}) + (\phi^{\text{S}_2} - \phi^{\text{S}_1}) + (\phi^{\text{S}_1} - \phi^{\text{M}_1}) \quad (19)$$

このうち、 $\phi^{\text{M}_2} - \phi^{\text{S}_2}$ と $\phi^{\text{S}_1} - \phi^{\text{M}_1}$ が、それぞれ $\text{M}_2 | \text{S}_2$ 側と $\text{M}_1 | \text{S}_1$ 側の電極の物理的電位差である。しかし、 E には、それだけでなく、液間電位差 $\phi^{\text{S}_2} - \phi^{\text{S}_1}$ と、 M_1 , M_2 間の内部電位差 $\phi^{\text{M}_1'} - \phi^{\text{M}_2}$ が寄与している。 E は、(19) 式からわかるように、電池を構成する二つの電極電位の差ではない。液間電位差を塩橋を使って限りなく小さくできたとしても、 M_1' , M_2 間の内部電位差 $\phi^{\text{M}_1'} - \phi^{\text{M}_2}$ は、どちらの電極にも帰属できない電位差として残る。

逆に言うと、測定される E を二つの電極の物理的電位差に一義的に振り分けることはできない。つまり

$$E \neq E(\text{right}) - E(\text{left}) \quad (20)$$

したがって、電極の物理的電位差として定義された電極電位は、実験的に測定出来ず、また、前回に述べた電位の在処を問わない電極電位の定義 (⇒ 注 13)、および標準電極電位の定義とは「反りが合わない」、1:1 の相互変換ができない概念である。

2.1 電極電位の外部からの制御

では、物理的電位差としての電極電位の定義は、役立たずなのかと言うと、そうではないことを示そう。

電極には 2 種類ある。界面を横切る電荷移動反応がまったく生じない電極を理想分極性電極 (ideally polarized electrode) という (⇒ 注 14)。一方、速やかに電子移動が生じる電極は、理想非分極性電極 (ideally non-polarized electrode) という。

片方が理想分極性電極、もう片方が理想非分極性電極からなる電池を作る。上の電池 (I) において、左側は、



の半電池反応が速やかに生じる非分極性、右側の $\text{M}_2 | \text{S}_2$ 界面が理想分極性である場合を考える。

この電池に外部から電圧を加えても、電流は流れない (⇒ 注 15)。この時、非分極性電極の電位は (21) 式の半電池反応で決まるので、ある参照電極を基準とした加えた電位差の変化は、すべて、右側の $\text{M}_2 | \text{S}_2$ 界面に加わる。つまり、良い近似として

$$\Delta E = \Delta (\phi^{\text{M}_2} - \phi^{\text{S}_2}) \quad (22)$$

と考えることができる。この特別な構成の電池では、 $\phi^{\text{M}_2} - \phi^{\text{S}_2}$ は測定できないが、その変化を、外部から制御できるのである。

(注 13) 操作的、巨視的、熱力学的な定義。

(注 14) ここでいう分極とは、電極 | 溶液界面の電位差が変化しても界面を横切る電子移動が生じない状態を意味する。

(注 15) 電気二重層を充電するための充電電流は、考慮しない。

電極が非分極性なら、外部から電極 | 溶液界面の電位差を制御できないのにたいして、分極性の電極ではそれが可能であるので、片方が分極性の電極からなる電池では、熱力学的な自由度が一つ多い。

理想分極性電極は、実際には存在しないが、電極と電解質溶液を選ぶと、ある加電圧範囲では、分極性電極として働く。この電圧の範囲を、分極電位窓という。水銀 | 電解質水溶液は、その古典的な代表で、2V 程度の分極電位窓がある。十分に精製したイオン液体と金属界面では、4V 程度になる。分極電位窓内では、金属 | イオン伝導体界面の電位差を制御できる自由度を持つので、これを利用した電極反応の研究が進展してきた。理想分極性電極の研究においても、もちろん、外部から加えた電圧は、参照電極に対する電位差として分極性電極にかかっているのではあるが、片方の電極における電極過程を問題とするので、金属 | 溶液間の内部電位差として電極電位を定義しておくのが便利である (⇒注 16)。

3. 単極電位と絶対電極電位

酸化還元対を別々に用意することはできる。それを混ぜた時の ΔG を、混ぜる前から知ることでもある。しかし、電池にすると、電池の端子間電圧を、それぞれの電極の単極電位の差として、表すことができない。これは、理不尽のように思える。

3.1 電池の端子間電圧の単極電位への分割

(19) 式で見たように、電池電圧を単純に二つの電極 | 溶液界面電位差の差とすることはできない。しかし、その原因である $\phi^{M1'} - \phi^{M2}$ は、電子の化学ポテンシャルと、次の関係にある。

$$\phi^{M1'} - \phi^{M2} = \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M1,0} - \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M2,0} \quad (23)$$

ここで、 $\mu_{e,chem}^{M1',0} = \mu_{e,chem}^{M1,0}$ の関係を使った。すると、(19) 式は次のように書き換えられる。

$$E = \left[\phi^{M2} - \phi^{S2} - \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M2,0} \right] - \left[\phi^{M1} - \phi^{S1} - \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M1,0} \right] \quad (24)$$

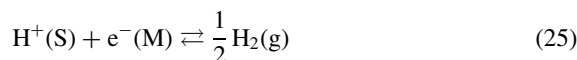
右辺の第 1 項は、M2 | S2 電極に関する量だけ、第 2 項は、M1 | S1 電極に関する量だけである。このように、液間電位差を無視すれば、電池の端子間電圧は、右と左の電極にそれぞれ固有な二つの物理量の差として、書くことができる。しかし、これら二つの量は、電極 | 溶液界面の物理的電位差ではないし、測定できる量でもない。そこで、工夫して、これを測定可能な量に関連づける。

3.2 単極電位における化学平衡

一組の酸化還元対を含む溶液に電極を挿入すると、この電極は電位を持つだろうか。何らかの参照電極を使って測ろうとすると、電池を作ってしまうので、単極の電

極電位を測るわけには行かない。しかし、次のようにすると、この単一電極の電極電位を半電池反応と関連づけることができる。

たとえば HCl 水溶液に水素ガスを吹き込み、その中に白金線を浸す。この電極系の半電池反応



が平衡状態にあると考える。(S) は H^+ が水溶液相に、(g) は、水素ガスが気体で (大気と平衡に) あること、(M) は e^- が Pt 相中にあることを示す。この半電池反応の平衡条件は、

$$\tilde{\mu}_{H^+}^S + \tilde{\mu}_{e^-}^M = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^g \quad (26)$$

これより、

$$\phi^M - \phi^S = \frac{1}{F} \left(\mu_{H^+,chem}^{S,0} + \mu_{e,chem}^{M,0} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^g \right) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^S \quad (27)$$

と書くことができる。(24) 式の右辺の第一項は、この場合、

$$\phi^M - \phi^S - \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M,0} = \frac{1}{F} \left(\mu_{H^+,chem}^{S,0} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^g \right) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^S \quad (28)$$

この電極系が標準状態であれば、

$$\phi^M - \phi^S - \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M,0} = \frac{1}{F} \left(\mu_{H^+}^{S,0} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^{g,0} \right) \quad (29)$$

左辺の $\mu_{H_2}^{g,0}$ には、熱力学データの文献値がある。 $\mu_{H^+}^{S,0}$ は、溶液 S における H^+ の標準化学ポテンシャルである。その基準を真空中無限遠に取れば、それをエネルギーの基準とする単極電位、つまり標準水素電極の絶対電極電位を定義することができる。しかし、 $\mu_{H^+}^{S,0}$ を直接測ることはできない (⇒注 17)。

3.3 標準水素電極の絶対電極電位

$\mu_{H^+}^{S,0}$ は直接測定できないが、その実ポテンシャル、 $\alpha_{H^+}^{S,0} = \mu_{H^+}^{S,0} + F\chi^S$ は測定可能である^{8,9}。そこで、

$${}_K E(\text{abs}) = \phi^M - \phi^S - \frac{1}{F} \mu_{e,chem}^{M,0} + \chi^S \quad (30)$$

と χ^S を加えたものを絶対電極電位 ${}_K E(\text{abs})$ と定義する¹⁰。(30) 式による絶対電極電位は、最初の提案者の名前から Kanevsky の絶対電極電位と呼ばれる¹⁰。

水素電極の場合、

$${}_K E(\text{abs})_{\text{SHE}} = \frac{1}{F} \mu_{H^+,chem}^{S,0} + \chi^S - \frac{1}{2F} \mu_{H_2}^{g,0} = \frac{1}{F} \alpha_{H^+}^{S,0} - \frac{1}{2F} \mu_{H_2}^{g,0} \quad (31)$$

現在、もっとも確からしい測定値は、 $\alpha_{H^+}^{S,0}$ の値は、 $-1091 \text{ kJ mol}^{-1}$ である¹¹。これと、 $(1/2)\mu_{H_2}^{g,0} = -1517 \text{ kJ mol}^{-1}$ から、

(注 16) 理想分極性電極と参照電極からなる電池系では、Harned 電池と同じように、見かけ上、液絡がない電池を組むことができる場合がある。

(注 17) 最近、質量分析を用いた水クラスター中の H^+ の水和エンタルピーと水和 Gibbs エネルギーが測定されている。

$${}_KE^0(\text{abs})_{\text{SHE}} = 4.42 \text{ V} \quad (32)$$

である。これは、Trasattiが推奨した¹² 4.44 Vに近い。その他の半電池反応に対応する絶対電極電位の値は、標準電極電位に4.42 Vを加えればよい。

単極電位として、(30)式以外に、いくつか別の定義も可能である^{10,13,14}が、ここでは省略する。

3.4 まとめ

電池の端子間電圧をそれぞれの電極で進行する互いに独立な半電池反応の平衡に関する物理量の差として書くことは、(24)式に示されるように、可能である。しかし、測定はもとより、良い精度で推定可能な量ではない。

Kanevskyの単極電位の定義((30)式)を用いると、真空中無限遠をエネルギーの基準として、電極の単極電位を絶対電極電位として得ることができる。しかし、電池の両側の溶液では、溶媒が同じであっても溶液組成が異なると χ^s が異なるので、電池の端子間電圧は、それぞれの電池反応についての ${}_KE(\text{abs})$ の差とはならない。もちろん、この電位は、参照電極に対して測った電極電位ではないし、金属|溶液間の相間電位差でもない。また、電池に不可欠の要素としての「“unstoppable”な不可逆過程」¹³が進行する液絡の存在を度外視しての話である。

文 献

1. W. Nernst, *Z. Phys. Chem.*, **8**, 129 (1889).
2. E. A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.*, **33**, 842 (1929).
3. E. Lange and K. P. Miščenko, *Z. Phys. Chem.*, **149**, 1 (1930).
4. R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry* (Eds. J. O. Bockris and B. E. Conway), Butterworths, London, Vol. 1, p. 103 (1954).
5. S. Trasatti, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Eds. J. O. Bockris, B. E. Conway, and E. Yeager), Plenum Press, New York, Vol. 1, p. 45 (1980).
6. 玉虫伶太, 電気化学, 東京化学同人, 東京 (1967).
7. W. R. Fawcett, *Liquids, Solutions, and Interfaces*, Oxford Univ. Press, Oxford, Chap. 8 (2004).
8. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1573 (1956).
9. J. R. Farrell and P. McTigue, *J. Electroanal. Chem.*, **139**, 37 (1982).
10. R. Parsons, *Standard Potentials in Aqueous Solution* (Eds. A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan), Marcel Dekker, New York, p. 13 (1985).
11. W. R. Fawcett, *Langmuir*, **24**, 9868 (2008).
12. S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 955 (1986).
13. H. Reiss, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 247C (1988).
14. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **35**, 269 (1990).



垣内 隆 (京都大学名誉教授)

1948年生。所属：pH計測科学ラボラトリー。
専門分野：電気分析化学・界面化学。連絡
先：〒567-0891 茨木市水尾3丁目16-303 pH計
測科学ラボラトリー。E-mail: kakiuchi.takashi.
55e@st.kyoto-u.ac.jp